

EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA EN LA PARROQUIA SAN PABLO DEL LAGO, CANTÓN OTAVALO, PROVINCIA DE IMBABURA UTILIZANDO UN CROMATÓGRAFO DE INTERCAMBIO IÓNICO CON SUPRESIÓN QUÍMICA, PREVIAMENTE VALIDADO EL MÉTODO APHA 4110

TOCTO ARROBA ADRIANA MONSERRATH

RESUMEN

El agua constituye el mineral más abundante del suelo y subsuelo terrestre. Solo una mínima parte de esa agua es potable. Para ser potable debe estar libre de sustancias o cuerpos extraños de origen químico, biológico, orgánico, inorgánico o radiactivo en cantidades tales que la hacen peligrosa para la salud. Con respecto a la calidad de las aguas en el Ecuador la contaminación del agua superficial proviene de fuentes domésticas. Varios ríos y lagos cercanos a las áreas urbanas tienen altos niveles de nitrógeno y fósforo. En la parroquia de San Pablo de Lago, el agua que se consume es insegura debido a la falta de potabilización; un gran número de adultos y niños asisten con problemas diarreicos agudos y de micosis cutánea, siendo. El propósito de esta investigación fue evaluar la calidad del agua de consumo de los habitantes de la parroquia San Pablo en pro de prevenir enfermedades así como evaluar el comportamiento de la calidad del agua del Lago San Pablo en un día específico. Se analizaron parámetros físicos y químicos además de la validación previa del método APHA 4110 en un cromatógrafo de intercambio iónico que permitió determinar la concentración de aniones en el agua de lago y de consumo obtenida en el muestreo. Los resultados revelaron que el agua no es apta para el consumo humano por la elevada concentración de fluoruros, por otra parte el agua de lago tiene un déficit de oxígeno disuelto factor negativo para el ecosistema acuático.

El método se validó con éxito, con un coeficiente de correlación de 0,999, un coeficiente de variación ≤ 3 ; siendo el método confiable en un 97%.

Palabras clave: Cromatógrafo de intercambio iónico, calidad del agua, aniones, oxígeno disuelto, alcalinidad.

ABSTRACT

Water is the most abundant mineral in the Earth's surface and subsurface. Only a fraction of that water is drinkable. To be safe must be free of foreign substances or chemical, biological, organic, inorganic or radioactive in such quantities that make it dangerous to health. With regard to the quality of water in Ecuador surface water pollution comes from domestic sources. Several rivers and lakes near urban areas have high levels of nitrogen and phosphorus. In the parish of San Pablo Lake, the water consumed is unsafe due to the lack of purification, a large number of adults and children attending acute diarrheal problems and mycosis being. The purpose of this research was to evaluate the quality of drinking water in the inhabitants of the parish of St. Paul in favor of preventing disease and to evaluate the behavior of the water quality of Lake San Pablo on a specific day. Analyzed physical and chemical parameters in addition to the prior validation 4110 APHA method in ion exchange chromatograph which allowed determining the concentration of anions in the lake water consumption in the sample obtained. The results revealed that the water is unfit for human consumption by the high concentration of fluoride, moreover lake water has a dissolved oxygen deficit negative factor for the aquatic ecosystem. The method was validated successfully, with a correlation coefficient of 0.999, a coefficient of variation ≤ 3 ; reliable method being 97%.

Keywords: ion exchange chromatograph, water quality, anions, dissolved oxygen, alkalinity.

INTRODUCCIÓN

1.1. Formulación del problema

El agua constituye el mineral más abundante del suelo y subsuelo terrestre. Lamentablemente solo una mínima parte de esa agua es potable, es decir, apta para la alimentación y para el uso doméstico. Para ser potable, este tipo de agua debe estar libre de sustancias o cuerpos extraños de origen químico, biológico, orgánico, inorgánico o radiactivo en cantidades tales que la hacen peligrosa para la salud (Borchardt et al., 1971).

La mayor parte de las sustancias químicas presentes en el agua de consumo son potencialmente peligrosas para la salud después de una exposición prolongada, a su vez varios de los elementos inorgánicos presentes en el agua para los que se han recomendado valores de referencia se consideran esenciales en la nutrición humana (Borchardt et al., 1971).

Con respecto a la calidad de las aguas en el Ecuador se conoce que la contaminación del agua superficial que proviene de fuentes domésticas ocurre alrededor de todo el país, especialmente cerca de las áreas altamente pobladas. Casi todos los ríos del país y varios lagos cercanos a las áreas urbanas tienen altos niveles de demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5), nitrógeno y fósforo. También agua de salobre a salina es encontrada en lagunas costeras y en los deltas de los ríos. La contaminación del agua está eliminando muchos recursos de aguas potenciales y existentes. La mayoría de la contaminación proviene de desperdicios

domésticos, químicos agrícolas (especialmente a lo largo de la costa) y la producción de petróleo en la cuenca del Amazonas (Paredes, 2011).

En la parroquia de San Pablo de Lago, el agua que se consume es insegura debido a la falta de potabilización, el agua es tratada con el desinfectante principal que es el cloro pero este tratamiento no es el adecuado porque lo realizan personas que desconocen su forma de uso es decir las cantidades adecuadas para mantener en un buen estado el agua, ya que en algunas ocasiones el agua llega a los hogares de color blanquecina y con un fuerte olor a cloro, en otras ocasiones llega con residuos orgánicos e inorgánicos (plantas, algas, animales muertos, palos pequeños y tierra); de acuerdo a un análisis realizado dentro del Centro de Salud de la Parroquia refieren que 6 de cada 10 niños asisten con problemas diarreicos agudos y problemas de micosis cutánea, de la misma manera en un número elevado con los mismos problemas los adultos siendo la principal causa el uso y consumo de agua no potabilizada (Martínez, 2009).

Los animales acuáticos están, en general, mejor adaptados a niveles relativamente bajos de nitrógeno inorgánico. Por este motivo, concentraciones anormalmente elevadas de NO_2^- y NO_3^- pueden mermar la habilidad de esos animales para sobrevivir, crecer y reproducirse, resultando en toxicidad directa de tales compuestos nitrogenados (Camargo y Alonso, 2006).

Tanto el ión nitrito como el ácido nitroso son bastante tóxicos. Sin embargo, debido a que en los ecosistemas acuáticos la concentración de NO_2^- suele ser mucho mayor que la concentración de HNO_2 , los iones nitrito son considerados los principales responsables de la toxicidad para los animales. La acción tóxica de NO_2^- es debida fundamentalmente a la

conversión de los pigmentos respiratorios (hemoglobina, hemocianina) en formas que son incapaces de transportar y liberar oxígeno (meta hemoglobina, meta-hemocianina), lo cual puede causar asfixia y en último término la muerte (Camargo y Alonso, 2006).

La ingestión de nitritos y nitratos a través del agua de bebida puede inducir directamente efectos adversos sobre la salud humana. Los niños pequeños, sobre todo los menores de cuatro meses, son más susceptibles de sufrir metahemoglobinemia, manifestando los síntomas típicos de cianosis, taquicardia, convulsiones, asfixia, y en último término la muerte (Fewtrell, 2004). En el caso de las nitrosaminas, su formación se ve favorecida por el ambiente ácido (pH bajo) del estómago y la interacción de aminas secundarias con los iones nitrito (Manahan, 1992). Algunas evidencias científicas sugieren además que la ingestión prolongada de nitratos y nitritos podría contribuir al desarrollo de linfomas y cánceres, enfermedades coronarias, infecciones del tracto respiratorio, y malformaciones en los recién nacidos (Camargo y Alonso, 2006).

Con respecto a la Legislación Ambiental, Tabla del INEN Agua Potable, en nuestro país existe la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes aplicada al Recurso Agua, contenida en el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria Libro VI anexo I, Tabla I (TULAS, 2002) en el Ecuador. La referida norma técnica ambiental es dictada bajo el amparo de la Ley de Gestión Ambiental (1999) y del Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental y se somete a las disposiciones de éstos, es de aplicación obligatoria y rige en todo el territorio nacional.

La presente norma técnica establece: límites permisibles, disposiciones y prohibiciones para las descargas en cuerpos de aguas o sistemas de alcantarillado, criterios de calidad de las aguas para sus distintos usos; métodos y procedimientos para determinar la presencia de contaminantes en el agua. Se establece además los límites máximos permisibles para el análisis de aniones en agua y método de análisis recomendado que es el método de análisis por cromatografía iónica.

Basada en el método APHA 1440B modificado, según las necesidades y disposición de equipos del Laboratorio se pretende implementar un método de análisis de aniones, que permita cuantificar en aguas los aniones Cl^- , F^- , Br^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- y establecer posibles afecciones causadas a la población de la Parroquia San Pablo del Lago así como al ecosistema acuático del Lago San Pablo, mediante la comparación de los resultados obtenidos con los límites permisibles en la legislación del país.

1.2. Justificación del problema

El término calidad del agua es relativo y solo tiene importancia universal si está relacionado con el uso del recurso. Esto quiere decir que una fuente de agua suficientemente limpia que permita la vida de los peces puede no ser apta para la natación y un agua útil para el consumo humano puede resultar inadecuada para la industria. Para decidir si un agua califica para un propósito particular, su calidad debe especificarse en función del uso que se le va a dar. Bajo estas consideraciones, se dice que un agua está contaminada cuando sufre cambios que afectan su uso real o potencial (Barrenechea, 2004).

Es importante anotar que la evaluación de la calidad del agua se realiza usando técnicas analíticas adecuadas para cada caso. Para que los resultados de estas determinaciones sean representativos, es necesario dar mucha importancia a los procesos de muestreo y a las unidades y terminología empleadas. Para una correcta interpretación de los datos obtenidos, los resultados de los análisis deben manejarse estadísticamente, teniendo en cuenta la correlación de iones, los factores que gobiernan el comportamiento de los componentes del agua, etcétera. El uso de gráficos ayuda a mostrar las relaciones físicas y químicas entre el agua, las fuentes probables de contaminación o polución y el régimen de calidad y, por tanto, a realizar adecuadamente la evaluación de los recursos hídricos (Barrenechea, 2004).

La validación de un proceso toma gran relevancia en el mismo, ya que es la demostración escrita y experimental con un alto grado de confianza que en un transcurso específico arrojará

de forma consistente y permanente productos que poseerán las características de calidad bien definidas (Gómez, 2008).

Los indicadores de contaminación del agua sirven para cuantificar y simplificar información sobre aspectos complejos que, a menudo derivan de investigaciones técnicas. Los indicadores son dependientes de un propósito y están abiertos a interpretación. Un indicador es una variable o suma de variables que permite conocer y evaluar el estado y la variación de la calidad del agua (Gómez, 2008).

Comprobar a un elemento como indicador de contaminación, convierte esta investigación en prioritaria desde el punto de vista del monitoreo ambiental y además puede brindar información del comportamiento de los aniones presentes en el agua en altas y bajas concentraciones en la salud humana y la salud ambiental.

Este proyecto de investigación aportará conocimiento sobre el contenido de aniones, de poder saber si existen concentraciones sobre los valores guía o límites permisibles en el agua de consumo de los sectores aledaños al Lago San Pablo así como la concentración de dichos aniones en el agua del Lago propiamente dicha, para de esta manera determinar si existen afecciones sobre el ecosistema acuático y sobre la salud de los habitantes de San Pablo de Lago.

Existen varias formas de llevar a cabo una validación, de acuerdo a sus objetivos y alcances, los cuales dependen del analista, del laboratorio y del uso que se haga del método; además el analista debe conocer los resultados esperados y definir el nivel de confianza que

cabe recalcar es un aspecto relevante que marca gran parte de la importancia que tiene validar un método ya que el laboratorio que desarrolla o aplica el método es el responsable del proceso de validación (Chung, et al 2004).

Los objetivos primordiales de una validación son establecer un método y confirmar su desempeño por medio de tratamientos estadísticos y apreciaciones cualitativas por parte del laboratorio en general. De ahí radica la importancia de una adecuada validación, ya que establece bajo qué circunstancias debe realizarse un análisis asegurando que los datos obtenidos cumplen en la totalidad la calidad deseada, brindando seguridad y respaldo. Además es fundamentalmente importante el hecho de que le proporciona a la empresa criterios para el rechazo o reanálisis de lecturas anómalas. La validación de un método, generalmente, está íntimamente relacionada con el desarrollo del método (Bedoya, 2009).

Debido a que las altas concentraciones de aniones presentes en el agua generan efectos adversos en la salud de la población circundante se ve reflejada la necesidad de validar la concentración de aniones en aguas de consumo, además como indicador de contaminación del ecosistema acuático de ríos, lagunas y mares.

Legislaciones actuales de derecho, así como la necesidad de proporcionar constantemente resultados exactos y fiables, reforzar en los laboratorios públicos la práctica del sistema de gestión de calidad, de acuerdo con la norma EN ISO 17025 y lograr la acreditación tanto de laboratorios públicos como privados, hacen de vital importancia la validación de un método analítico. La Escuela Politécnica del Ejército promueve diversos proyectos de investigación con extensión a la protección del medio ambiente, y a la preservación de la vida, por lo cual se

plantea la necesidad de desarrollar un método de determinación de los aniones en aguas con el fin de evaluar la calidad del agua en el Lago San Pablo Provincia de Imbabura y de esta manera prevenir posibles enfermedades gastrointestinales relacionadas a los iones Cl^- , F^- , Br^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} y NO_2^- .

1.3 Objetivos de la Investigación

1.3.1. Objetivo General

Evaluar la calidad del agua en la parroquia San Pablo del Lago, cantón Otavalo, provincia de Imbabura, utilizando un cromatógrafo de intercambio iónico con supresión química previamente validado.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Validar el método analítico APHA 4110 utilizando el cromatógrafo de intercambio iónico con supresión química, evaluando parámetros tales como: selectividad, especificidad, precisión, límites de detección y cuantificación, linealidad, estabilidad y robustez del método, estimación de la incertidumbre y establecimiento del intervalo de medición.
- Caracterizar físico químicamente el agua superficial del Lago San Pablo y el agua de consumo de las zonas aledañas.

- Establecer, para el agua superficial del Lago San Pablo y para el agua de consumo en las zonas aledañas, reportes de validación de las concentraciones de los siguientes aniones: Cl^- , F^- , Br^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- .
- Evaluar la calidad del agua en función de los iones mencionados anteriormente y de los parámetros físicos y químicos caracterizados, en pro de la prevención de enfermedades gastrointestinales en la población de la parroquia bajo estudio.

1.4. Marco Teórico

1.4.1. Calidad del agua

La calidad del agua es función tanto de la fuente de agua propiamente dicha, como la de su potencial uso. La calidad de un cuerpo de agua puede estar definida no sólo en términos de las características y requerimientos del sistema hídrico que suministra el agua, sino también de acuerdo con los requisitos exigidos a los efluentes que se descargan en el cuerpo receptor. Esta premisa se cumple en la mayoría de las situaciones reales en las que grandes o medianas ciudades utilizan el mismo río aguas arriba como suministro y abastecimiento de agua potable y también como sitio de descarga de sus efluentes municipales aguas abajo. El agua conducida por los ríos finalmente alcanzará los océanos y por ende causará un potencial impacto ambiental en las zonas costeras y estuarinas (Chang, 2003).

Se define como calidad del agua: a los atributos que presenta el agua, de manera tal, que reúna criterios de aceptabilidad para diversos usos. Incluye todos los factores que influyen en el uso beneficioso del agua: físicos, químicos, y biológicos. En términos de acuicultura,

cualquier característica que afecte la supervivencia, reproducción, crecimiento o manejo de especies acuáticas, es una variable de calidad de agua (Chang, 2003).

Como contaminación del agua se conoce a la introducción de material químico, físico o biológico en un cuerpo hídrico ya sea en ríos, lagos, océanos; que degrada la calidad del agua y afecta a los organismos vivos que viven en ella, como a los que la consumen. Este proceso de contaminación varía desde la adición de sólidos suspendidos o disueltos, hasta descargas de contaminantes tóxicos persistentes tales como: pesticidas, metales pesados, y compuestos químicos no degradables y bioacumulativos (Chang, 2003) (Ver Fig. 1).



Fig. 1 Fuentes de afección de la calidad del agua (Chang, 2003).

1.4.2. Validación de un método

En Validación es la confirmación mediante el suministro de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos para una utilización o aplicación específica prevista.

Es el proceso de definir un requisito analítico y de confirmar que el método en consideración es apto para lo que requiere la aplicación (EURACHEM, 1998).

1.4.3. Importancia de la validación

Cuando la medición analítica es importante, podemos hacer énfasis en los factores de costo, salud, remediación, factores legales, etc. Virtualmente, cualquier aspecto de la sociedad se respalda de algún modo por una medición analítica. Es importante determinar el resultado correcto y ser capaz de demostrar que es correcto como una obligación profesional del analista (EURACHEM, 1998).

El cliente espera confiar en los resultados informados y generalmente los cuestiona cuando aparece algún conflicto (aquí el analista debe demostrar que ha informado la respuesta correcta para la parte analítica del problema del cliente: la validación del método permite demostrar que “el método “is fit for purpose” (EURACHEM, 1998).

Por la confianza con que el cliente necesita tomar decisiones en base a los resultados analíticos: aquí se debe validar la aptitud del método y estimar la incertidumbre del resultado de un modo que sea ampliamente reconocido, internamente consistente y fácil de interpretar. (Mucha de la información requerida para evaluar la incertidumbre se puede obtener durante la validación del método) (EURACHEM, 1998).

1.4.4. Cromatografía iónica

En la cromatografía iónica, se utiliza un cambiador de iones como fase estacionaria, y el eluyente para la determinación de aniones suele ser una solución diluida de bicarbonato sódico y carbonato sódico. Pueden utilizarse detectores colorimétricos, electrométricos o volumétricos para analizar aniones individuales. En la cromatografía iónica con supresión, los aniones se transforman en sus formas ácidas, muy conductoras; en el eluyente de carbonato-bicarbonato, los aniones se transforman en ácido carbónico, cuya conductividad es baja. Se mide la conductividad de las formas ácidas separadas y se identifican comparando sus tiempos de retención con los de los correspondientes patrones (Rodríguez, 2000).

El intercambio iónico es un intercambio reversible y estequiométrico de iones entre una fase sólida iónica y una fase líquida externa, sin un cambio sustancial de la estructura del sólido. La fase sólida consiste usualmente en una matriz polimérica que es por lo general una resina o una red cristalina, insoluble pero permeable, sobre la cual se ubican grupos cargados y fijos y contraiones móviles de carga opuesta que pueden ser intercambiados por otros iones de la fase líquida externa. Este método es aplicable generalmente a compuestos iónicos, o compuestos ionizables (ácidos y bases) y compuestos que pueden interactuar con grupos iónicos (ligandos mono- y polidentados) (Dean, 1969).

Para el estudio de las sustancias se deben ocupar diversas técnicas, que han ido evolucionando con el paso de los años. Una de las técnicas más básicas es la cromatografía, en sus múltiples variantes. Esta técnica se da desde siempre en la naturaleza, como en lo que efectúan las piedras, que permiten purificar el agua. La cromatografía como tal adquiere importancia cuando en 1850 el químico F.F.Runge, que trabajaba con tintas, descubrió que los

cationes orgánicos se separaban por migración cuando se depositaba una disolución que los contenía sobre un material poroso, como papel. El botánico ruso Mijaíl Tswette empleó por primera vez en 1906 el término "cromatografía" (que proviene del griego χρομα y γραφω que significan respectivamente chroma "color" y graphos "escribir") (Fuentealba, 2010).

Según la definición dada por Keulemans la cromatografía es un método de separación en el que los componentes a desglosar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye un lecho estacionario de amplio desarrollo superficial y la otra es un fluido que pasa a través o a lo largo del lecho estacionario. Recientemente la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (I.U.P.A.C) define la cromatografía de forma más amplia como: Método usado principalmente para la separación de los componentes de una muestra, en el cual los componentes son distribuidos entre dos fases, una de las cuales es estacionaria, mientras que la otra es móvil. La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido soportado en un sólido o en un gel (matriz). La fase estacionaria puede ser empaquetada en una columna, extendida en una capa, distribuida como una película, etc. Se basa en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes (Fuentealba, 2010).

Las retenciones mencionadas pueden tener su origen en dos fenómenos de interacción que se dan entre las dos fases y que pueden ser: La adsorción, que es la retención de una especie química por parte de los puntos activos de la superficie de un sólido quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial o la absorción, que es la retención de una especie química por parte de una masa, y debido a la tendencia que esta tiene a formar mezcla con la primera, absorción pura, o a reaccionar químicamente con la misma,

absorción con reacción química, considerando ambas como un fenómeno másico y no superficial (Fuentealba, 2010).

A comienzos del año 1903, Mijail Tsvet usó columnas de adsorción de líquidos para separar pigmentos vegetales como las clorofilas. Las disoluciones se hacían pasar a través de una columna de vidrio rellena de carbonato de calcio, que finamente dividido de un material poroso que interacciona de forma diferente con los componentes de la mezcla, de forma que éstos se separaban en distintas bandas coloreadas a lo largo de la columna (Harris, 2007).

La cromatografía puede cumplir dos funciones básicas, como son el de separar los componentes de la mezcla, para así purificarlos, o para medir las proporciones de los componentes. Existen múltiples tipos de cromatografía, que se pueden separar en dos grandes grupos: Cromatografía plana en donde la fase estacionaria se sitúa sobre una placa plana o sobre un papel (Cromatografía en papel, Cromatografía en capa fina) y Cromatografía en columna en donde la fase estacionaria se sitúa dentro de una columna (Harris, 2007).

1.4.5. Cromatografía de intercambio iónico

La cromatografía de intercambio iónico es un método de separación que permite la separación de moléculas basada en sus propiedades de carga eléctrica. Se compone de dos fases, la fase estacionaria o intercambiador iónico y la fase móvil. La fase estacionaria insoluble lleva en la superficie cargas electrostáticas fijas, que retienen contraiones móviles que pueden intercambiarse por iones de la fase móvil. La fase móvil en cromatografía de intercambio iónico suele ser una disolución acuosa con cantidades moderadas de metanol u otro disolvente orgánico miscible con agua que contiene especies iónicas en forma,

generalmente de buffer. Los iones de la fase móvil compiten con los analitos por los sitios activos de la fase estacionaria.

El principio básico de la cromatografía de intercambio iónico es que las moléculas cargadas se adhieren a los intercambiadores de forma reversible de modo que dichas moléculas pueden ser unidas o desunidas cambiando el ambiente iónico. La separación mediante intercambiadores iónicos se realiza por lo general, en dos fases: en la primera las sustancias a separar se unen al intercambiador utilizando condiciones que originan una unión fuerte y estable; a continuación, se eluye de la columna con tampones de diferentes pH o diferente fuerza iónica, compitiendo los componentes del tampón con el material, por los sitios de unión (Freifelder, 1981) (Ver Fig. 2).

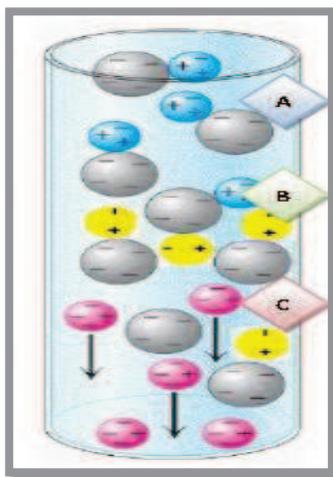


Fig. 2 A: con una fase estacionaria cargada negativamente, son retenidas las sustancias cargadas positivamente. B: deben competir con los contraiones del amortiguador. C: Las sustancias cargadas negativamente, pasan a través de la fase estacionaria sin enlazarse (Freifelder, 1981).

1.4.5.1 Propiedades de los intercambiadores iónicos

Un intercambiador iónico es, por lo general, un polímero que tiene grupos cargados unidos. Si un grupo está cargado negativamente, podrá intercambiar iones positivos y será un intercambiador de cationes o catiónico. Un grupo típico que se utiliza en los intercambiadores de cationes es el grupo sulfónico, SO_3^- . Si se une un H^+ al grupo, se dice que el intercambiador se encuentra en forma ácida, y puede por ejemplo intercambiar un H^+ por un Na^+ o dos H^+ por un Ca_2^+ . El grupo ácido sulfónico es un intercambiador de cationes fuertemente ácido. Otros grupos de utilización corriente son el carbonilo e hidroxilo fenólico, dos intercambiadores catiónicos débilmente ácidos. Si el grupo cargado es positivo como un grupo amino cuaternario, es un intercambiador de aniones o aniónico fuertemente básico. Los intercambiadores aniónicos débilmente básicos más corrientes son grupos aminos alifáticos o aromáticos (Voet, 2006) (Ver Fig. 3).

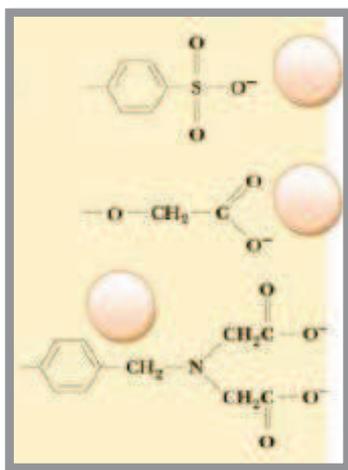


Fig. 3 Estructuras de Resinas Intercambiadoras de Cationes. (Voet, 2006).

La matriz puede estar hecha de diferentes materiales. Los de uso más corriente son el dextrano, la celulosa y copolímeros del estireno y divinilbenceno, en los que el divinilbenceno

contiene los grupos cargados y se entrecruza con las cadenas de poliestireno. La elección entre intercambiadores fuertes o débiles está basada en el efecto del pH sobre la carga y la estabilidad. Por ejemplo, si se va a cromatografiar una sustancia débilmente ácida que necesita pH muy altos o muy bajos para su ionización, se requiere un intercambiador fuerte debido que este funciona a pH extremos. No obstante, si la sustancia es lábil, es preferible la utilización de intercambiadores débiles. Los intercambiadores débiles son también excelentes para la separación de moléculas con una carga elevada de aquellas con poca carga, debido a que los iones débilmente cargados no se unen, por lo general, al intercambiador. Los intercambiadores débiles permiten, asimismo, una mayor resolución de las sustancias si las diferencias de carga son muy pequeñas (Voet, 2006) (Ver Fig. 4).

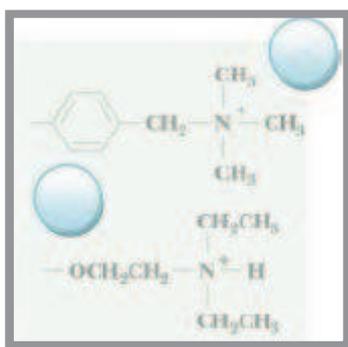


Fig. 4 Estructuras de Resinas Intercambiadoras de Aniones (Voet, 2006).

Para una correcta elección de la porosidad y del tamaño de la malla es necesario tener en cuenta que las moléculas pequeñas se separan mejor sobre matrices con tamaño de poro pequeño (o sea, un elevado grado de entrecruzamientos) debido a que la capacidad disponible es grande, mientras que las macromoléculas necesitan un tamaño de poro mayor. Los intercambiadores de celulosa han probado ser los mejores para la purificación de moléculas grandes como proteínas y polinucleótidos. Ello es debido a que la matriz es fibrosa, por lo que

todos los grupos funcionales se encuentran en la superficie y disponibles, incluso, para las moléculas mayores (Fuentealba, 2010).

1.4.6. Procedimiento

Para realizar una cromatografía de intercambio iónico son necesarios los siguientes materiales: columna de vidrio, matriz de intercambio iónico (resina), eluyente, muestra a fraccionar y colectores (Fuentealba, 2010).

La mayoría de los experimentos en esta técnica están basados en 4 etapas:

Equilibrio:

El primer paso es el equilibrio de la fase estacionaria con las condiciones iniciales deseadas. Cuando el equilibrio se ha logrado, toda la fase estacionaria se encuentra asociada a iones complementarios (que pueden ser cloro o sodio). Por ejemplo, un intercambiador catiónico sulfonado asociado a Na^+ producto de la disociación de NaOH (Voet, 2006).

Aplicación y Lavado:

El paso siguiente es aplicar la muestra la cual queremos filtrar a través de la columna mediante un lavado específico. Para ello es necesario aplicar un buffer con el mismo pH y fuerza iónica que el buffer inicial para que todas las proteínas cargadas se unan al intercambiador. Por ejemplo: A la forma sódica de la resina lavada se le añade una solución ácida (pH=3) de la mezcla de aminoácidos; a dicho pH los aminoácidos se encuentran en forma de cationes con carga neta positiva. Los aminoácidos catiónicos tienden a desplazar algunos de los iones ligados a las partículas de resina. A pH 3 los aminoácidos más básicos se

unirán a la resina de forma más estrecha y los más ácidos o menos básicos, se unirán menos (Voet, 2006).

Elusión:

Las moléculas captadas por el intercambiador son eluidas debido a cambios en la composición del buffer. Una manera común es incrementando la fuerza iónica con cloruro de sodio u otra sal común. Los aminoácidos serán eluidos dependiendo de la carga neta que estos posean. A medida que se aumenta gradualmente el pH y la concentración de NaCl del medio eluyente acuoso, los aminoácidos descienden en la columna a velocidades diferentes y pueden recogerse en muchas pequeñas fracciones. La disminución del pH protonará a los grupos de los aminoácidos por lo que su carga neta tenderá a ser positiva, al revés si se aumenta el pH. Si se aumenta la concentración de sal, sus iones competirán mucho más por la resina y se intercambiarán por los grupos de aminoácidos. Las diversas fracciones pueden analizarse cuantitativamente mediante la reacción con ninhidrina. Los aminoácidos aniónicos aparecen primero y los más catiónicos aparecen posteriormente (con un intercambiador catiónico) (Voet, 2006) (Ver Fig. 5).

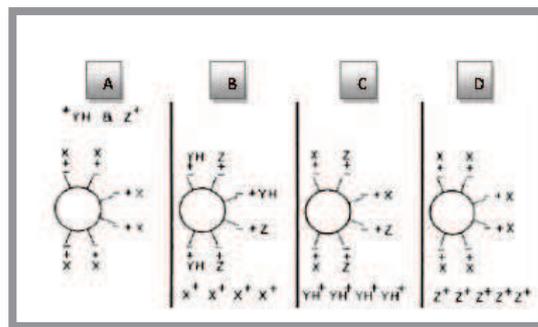


Fig. 5 Fases del procedimiento de cromatografía de intercambio iónico. (A) Fase de Equilibrio en la parte inferior. (A) y (B) Aplicación. (C) Elusión. (D)Regeneración (Voet, 2006).

Regeneración:

Por último, remover las partículas que aún están asociadas al intercambiador. Para ello se debe generar un cambio más drástico en el pH y la concentración salina. Ahora la fase estacionaria puede volver a ser utilizada (Voet, 2006).

Factores que afectan la retención

Tiempo de retención (Tr):

Se describe como el tiempo que transcurre después de la inyección de la muestra hasta que la mayor concentración del analito alcanza el detector (cuando se ha separado todo el analito), es decir, el tiempo que un compuesto tarda en salir de la columna. En la cromatografía de intercambio iónico la retención está basada en la atracción entre iones del soluto y la carga complementaria de la fase estacionaria. Los intercambiadores iónicos favorecen la unión de iones de mayor carga y radio inferior. Cuando la retención de los compuestos se ve afectada, se favorece la elusión de ellos para ser recolectados en una serie de fracciones (Harris, 2007).

pH:

Los intercambiadores iónicos se clasifican en ácidos o básicos, fuertes o débiles. Las resinas ácidas fuertes siguen ionizadas incluso en disoluciones muy ácidas, en cambio las resinas ácidas débiles se protonan a un pH próximo a 4 y pierden su capacidad de intercambio catiónico, reduciéndose así, el tiempo de retención. Los grupos muy básicos de amonio cuaternario siguen siendo catiónicos a cualquier valor de pH. Los básicos débiles de amonio terciario se desprotonan en disoluciones moderadamente básicas y pierden entonces su capacidad, reduciéndose también el tiempo de retención (Harris, 2007).

Cargas: La fuerza de enlace de la muestra depende de la magnitud de la carga. La fuerza de retención es mayor y, por consiguiente la de elusión es menor, mientras más cargado se encuentre el compuesto, ya sea negativa (aniones) o positivamente (cationes). Los iones polivalentes se unen con mayor fuerza a la fase estacionaria que los monovalentes (Harris, 2007).

Gradiente: Aumentando la concentración de la fase móvil, los iones compiten cada vez más favorablemente con la muestra por los sitios activos cargados de la fase estacionaria (Harris, 2007).

Porosidad: El tamaño del poro de la resina al que se une el compuesto móvil por intercambio iónico influye directamente en la capacidad de unión. En membranas cuyo tamaño de poro es pequeño (menor de 600\AA) no hay espacio suficiente para unir el ión dentro de dichos poros por lo que la cantidad de intercambiador por unidad de superficie es menor. Sin embargo, en membranas con tamaño de poro mayor (mayor de 600\AA) se puede unir el compuesto móvil dentro de dichos poros, con lo que se incrementa la cantidad de intercambiador por unidad de superficie (Harris, 2007).

Supresores de iones: La cromatografía iónica tardó en desarrollarse debido a la falta de un buen sistema de detección. La elección evidente es un detector conductimétrico. El problema es debido a la elevada concentración iónica necesaria para eluir a la mayoría de los iones en un tiempo razonable. Ello hace que la conductibilidad de la propia fase móvil sea muy elevada haciendo muy difícil la detección de pequeñas concentraciones de analito. Este problema se resolvió mediante un sistema supresor de conductibilidad colocado a la salida de la columna cromatográfica. Los primeros supresores fueron columna de intercambio iónico

que convierten los iones del disolvente en especies moleculares poco ionizadas y por lo tanto poco conductoras. Así, por ejemplo, cuando se separan cationes es frecuente emplear una disolución de HCl como eluyente. La columna supresora es aniónica y contiene iones OH^- . Al paso de la fase móvil por la columna supresora los Cl^- son intercambiados por iones OH^- . De este modo se ha sustituido el HCl muy conductor por H_2O poco conductora. En la separación de iones es frecuente usar CO_3Na_2 en la fase móvil. La columna supresora es en este caso catiónica. De este modo el Na^+ es sustituido por H^+ formándose un electrolito débil como H_2CO_3 (Fuentealba, 2010).

El cromatograma es el resultado gráfico de la cromatografía. En el caso de separación óptima, los diferentes picos o manchas del cromatograma se corresponden a los componentes de la mezcla separada. La cromatografía iónica es una variante de la cromatografía líquida de alta presión (HPLC). Es un método eficaz para la separación y determinación de iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico. Cuando una muestra iónica atraviesa estas columnas, los iones presentes sufren una separación debido a las diferentes retenciones que sufren al interactuar con la fase fija de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector (conductimétrico, amperométrico, UV, etc.) donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. El resultado son los cromatogramas donde la posición de los máximos nos indica el ión presente (carácter Cualitativo) y su área nos indica la cantidad existente de dicho ión (carácter Cuantitativo) (Fuentealba, 2010).

Este tipo de cromatografía presenta diversas aplicaciones entre las que se encuentran: la determinación de la hemoglobina glicosilada, determinación del porfobilinógeno (PBG) y ácido delta-aminolevulínico (ALA) en orina y separación de ácidos nucleicos, pero su uso no

termina allí, ya que hay numerosos usos más, como por ejemplo, análisis de proteínas en la industria alimenticia con valor nutricional, y en la purificación del agua (Fuentealba, 2010).

1.4.7. Aniones

Con respecto a los *cloruros* las aguas superficiales normalmente no contienen cloruros en concentraciones tan altas como para afectar el sabor, excepto en aquellas fuentes provenientes de terrenos salinos o de acuíferos con influencia de corrientes marinas. En las aguas superficiales por lo general no son los cloruros sino los sulfatos y los carbonatos los principales responsables de la salinidad. A partir de ciertas concentraciones, los cloruros pueden ejercer una acción disolvente sobre ciertas sales presentes en el agua y también sobre algunos componentes del cemento, al impartirles una acción corrosiva y erosionante, en especial a pH bajo. Por sus características químicas y la gran solubilidad de la mayoría de los cloruros, su remoción requiere métodos sofisticados y costosos, muchos de ellos impracticables, especialmente cuando se trata de volúmenes relativamente altos. El método tradicional, que puede resultar más eficiente y práctico, es el de la destilación. Actualmente se está trabajando en este campo para lograr unidades que aprovechen la energía solar y eliminen los cloruros de manera eficiente y a bajo costo. Este sistema puede resultar especialmente útil en comunidades costeras cuya única fuente sea el agua del mar. Los límites fijados en el agua por las normas de calidad se sustentan más en el gusto que le imparten al agua que en motivos de salubridad. Tomando en cuenta el límite de percepción del sabor de los cloruros en el agua, se ha establecido un límite de 250 mg/L en aguas de consumo, concentración que puede ser razonablemente excedida según las condiciones locales y la costumbre de los consumidores. La OMS considera que por encima de esta concentración, los cloruros pueden influir en la corrosividad del agua (Castro, 1997).

Los *fluoruros* son un elemento esencial para la nutrición del hombre. Su presencia en el agua de consumo a concentraciones adecuadas combate la formación de caries dental, principalmente en los niños (0,8 a 1,2 mg/L). Sin embargo, si la concentración de fluoruro en el agua es alta, podría generar manchas en los dientes (“fluorosis dental”) y dañar la estructura ósea. Algunos países como el Canadá y Estados Unidos han implementado programas de fluorización del agua de consumo como una medida para prevenir la caries dental infantil. La Tabla 1 muestra las recomendaciones referidas al contenido de flúor en el agua, teniendo en cuenta la temperatura promedio anual del lugar (OMS. Guidelines for Drinking-Water Quality, 1996).

Tabla 1. Recomendación del contenido de flúor en el agua de consumo

Promedio anual de temperatura máxima del ambiente	Nivel óptimo de flúor en mg/L
10,0 – 12,2	1,2
12,7 – 14,4	1,1
15,0 – 17,7	1,0
18,3 – 21,6	0,9
22,2 – 26,1	0,8
26,6 – 32,7	0,7

Fuente: (OMS. Guidelines for Drinking-Water Quality, 1996)

Las principales fuentes de concentraciones contaminantes de flúor en el agua son los efluentes de fábricas de acero y metales o de fábricas de plásticos y fertilizantes. Debido a que la concentración de fluoruros en el agua está en función de la temperatura del agua, la EPA recomienda un rango máximo de 4 mg/L en aguas para consumo humano. Las guías de calidad de agua para consumo humano, tanto del Canadá como de la Organización Mundial de la Salud OMS, indican como valor guía 1,5 mg/L (OMS. Guidelines for Drinking-Water Quality, 1996).

Fosfatos: Las especies químicas de fósforo más comunes en el agua son los or-tofosfatos, los fosfatos condensados (piro-, meta- y polifosfatos) y los fosfatos orgánicos. Estos fosfatos pueden estar solubles como partículas de detritus o en los cuerpos de los organismos acuáticos. Es común encontrar fosfatos en el agua. Son nutrientes de la vida acuática y limitantes del crecimiento de las plantas. Sin embargo, su presencia está asociada con la eutrofización de las aguas, con problemas de crecimiento de algas indeseables en embalses y lagos, con acumulación de sedimentos, etcétera. Para una buena interpretación de la presencia de fosfatos en las fuentes de aguas crudas, es recomendable la diferenciación analítica de las especies químicas existentes en ellas (Castro, 1997).

La fuente principal de los fosfatos orgánicos son los procesos biológicos. Estos pueden generarse a partir de los ortofosfatos en procesos de tratamiento biológico o por los organismos acuáticos del cuerpo hídrico. Otra fuente importante de fosfatos en las aguas superficiales son las descargas de aguas que contienen como residuo detergentes comerciales. Concentraciones relativamente bajas de complejos fosforados afectan el proceso de

coagulación durante el tratamiento del agua. Las normas de calidad de agua no han establecido un límite definitivo. Es necesario estudiar la concentración de fosfatos en el agua, su relación con la productividad biológica y los problemas que estos pueden generar en el proceso de filtración y en la producción de olores (Castro, 1997).

Los *nitritos* reaccionan una vez en la sangre con el ion ferroso (Fe^{2+}) de la desoxihemoglobina y forma metahemoglobina, en la cual el hierro se encuentra en estado férrico (Fe^{3+}), por lo que es incapaz de transportar el oxígeno. Por ello se relaciona al nitrito con una anomalía en la sangre de los niños (metahemoglobinemia) por la ingestión de aguas con un contenido mayor de 10 mg/L de nitratos (como N) y como resultado de la conversión de nitrato en nitrito. La mayor parte de estos casos se asocian a aguas que contienen más de 45 mg/L de nitrato (10 mg/L como $\text{NO}_3\text{-N}$). La presencia de nitratos y nitritos no es extraña, especialmente en aguas almacenadas en cisternas en comunidades rurales. Los nitritos tienen mayor efecto nocivo que los nitratos, pero como generalmente en las aguas naturales no se presentan niveles mayores de 1 mg/L y la oxidación con cloro los convierte en nitratos, el problema prácticamente queda solucionado. Es importante destacar que aunque el agente responsable de la metahemoglobinemia son los nitritos, debido a que estos se forman naturalmente a partir de los nitratos, un factor determinante en la incidencia de esta enfermedad es la concentración de nitratos en el agua y los alimentos (Barrenechea, 2004).

Para dar una idea de la gravedad y magnitud potencial de este problema, basta mencionar que los datos obtenidos a través del Sistema Mundial de Vigilancia del Medio Ambiente (GEMS, por sus siglas en inglés) indican que 10% de los ríos y lagos estudiados en todo el mundo tenían concentraciones de nitratos por encima del límite recomendado por la OMS. Los estudios de GEMS también encontraron que en Europa 15% de los ríos tenían concentraciones

de nitratos hasta 45 veces mayores que la concentración natural. Los métodos tradicionales de floculación e incluso ablandamiento con cal no son efectivos para la remoción de nitratos. El más eficiente es el de resinas de intercambio iónico, que puede remover concentraciones tan altas como 30 mg/L y reducirlas hasta 0,5 mg/L en procesos continuos. En la práctica, difícilmente los nitritos se encuentran en aguas tratadas debido a que se oxidan fácilmente y se convierten en nitratos durante la cloración. Por sus efectos adversos para la salud de los lactantes y porque no se tienen procesos definitivos para su remoción, el contenido de nitratos en aguas de consumo público no debe exceder, según la EPA, de 10 mg/L. Puesto que los nitritos tienen un efecto tóxico superior a los nitratos, el contenido no debe exceder de un mg/L; en ambos casos, medidos como nitrógeno. La OMS establece un valor guía provisional de 50 mg/L (N-NO₃) y 3 mg/L(N-NO₂), mientras que el Canadá recomienda un máximo de 10 mg/L para el primero y un mg/L para el segundo (Barrenechea, 2004).

Sulfatos: Los sulfatos son un componente natural de las aguas superficiales y por lo general en ellas no se encuentran en concentraciones que puedan afectar su calidad. Pueden provenir de la oxidación de los sulfuros existentes en el agua y, en función del contenido de calcio, podrían impartirle un carácter ácido. Los sulfatos de calcio y magnesio contribuyen a la dureza del agua y constituyen la dureza permanente. El sulfato de magnesio confiere al agua un sabor amargo. Un alto contenido de sulfatos puede proporcionar sabor al agua y podría tener un efecto laxante, sobre todo cuando se encuentra presente el magnesio. Este efecto es más significativo en niños y consumidores no habituados al agua de estas condiciones (Trelles, 1998).

Cuando el sulfato se encuentra en concentraciones excesivas en el agua ácida, le confiere propiedades corrosivas. La remoción de sulfato puede resultar costosa y requerir métodos

complicados, por lo cual es preferible elegir fuentes naturales con niveles de sulfato por debajo de los límites aconsejados. La determinación de niveles de sulfato es importante por sus efectos laxantes, su influencia sobre el sabor y porque no hay métodos definidos para su remoción, la OMS recomienda que en aguas destinadas al consumo humano, el límite permisible no exceda 250 mg/L, pero indica, además, que este valor guía está destinado a evitar la probable corrosividad del agua (Trelles, 1998).

1.4.8. Parámetros físicos, químicos y biológicos del Agua.

El **pH** es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución, indica la concentración de iones hidronio [H_3O^+] presentes en determinadas sustancias. La escala de pH va de 0 a 14 en una disolución acuosa, siendo ácidas las disoluciones con pH menores a 7 y alcalinas las que tienen pH mayores a 7. El $\text{pH} = 7$ indica la neutralidad de la disolución siempre y cuando el disolvente sea agua.

El pH es el logaritmo negativo en base 10 de la actividad de los iones hidrógeno. El término "pH" se ha utilizado universalmente por lo práctico que resulta para evitar el manejo de cifras largas y complejas. En disoluciones diluidas, en lugar de utilizar la actividad del ion hidrógeno, se le puede aproximar empleando la concentración molar del ion hidrógeno. Por ejemplo, una concentración de $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ (0,0000001) es simplemente un pH de 7 ya que: $\text{pH} = -\log[10^{-7}] = 7$ (Orozco, 2005).

Contaminación que indica el pH: Las aguas naturales pueden tener pH ácidos por el CO_2 disuelto desde la atmósfera o proveniente de los seres vivos; por ácido sulfúrico procedente de algunos minerales, por ácidos húmicos disueltos del mantillo del suelo. La principal sustancia

básica en el agua natural es el carbonato cálcico que puede reaccionar con el CO_2 formando un sistema tampón carbonato/bicarbonato. Las aguas contaminadas con vertidos mineros o industriales pueden tener pH muy ácido. El pH tiene una gran influencia en los procesos químicos que tienen lugar en el agua, actuación de los floculantes, tratamientos de depuración, etc. (Orozco, 2005).

Demanda bioquímica de oxígeno: La demanda 'bioquímica' de oxígeno (DBO_5), es un parámetro que mide la cantidad de materia susceptible de ser consumida u oxidada por medios biológicos que contiene una muestra líquida, disuelta o en suspensión. Se utiliza para medir el grado de contaminación, normalmente se mide transcurridos cinco días de reacción (DBO_5), y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mgO_2/l). El método de ensayo se basa en medir el oxígeno consumido por una población microbiana en condiciones en las que se ha inhibido los procesos fotosintéticos de producción de oxígeno en condiciones que favorecen el desarrollo de los microorganismos. La curva de consumo de oxígeno suele ser al principio débil y después se eleva rápidamente hasta un máximo sostenido, bajo la acción de la fase logarítmica de crecimiento de los microorganismos (Orozco, 2005).

Es un método aplicable en aguas continentales (ríos, lagos o acuíferos), aguas negras, aguas pluviales o agua de cualquier otra procedencia que pueda contener una cantidad apreciable de materia orgánica. Este ensayo es muy útil para la apreciación del funcionamiento de las estaciones depuradoras. No es aplicable, sin embargo, a las aguas potables, ya que al tener un contenido tan bajo de materia oxidable la precisión del método no sería adecuada. En este caso se utiliza el método de oxidabilidad con permanganato potásico (Orozco, 2005).

Oxígeno disuelto (OD): es la cantidad de oxígeno que está disuelta en el agua. Es un indicador de cómo de contaminada está el agua o de lo bien que puede dar soporte esta agua a la vida vegetal y animal. Generalmente, un nivel más alto de oxígeno disuelto indica agua de mejor calidad. Si los niveles de oxígeno disuelto son demasiado bajos, algunos peces y otros organismos no pueden sobrevivir (Orozco, 2005).

Impacto ambiental de jabones y detergentes: La actividad diaria en las casas y en las industrias da lugar a vertidos y escapes de estas sustancias como consecuencia de errores humanos, errores mecánicos, descuidos y falta de interés e información por cuidar el medioambiente. Cabe destacar que, aunque ambos agentes son biodegradables, esta propiedad se ve muy limitada si estos compuestos se encuentran en exceso en las aguas (Abellán., et al 2006).

Hay que tener en cuenta que en la mayoría de las ocasiones, el agua contaminada se filtra en el suelo dejando en él parte de los contaminantes; otras veces, sin embargo, esos contaminantes no quedan atrapados en los suelos y pasan a las aguas subterráneas. De esta forma, pueden resultar afectadas extensas áreas superficiales y subterráneas además del agua marina. Las aguas residuales no siempre salen completamente “limpias” de los procesos de tratamiento (Abellán., et al 2006).

Temperatura: El aumento de temperatura disminuye la solubilidad de gases (oxígeno) y aumenta, en general, la de las sales. Aumenta la velocidad de las reacciones del metabolismo, acelerando la putrefacción. La temperatura óptima del agua para beber está entre 10 y 14°C. Las centrales nucleares, térmicas y otras industrias contribuyen a la contaminación térmica de las aguas, a veces de forma importante (Abellán., et al 2006).

Conductividad del agua: Conducción específica, también conocida como conductividad, es la medición de la habilidad del agua para transportar corriente eléctrica. Depende en gran medida en la cantidad de materia sólida disuelta en el agua (como la sal). Agua pura, como el agua destilada, puede tener muy poca conductividad y en contraste, agua de mar tendrá una conductividad mayor. El agua de lluvia frecuentemente disuelve los gases y el polvo que se encuentran en el aire y por lo tanto, tiene una conductividad mayor que el agua destilada. La conductividad específica es una medida importante de la calidad del agua, ya que indica la cantidad de materia disuelta en la misma.

Alcalinidad

La **alcalinidad** del agua se puede definir como una medida de su capacidad para neutralizar ácidos. En las aguas naturales, esta propiedad se debe principalmente a la presencia de ciertas sales de ácidos débiles, aunque también puede contribuir la presencia de bases débiles y fuertes. En general, en las aguas naturales, los compuestos que más contribuyen a la alcalinidad son los bicarbonatos, puesto que se forman fácilmente por la acción del dióxido de carbono atmosférico sobre los materiales constitutivos de los suelos en presencia de agua, a través de la siguiente reacción:



Es decir que las aguas adquieren su alcalinidad por medio de la disolución de minerales básicos carbonatados, los que además aportan al medio sus cationes mayoritarios, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ .

En general podría decirse que en promedio el 80 % de la alcalinidad de un agua natural proviene de la disolución de rocas carbonatadas, en tanto que el 20 % restante se origina por la meteorización de alúmino-silicatos (o feldespatos).

Una consecuencia de la presencia de un cierto grado de alcalinidad en el agua se refleja en la capacidad de la misma de mantener su pH relativamente estable ante el agregado de un ácido, lo que es conocido como efecto tampón o buffer.

La determinación cuantitativa de la alcalinidad del agua se logra fácilmente por titulación con una solución de ácido sulfúrico de normalidad conocida y utilizando fenolftaleína y verde de bromocresol como indicadores, dependiendo esto del pH inicial de la muestra en análisis. Habitualmente, el contenido de alcalinidad se expresa en mg/l (miligramos por litro) o ppm (partes por millón) de carbonato de calcio (CaCO_3).

La determinación de la alcalinidad reviste suma importancia en los procesos de potabilización del agua ya que la eficiencia del proceso de coagulación depende fuertemente de este parámetro; asimismo, en el antiguo proceso de ablandamiento químico del agua la medida de la alcalinidad es fundamental para determinar las cantidades necesarias de cal y carbonato de sodio para lograr la precipitación de las sales de calcio y magnesio (Abellán., et al 2006).

CAPITULO II: METODOLOGÍA

2.1. Diseño del estudio

Este estudio fue diseñado para evaluar la calidad del agua en función de los iones (Cl^- , F^- , Br^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^-) y parámetros tales como: pH, oxígeno disuelto, alcalinidad del agua, temperatura, conductividad, DBO_5 , en la parroquia San Pablo del Lago, cantón Otavalo, provincia de Imbabura cuyo reporte se estima será empleado por los Directivos de Salud de dicha parroquia en pro de prevenir enfermedades relacionadas con los parámetros antes mencionados.

Además se realizó la validación del método APHA 4110 para determinar la presencia de aniones en el agua así como sus respectivas concentraciones, en el cromatógrafo de intercambio iónico con supresión química del Laboratorio del Centro de Soluciones Analíticas Integrales CENTROCESAL CIA. LTDA, procedimiento de vital importancia en la acreditación del mismo pues nos permitió obtener resultados confiables en cada uno de los análisis propuestos, finalizando con el análisis de datos de todas las muestras tomadas para determinar la eficacia del método, el requisito analítico y confirmar que el método en consideración es apto la aplicación requerida.

La investigación se ejecutó entre Agosto del 2012 a Junio del 2013. La toma de muestras se realizó en etapas para la recolección, en cadena de frío a 4°C , con cinco puntos de muestreo

establecidos para el análisis del agua de lago tanto "in situ" como en el laboratorio, y el posterior análisis del agua de consumo de la zona.

2.2. Descripción de la zona de estudio

Las muestras de agua de lago y agua de consumo se seleccionaron en la parroquia San Pablo del Lago, de la provincia de Imbabura (Ver Fig. 6).

Provincia de Imbabura (Región Sierra Ecuatoriana) sus coordenadas geográficas: Latitud: N 0° 10' / N 0° 20' y Longitud: W 78° 15' / W 78° 0'.

Lago de San Pablo: sus coordenadas: 0°13'0" N y 78°12'0" E en formato DMS (grados, minutos, segundos) o 0.216667 y -78.2 (en grados decimales).

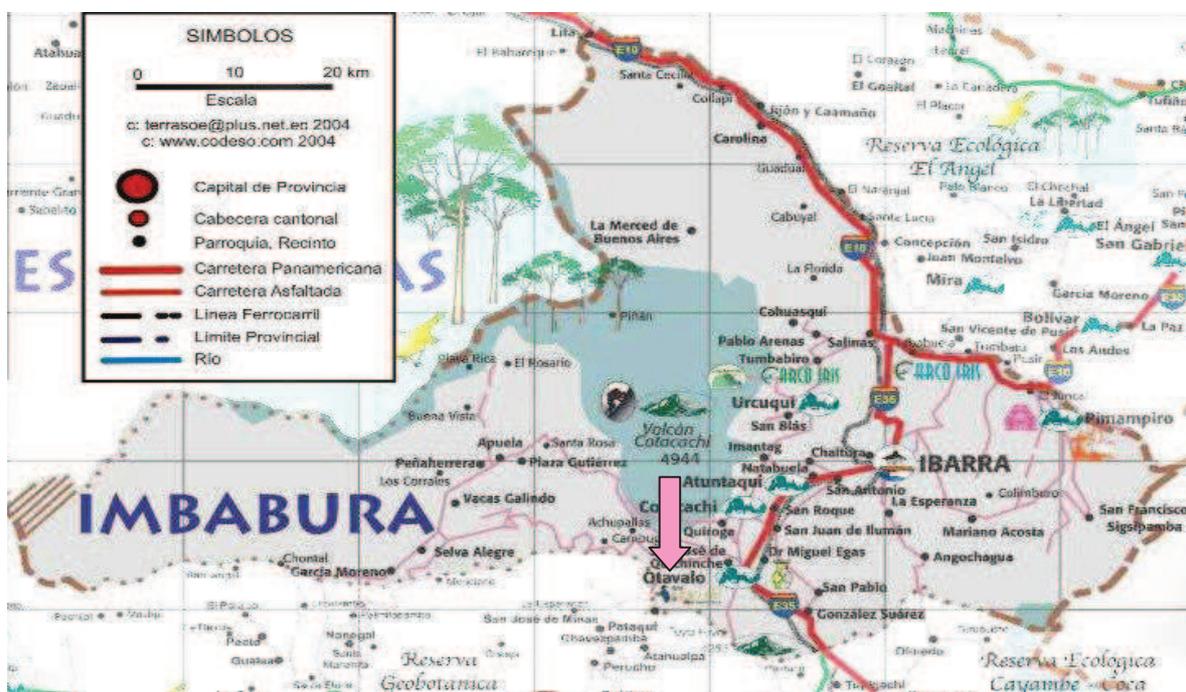


Fig. 6 Mapa de la provincia de Imbabura donde se encuentra la parroquia San Pablo del Lago (Turismo Ecuador, 2013), lugar de muestreo de agua de lago y agua de consumo.

El trabajo de investigación se realizó en los Laboratorios del Centro de Soluciones Analíticas Integrales CENTROCESAL CIA. LTDA. Localizado en Quito, Av. América N31-232 y Av. Mariana de Jesús, a 0°15',0" (Sur) y 78°35', 24" (Oeste). Lugar donde se realizó la validación del método analítico, se analizaron las muestras, y parte de la interpretación de los resultados.

2.2.1. Participantes

Escuela Superior Politécnica del Ejército.

Quim. Erika Murgueitio: Director del Proyecto.

Quim. Jaime Gia: Codirector.

Dr. Pedro Romero: Biometrista.

Laboratorios del Centro de Soluciones Analíticas Integrales CENTROCESAL CIA. LTDA.

Dr. Carlos López: Gerente General.

Dr. Germánico Silva: Director Químico.

Cantón San Pablo del Lago.

Sector: Lago San Pablo y población aledaña.

2.3. Análisis Estadístico

A continuación se describen de manera explícita el desarrollo del diseño experimental para la validación del método y el tratamiento estadístico de los datos.

2.3.1. Diseño experimental para la validación del método

Obtención de la función de respuesta instrumental con seis niveles de concentración (cinco patrones más blanco), por triplicado en cada nivel, en condiciones de repetibilidad.

Determinación de la exactitud (recuperación) de materiales de referencia a tres niveles, por quintuplicado.

Repetición del diseño anterior en tres días distintos en condiciones de reproducibilidad.

“Muestras” de las que se dispone para la validación:

Patrones de trabajo “limpios” a cinco niveles de concentración

Blanco

Materiales de referencia a tres niveles de concentración

Bajo, cercano al límite de cuantificación

Medio, próximo a los valores más esperados

Alto, cercano al mayor valor del intervalo de trabajo

Submuestras: Cinco de cada una, preparadas cada día en condiciones de repetibilidad, lo que supone un total de 45 unidades por día.

1x5= 5 blancos

5x5= 25 patrones

3x5= 15 materiales de referencia;

45 unidades por día, que por tres días supondrán 135 unidades

Procesamiento: Simultáneo de las 45 unidades cada día (en condiciones de repetibilidad).

Las submuestras deberán seguir el método completo (al menos los materiales de referencia).

Lectura: Que produce cada submuestra en el sistema de medida (por ejemplo en miliabsorbancias)

Función de respuesta: Obtenida, cada día, por regresión lineal con las 30 parejas de x: valores asignados / y: lecturas obtenidas, de patrones y blancos.

Determinación, cada día, del grado de ajuste y de los intervalos de confianza de los coeficientes de regresión y de la función de respuesta.

Determinación de la función de respuesta media de los tres días y sus intervalos de confianza.

Interpolación y cálculos: Cada día, de las lecturas obtenidas de los materiales de referencia.

Determinación de la exactitud en cada nivel.

Tratamiento estadístico

Análisis de varianza simple de los resultados obtenidos para obtención de la precisión por niveles. Obtención de los límites de detección y cuantificación, del intervalo de trabajo y de la incertidumbre asociada a cada nivel.

Los datos que se obtendrán cada día pueden ser organizados en tablas de acuerdo con el siguiente modelo:

Tabla 2. Datos obtenidos día a día

	Días		
	lecturas		
	obtenidas		
Patrón	1	2	3
P₁	P ₁₁	P ₁₂	P ₁₃
P₂	P ₂₁	P ₂₂	P ₂₃
P₃	P ₃₁	P ₃₂	P ₃₃
P₄	P ₄₁	P ₄₂	P ₄₃
P₅	P ₅₁	P ₅₂	P ₅₃
P₆	P ₆₁	P ₆₂	P ₆₃

Tabla 3. Función respuesta de los datos obtenidos

Función respuesta	
r2	X
M	X
SM	X
L₀	X
S_{L0}	X
S_{P,L}	X

Tabla 4. Concentraciones obtenidas

Concentración obtenida			
Nivel	1	2	3
MR1	MR11	MR12	MR13
MR2	MR21	MR22	MR23
MR3	MR31	MR32	MR33
MR4	MR41	MR42	MR43
MR5	MR51	MR52	MR53
MR6	MR61	MR62	MR63
MRC	MRC1	MRC2	MRC3

Ensayos

Tratamiento estadístico de datos obtenidos:

Como se ha previsto en el apartado anterior de diseño, el procesamiento de todas las submuestras previstas cada día se realizará en condiciones de repetibilidad y siguiendo el método completo.

Los patrones (y blancos) se prepararán cada día para recoger la variabilidad que proviene de dicha preparación. Si se parte de una solución “madre”, no es necesario preparar dicha solución cada día, siempre y cuando esté controlada su deriva (e incluida en su incertidumbre).

Los materiales de referencia serán procesados siguiendo el método completo, para poder dar trazabilidad al resultado final (la función de respuesta realizada con patrones “limpios“, si no han seguido el método completo, puede dar trazabilidad a los resultados de los procesados pero no al procesamiento seguido). Aunque los patrones “limpios” hayan seguido el método completo, el procesamiento de los materiales de referencia es necesario para la detección de efectos matriz. Optimización del Método

Parámetros de validación: Son parámetros que expresan el desempeño del método analítico:

- Selectividad y especificidad del método
- Precisión del método (repetibilidad y /o reproducibilidad).
- Incertidumbre y exactitud del método
- Límites de detección y cuantificación.
- Intervalo de medición.

- Linealidad, estabilidad y robustez del método.
- Estos parámetros difieren según el alcance del método de ensayo que se va a validar.

Tabla 5. Parámetros de validación

TIPO DE ENSAYO	PARÁMETRO
Identificación	Selectividad-Especificidad
Determinación cualitativa	Selectividad-Especificidad
	Límite de detección
Determinación cuantitativa de un componente	Intervalo de trabajo
	Linealidad
	Selectividad-Especificidad
	Precisión
	Exactitud
	Límite de cuantificación
	Incertidumbre

Obtención de los distintos parámetros de validación:

Selectividad/especificidad

La capacidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en la presencia de otras componentes en la matriz bajo condiciones de prueba establecidas.

La señal producida en la etapa de medición o cualquier propiedad medida, es debida únicamente al analito y no a la presencia de algo químico o físicamente similar ó al resultado de una coincidencia. Esta es la confirmación de la identidad. Las interferencias presentes pueden arrojar falsos positivos ó falsos negativos.

La selectividad de un método se puede investigar estudiando su capacidad al medir el analito comparando con otros métodos ó técnicas independientes.

Se debe considerar cuando el analito puede existir en la muestra en más de una forma, tal como: ligado ó desligado, inorgánico ú organometálico, o en diferentes estados de oxidación.

Precisión del método (repetibilidad y /o reproducibilidad)

La precisión de reproducibilidad que mide la S_R es la del método en el laboratorio, por lo que es una medida de precisión intermedia según el esquema de la norma ISO 5725, que define la S_R como desviación estándar de reproducibilidad del método en el “mercado”, incluyendo la variabilidad que proviene de los distintos laboratorios de un ensayo interlaboratorios adecuado.

El estudio de la precisión se realizará calculando, a través del análisis de varianza (ANOVA) de dos factores totalmente anidados homogéneos, las desviaciones estándar de repetibilidad (S_r) y de reproducibilidad (S_R) para cada uno de los niveles de ensayo.

Tabla 6. Tabla para el análisis simple de la varianza
ANOVA.

Niveles	Día		
Observaciones	1	2	3
1	L_{11}	L_{21}	L_{31}
2	L_{12}	L_{22}	L_{32}
3	L_{13}	L_{23}	L_{33}
4	L_{14}	L_{24}	L_{34}
5	L_{15}	L_{25}	L_{35}

Las medias de cada día están definidas por:

$$\bar{L}_i = \frac{\sum_{j=1}^5 L_{ij}}{5}$$

Ec. 2

La media general es:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^5 L_{ij}}{15} = \frac{\sum_{i=1}^3 5\bar{L}_i}{15} = \frac{\sum_{i=1}^3 \bar{L}_i}{3}$$

Ec. 3

Tabla 7. Parámetros para ANOVA

ANOVA			
Origen de la	Grados de libertad	Sumas de diferencias cuadráticas (SDC)	Diferencias cuadráticas medias (DCM = SDC/v) (varianzas)
Entre grupos (Between)	$v_1 = 3-1=2$	$SDC_B = \sum_{i=1}^3 5(\bar{L}_i - \bar{L})^2$	$DCM_B = \frac{SDC_B}{5}$
Dentro del grupo (Within)	$v_2 = 15-3=12$	$SDC_W = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^5 (L_{ij} - \bar{L}_i)^2$	$DCM_W = \frac{SDC_W}{12}$
Total	$v = 15-1=14$ (=2+12)	$SDC_T = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^5 (L_{ij} - \bar{L})^2$ =(SDC _B + SDC _W)	$DCM_T = \frac{SDC_T}{14}$

De acuerdo a la ISO 5725 (UNE 82009) la desviación estándar de repetibilidad (S_r) y la de reproducibilidad (S_R) son respectivamente:

$$S_r = \sqrt{DCM_W} \quad \text{Ec. 4}$$

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2} \quad \text{Ec. 5}$$

DONDE:

$$S_L^2 = \frac{DCM_B - DCM_W}{6} \quad \text{Ec. 6}$$

Siendo el denominador (6) igual al número de observaciones que se realizan cada día (en cada nivel) cuando es el caso de un diseño experimental homogéneo de dos factores (totalmente anidados) (como el que se ha planteado).

Si, por efectos aleatorios, $S_{L2} < 0$, debe asumirse $S_{L2} = 0$ (normalmente debería cumplirse que $DCM_B > DCM_W$ y en caso contrario deberían existir razones que lo justificaran).

La S_r y S_R del método estarán comprendidas entre el valor menor y el valor mayor de todas las desviaciones típicas calculadas (todos los niveles).

Si el intervalo de trabajo del método es muy amplio, es razonable esperar que las s 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.

(En algunos casos podría ser conveniente tratar de establecer si existe alguna relación funcional entre las s y los respectivos niveles de ensayo).

Exactitud

La exactitud del método puede establecerse por la comparación de los resultados, obtenidos en el diseño experimental, de los Materiales de Referencia (MR_i) con los valores teóricos de los mismos, observando el grado de concordancia entre el valor obtenido y el valor esperado.

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{C_{\text{obtenido}}}{C_{\text{esperado}}} * 100$$

Ec. 7

Dónde:

C_{obtenido} es el resultado obtenido del análisis del material de referencia utilizado, C_{esperado} es el valor teórico del mismo.

La recuperación global del método se calcula a partir de la media de las individuales en cada punto (indicaremos el intervalo de recuperaciones obtenidas), cuando las recuperaciones en los diversos niveles son similares.

Coefficiente de variación

Es la magnitud que caracteriza la dispersión de una serie de n mediciones de un mismo mesurando, expresada como medida relativa a la medida aritmética de los n resultados considerados. Su valor se calcula como:

$$\text{C.V.}(\%) = \frac{S}{X} * 100$$

Ec. 8

Donde S es la desviación típica de la serie de mediciones y la media aritmética.

Linealidad

Es la relación entre la concentración del analito y la respuesta del método. Esta relación denominada curva de calibración, no tiene por qué ser lineal para que el método sea eficaz.

Cuando no sea posible la linealidad se deberá encontrar un algoritmo adecuado. Si los datos se ajustan a una recta tendremos la ecuación lineal:

$$L = mx + b$$

Ec. 9

En donde m es la pendiente de la recta llamada coeficiente de regresión.

Para el cálculo de la pendiente:

$$b_{yx}(m) = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum xi)^2}$$

Ec. 10

La desviación estándar de la pendiente S_m se usa como expresión de la linealidad, a menor desviación mejor linealidad se determina:

$$S_m = \frac{S_{xy}}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2}}$$

Ec. 11

Término independiente b:

El valor de b es el valor intercepción del eje de las ordenadas con el origen, indica el error sistemático del método, en el caso ideal el valor es cero, se determina:

$$a_{yx} = \frac{\sum y - b_{yx} \sum x}{n}$$

Ec. 12

La desviación estándar del término independiente es:

$$S_b = S_m \sqrt{\frac{\sum x^2}{N}}$$

Ec. 13

Error estándar de estimación:

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{\sum(y - Y_{EST})^2}{n - 2}}$$

Ec. 14

En donde YEST es la respuesta obtenida de sustituir valores en la ecuación 13 para tener:

$$YEST = mx + b \quad \text{Ec. 15}$$

Desviación de patrones x con respecto a los datos y:

$$S_{xy} = \sqrt{\frac{\sum(x - xEST)^2}{N - 2}} \quad \text{Ec. 16}$$

De donde despejando el valor de X de la ecuación:

$$xEST = \frac{(y - b)}{m} \quad \text{Ec. 17}$$

Coefficiente de correlación (r):

Refleja el grado de relación entre las variables x. Su valor máximo es uno.

Si r es cercano a la unidad significa que existe correlación con una probabilidad elevada.

Para hallar r:

$$r = \frac{n\sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{(n\sum x^2 - (\sum x)^2)(n\sum y^2 - (\sum y)^2)}} \quad \text{Ec. 18}$$

En los análisis químicos se obtienen valores iguales o superiores a 0,999.

Límite de detección:

Es la menor concentración de analito en una muestra que puede ser detectada siguiendo el proceso completo del método con un nivel aceptable de confianza de que dicha concentración es mayor que el blanco. Se calcula a partir de los resultados obtenidos del blanco:

$$LD = B + 3 * Sb \qquad \text{Ec. 19}$$

LD: Límite de detección

B: Media general de los blancos

Sb: Desviación típica

Límite de cuantificación

Concentración mínima de analito que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión. Normalmente corresponde al punto inferior de la curva de calibración (excluido el blanco). Se calcula:

$$LC = B + 10 * Sb \qquad \text{Ec. 20}$$

LC: Límite de cuantificación

B: Media general de los blancos

Sb: Desviación típica

Intervalo lineal y de trabajo

En análisis cuantitativo el intervalo de trabajo es obtenido a través de la medición de muestras con diferente concentración del analito, y seleccionando el intervalo de concentración que proporciona un nivel de incertidumbre aceptable. (EURACHEM, 1998).

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal. Dentro de éste intervalo lineal de respuesta habrá una relación lineal con la concentración del analito.

El intervalo de trabajo es generalmente más amplio que el intervalo lineal y puede establecerse durante la evaluación del intervalo de trabajo. Se refiere al intervalo de valores de concentración en las disoluciones que se miden realmente y no a la concentración en la muestra original.

Incertidumbre

Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuido al mensurando.

Función de respuesta / linealidad / sensibilidad

Existen dos funciones de respuesta en el proceso típico que se han definido:

Función de respuesta instrumental (del sistema de lectura) que es la que normalmente se conoce como recta de calibrado.

Cada día se establece la función de respuesta [$L = f(P)$] con los treinta pares de valores formados por las cinco réplicas del Blanco (Bp) y de los 5 "patrones de trabajo limpios" (P1, ..., P5) de valor B teórico conocido, que cubran el intervalo de trabajo para el que se quiera desarrollar el método analítico.

Si los datos se ajustan a una recta (respuesta lineal), la ecuación de la función será del tipo:

$$L = mP + L_0 \qquad \text{Ec. 21}$$

Calculamos el coeficiente de regresión (m) de la misma y el coeficiente L_0 (valor de la ordenada en el origen), por el método de los mínimos cuadrados.

Debemos estimar también el grado de ajuste de la recta estimada a los valores de L observados, calculando el grado de determinación, r^2 , que no deberá superar unos valores prefijados, (por ejemplo deberá ser superior a 0.99), para considerar que la función es lineal en el intervalo de concentraciones de estudio además del error tipo en la estimación de P, $S_{L,P}/m$, la desviación tipo de m (S_m) y la desviación tipo de L_0 (S_{L_0}), que necesitamos para determinar los respectivos intervalos de confianza.

Los coeficientes m y L_0 son fácilmente obtenibles a través de calculadoras con funciones estadísticas. Las ecuaciones que calculan sus desviaciones tipo son:

$$S_{L_0} = S_m \sqrt{\frac{\sum P_i^2}{n}}$$

Ec. 22

$$S_m = \frac{S_{L,P}}{\sqrt{\sum (P_i - \bar{P})^2}}$$

Ec. 23

Dónde:

$$S_{L,P} = \sqrt{\frac{\sum (L_{obs} - L_{est})^2}{n - 2}}$$

Ec. 24

L_{obs} son las lecturas observadas,

L_{est} las estimadas con la recta de regresión:

$$L = mP + L_0$$

Ec. 25

n el número de pares de valores (=30 en el ejemplo) y

P_i los valores asignados a los patrones.

Por otro lado, el error tipo en la estimación de P es

$$S_{P,L} = \frac{S_{L,P}}{m}$$

Ec. 26

Si la función de respuesta no posee el grado de linealidad definido (por ejemplo un $r^2 > 0.99$), entonces se aumentará el número de Pi para descomponer la función de respuesta en tramos del intervalo de trabajo, o se investigará otra función matemática con el fin de establecer la curva que mejor se ajuste a los valores obtenidos y los niveles concretos en los que se pueden cuantificar las muestras en las condiciones de estudio.

La anterior desviación estándar ($S_{P,L}$) es una buena medida del grado de ajuste o linealidad de las observaciones al modelo lineal establecido. Se puede establecer un objetivo de valor máximo aceptable. Para ello podríamos definir el “% de $S_{P,L}$ relativo al punto central de la recta” como:

$$\%S_{P,L} \text{ relativo} = \frac{100.S_{L.P}}{\bar{P}} \quad \text{Ec. 27}$$

Función de respuesta del método: es la que se determina cuando se calcula la recuperación del método y puede coincidir exactamente con la instrumental cuando la recuperación es del 100%.

Si la función de respuesta del método no coincide con la instrumental (recuperación distinta del 100%), los datos pueden presentarse corregidos con el factor de recuperación encontrado o sin corregir. En ambos casos se deberá tener en cuenta la contribución a la incertidumbre del resultado final de la opción elegida.

Sensibilidad: la sensibilidad de una función de respuesta es la pendiente de la curva de calibración en cada punto (para una función de respuesta lineal es la pendiente m de la recta, igual en todos los puntos de la recta). Este parámetro va a ser más importante a la hora de efectuar posteriores calibraciones y realizar un seguimiento del método, que en la propia validación del mismo.

Intervalo de trabajo validado: el intervalo de trabajo validado puede coincidir con el que utilizamos al principio, en el estudio de la función de respuesta, como intervalo de trabajo deseable, pero puede haber disminuido como resultado del proceso de validación. Normalmente estará comprendido entre el límite de cuantificación y el valor asignado al mayor patrón utilizado.

2.3.2 OPERATIVIDAD DE LAS VARIABLES

Tabla 8. Operatividad de las variables

Variable		Factor a determinar
Independiente (de proceso)	$x =$ Concentración de Aniones	mg/L
Dependiente (de respuesta)	$y =$ Área	$\mu\text{S} \cdot \text{min}$

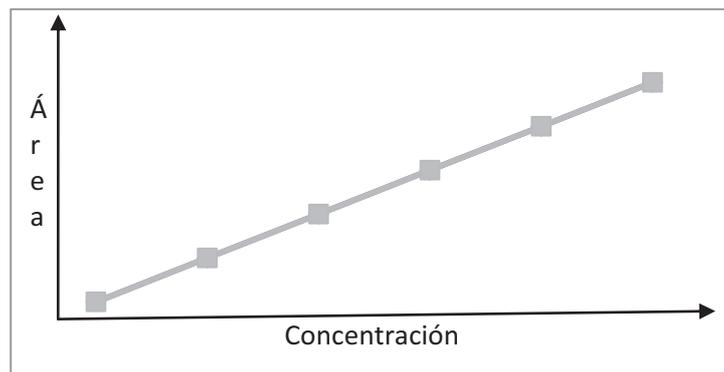


Fig. 7 Curva de calibración con los seis niveles de concentración.

$$y = ax + b$$

Ec. 28

En donde y es la variable dependiente de x

2.4. Métodos

2.4.1. Toma de muestras

El objetivo de la toma de muestras es recoger una porción de material adecuada para ser fácilmente transportada al Laboratorio de Análisis para su investigación, pero de igual manera debe ser suficiente para cada uno de los análisis requeridos.

La muestra debe ser homogénea y representativa de las características medias del total del material muestreado. Esto supone que la concentración de cualquier componente en la muestra será idéntica (o razonablemente idéntica) a la existente en la masa global (Ramos, *et al*; 2003).

En el transcurso del transporte de la muestra desde el lugar de toma hasta el Laboratorio donde se practicaron los análisis podía ocurrir que las características físico-químicas y microbiológicas de la muestra varíen. Esto se evitó en lo posible reduciendo al mínimo el tiempo transcurrido entre la toma de muestra y determinación y conservando la muestra en cadena de frío a 4°C, como medio de preservación que no altere de forma perceptible su calidad.

La variación de características en aguas con alto contenido en materias orgánicas o materiales biológicos vivos, siempre será muy superior a aquéllas que tienen poca presencia biológica (Ramos, *et al*; 2003).

La toma de muestras de agua a analizar se realizó en cinco puntos específicos del Lago San Pablo, para cada punto se detallan sus coordenadas (Ver tabla 9), además se realizó el muestreo del agua de consumo de los habitantes de la población aledaña.

Tabla 9. Sitios específicos de toma de muestras

PUNTOS	COORDENADAS
PUNTO 1	0°12'19.70" N; 78°13'13.31"O;
PUNTO 2	0°12'15.30" N; 78°13'14.57"O;
PUNTO 3	0°12'15.66" N; 78°13'17.78"O;
PUNTO 4	0°12'20.03" N; 78°13'16.85"O;
PUNTO 5	0°12'17.10" N; 78°13'15.23"O;



Fig.8 Lago San Pablo (10/06/2013; 10:30 am).

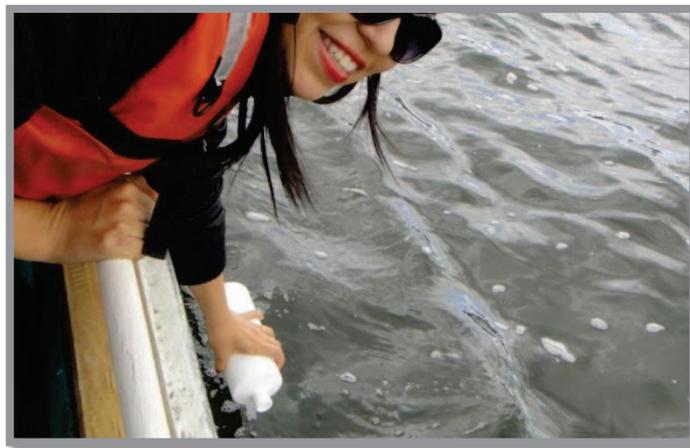


Fig. 9 Toma de muestras en los respectivos frascos de 1 mL (10/06/2013; 10:45 am).



Fig. 10 Muestras transportadas en cadena de frío a 4 °C (10/06/2013; 11:45 am).

Materiales

- 20 Frascos de plástico de un litro (1 L)
- Etiquetas
- Guantes de látex
- GPS
- Cooler
- Hielo seco
- Tiras de pH

Procedimiento

- Se seleccionaron cinco puntos de muestreo a lo largo del lago.
- De cada punto se recolectó tres litros (3 L) (Un litro (1 L) en cada frasco) de agua superficial del lago.
- De igual forma se recolectó tres litros (3 L) de agua de consumo de tres salones de comida del sector aledaño.
- Las muestras fueron recolectadas en frascos de plástico de color blanco, tapa blanca y contratapa y finalmente transportadas a los laboratorios en cadena de frío a 4 °C.

2.4.2. Análisis de laboratorio

Método APHA 4110

Determinación de aniones mediante cromatografía de iones

A menudo se presenta la necesidad de realizar la determinación de aniones comunes, como: bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato, para identificar la naturaleza precisa de un agua y determinar la necesidad de un tratamiento concreto.

Pese a que se dispone de métodos convencionales colorimétricos y electrométricos para determinar los aniones individuales, únicamente la *cromatografía iónica* proporciona una técnica instrumental única que se puede utilizar para hacer una medida secuencial y rápida. La cromatografía de iones elimina la necesidad de utilizar reactivos peligrosos y distingue eficazmente los haluros de los óxidos.

Método APHA 4110

Cromatografía de iones con supresión química de la conductividad del disolvente.

Principio:

Se inyecta una muestra de agua en una corriente de disolvente carbonato-bicarbonato la misma que pasa a través de una serie de intercambiadores iónicos. Los aniones que interesan se separan según sus afinidades relativas mediante un intercambiador de baja capacidad, fuertemente aniónico. Los aniones separados son dirigidos hacia un intercambiador catiónico

fuertemente ácido (supresor de lecho de empaquetamiento compacto o a través de un supresor de fibra).

En el supresor, los aniones separados se transforman en su forma ácida de alta conductividad, y el disolvente carbonato-bicarbonato se convierte en ácido carbónico débilmente conductor. Los aniones separados en sus formas ácidas se miden por conductividad. Se identifican sobre la base del tiempo de retención, comparado con los patrones. La determinación cuantitativa se realiza midiendo la altura del pico o la superficie que éste delimita.

Inferencias:

Toda sustancia cuyo tiempo de retención coincida con el de un anión a determinar producirá interferencias. Es así como las concentraciones relativamente bajas de ácidos orgánicos de bajo peso molecular interfieren con la determinación del cloruro y del fluoruro. Una concentración elevada de cualquier ion interfiere con la resolución de otros. Diluyendo la muestra se evitan muchas interferencias.

El método es aplicable a aguas superficiales, subterráneas, y potables, agua residual tratada y algunas aguas de procesos industriales. Las modificaciones tales como una concentración previa de la muestra, dilución de gradiente o reinyección de porciones de la muestra diluida pueden aliviar algunas interferencias.

Mínima concentración detectable:

La concentración detectable mínima de un anión está en función del tamaño de la muestra y la escala de conductividad utilizada.

Instrumental:

a) Cromatógrafo de iones, que incluya una válvula de inyección, un dosificador, columnas supresoras de protección o separación, supresores de membrana, una célula de conductividad de pequeño volumen y temperatura compensada (6 ul o menos) y un registrador de gráficas con capacidad para respuesta a escala completa de 2 segundos o menos. El integrador electrónico de picos es opcional. Se debe usar un cromatógrafo capaz de suministrar de 2 a 5 ml de diluyente por minuto a una presión de 1.400 a 6.900 kPa.



Fig. 11 Cromatógrafo de intercambio iónico con supresión química

Modelo: DIONEX ISC - 1000

b) Columna separadora de aniones, con resina pelicular intercambiadora de aniones, de baja capacidad, con base de estireno divinilbenceno, con capacidad de resolución para bromuros, cloruros, nitratos, nitritos, fosfatos y sulfatos; 4 x 250 mm.



Fig. 12 Columna de intercambio iónico para aniones, DIONEX IonPack AS 14, de 4 x 250 mm. y Guarda columna de intercambio para aniones, DIONEX IonPack AG de 4 x 50 mm.

c) Columna protectora, idéntica a la separadora, excepto que es 4 x 50 mm para proteger la separadora de obstrucciones por partículas y materia orgánica.

d) Supresora: usar una de las siguientes:

- Columna supresora, resina cambiadora de cationes, de gran capacidad, con poder para transformar el diluyente y los aniones separados en sus formas ácidas.
- Supresora de fibra de membrana: membrana cambiadora de cationes capaz de transformar continuamente el diluyente y los aniones separados en sus formas ácidas.



Fig. 13 Sistema supresor de conductividad continuo, DIONEX ASRS 300 de 4mm.

Reactivos:

a) Agua desionizada o destilada, libre de interferencias al límite mínimo de detección de cada constituyente y filtrada con filtro de membrana de 0,2 μm para evitar que se obturen las columnas.

b) Solución diluyente, bicarbonato de sodio - carbonato de sodio, NaHCO_3 0,5M - Na_2CO_3 0,5M: Colocar en un balón 7 mL de Na_2CO_3 0,5M, más 2 mL de NaHCO_3 0,5M y aforar con agua tipo 1 a 1000 mL.

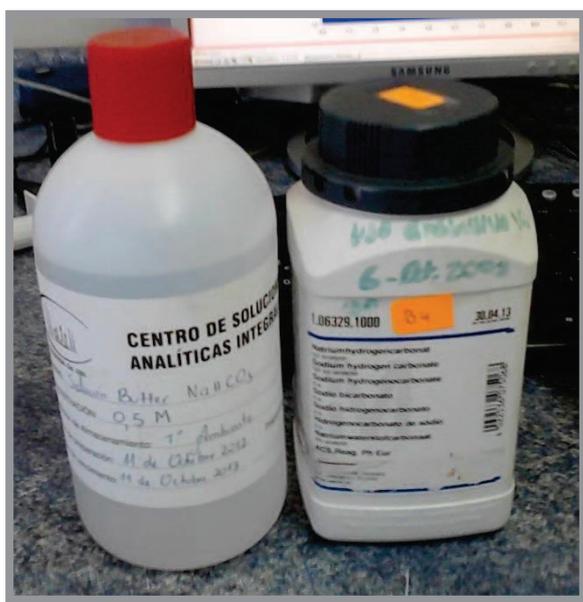


Fig. 14 Sodio hidrógeno carbonato para análisis NaHCO_3 (Merck)

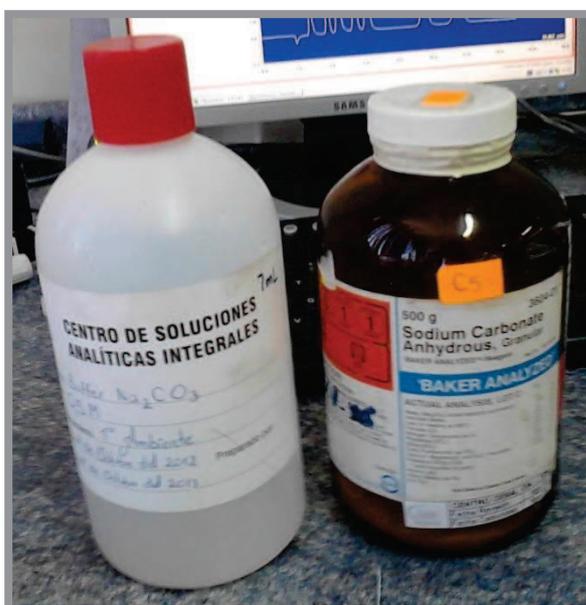


Fig. 15 Carbonato de sodio anhidro para análisis Na_2CO_3 (Merck)



Fig. 16 NaHCO_3 0,5M - Na_2CO_3 0,5M **Fig. 17** Preparación de la solución diluyente

c) Solución regenerante 1, H_2SO_4 1N: se debe usar cuando el supresor no se regenera de forma continua.

d) Solución regenerante 2, H_2SO_4 0,025N: diluir 2,8 ml de H_2SO_4 hasta 4 l o 100 ml de solución regenerante 1 a 4 l. Se debe usar este regenerante con el sistema supresor continuo de fibra de regeneración.

e) Soluciones aniónicas patrón, 1000 mg/l: preparar una serie de soluciones aniónicas patrón pesando la cantidad indicada de sal, secada a 105°C hasta peso constante y hasta 1000

ml. Conservar en una botella de plástico en frigorífico; esas soluciones son estables durante al menos un mes, compruébese la estabilidad.

Tabla 10. Soluciones aniónicas patrón

Anión	Sal	Cantidades g/l
Cl^-	NaCl	1,6485
Br^-	NaBr	1,2876
NO_3^-	NaNO ₃	1,3707
NO_2^-	NaNO ₂	1,4998
PO_4^{-3}	KH ₂ PO ₄	1,4330
SO_4^{-2}	K ₂ SO ₄	1,8141

f) Solución patrón de trabajo combinada, rango alto: se combinan 10 ml de las soluciones aniónicas patrón de Cl^- , NO_3^- , NO_2^- y PO_4^{-3} , 1 ml de la de Br^- y 100 ml de la de SO_4^{-2} , diluir hasta 1000 ml y conservar en un frasco plástico protegido de la luz; contiene 10 mg/l de Cl^- , NO_3^- , NO_2^- y PO_4^{-3} , 1 mg de Br^- /l y 100mg de SO_4^{-2} /l. Preparar una reciente cada día.

g) Solución patrón de trabajo combinada, rango bajo: diluir 100 ml de solución patrón de trabajo combinada de rango alto, hasta 1000 ml y conservar en un frasco de plástico protegido de la luz.

h) Soluciones patrón de trabajo combinadas alternativas: preparar combinaciones apropiadas según la concentración aniónica a determinar. Si no están incluidos tanto el NO_2^- y PO_4^{3-} , el patrón de trabajo combinado será estable durante un mes.



Fig. 18 Estándar combinado de siete aniones: 7 Anion Standard (NSI Solutions)

Con las siguientes concentraciones:

Tabla 11. Estándar mix

Anion	mg/L
Fluoruro	20
Cloruro	30
Nitrito	100
Bromuro	100
Nitrato	100
Fosfato	150
Sulfato	150

Tabla 12. Se trabajó con seis niveles de concentración (cinco patrones de trabajo "limpios" más el estándar)

ANION	Nivel 1	Nivel 2	nivel3	Nivel 4	Nivel 5	NIVEL 6
Fluoruro	1	2	3	5	10	20
Cloruro	1,5	3	4,5	7,5	15	30
Nitrito	5	10	15	25	50	100
Bromuro	5	10	15	25	50	100
Nitrato	5	10	15	25	50	100
Fosfato	7,5	15	22,5	37,5	75	150
Sulfato	7,5	15	22,5	37,5	75	150
Volumen	5	5	15	25	25	
Aforo	100	50	100	100	50	



Fig. 19 Seis niveles de concentración

Procedimiento:

- **Puesta a punto del método:**

Inicialmente se evaluaron los parámetros de temperatura y presión del equipo, factores de pre-iniciación de fundamental importancia en la validación del método, para cual de determinó una temperatura constante de 30 °C.

Por otro lado la estabilidad en el factor presión se consiguió con el uso de una bomba de aire, la cual se conectó a la fase móvil, obteniendo como resultado positivo una presión relativamente constante en cada uno de los análisis.



Fig. 20 Bomba de presión.

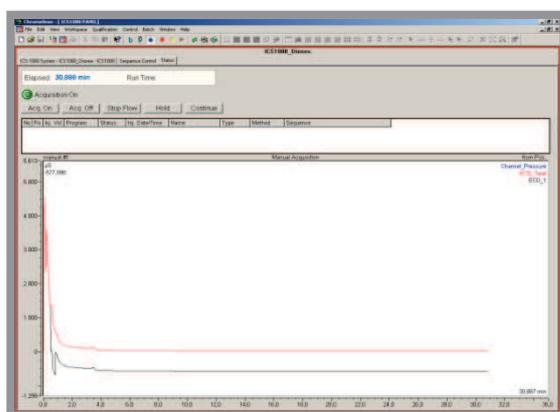


Fig. 21 Presión y conductividad

a) Equilibrado del sistema: Conectar el cromatógrafo de iones y ajustar el flujo de diluyente de 2 a 3 ml/min, ajustar el detector normalmente a 10 us y dejar que se equilibre el sistema de 15 a 20 min. Una línea basal estable indica condiciones de equilibrio, ajustar la ordenada del detector para dejar en cero la conductividad del diluyente; con el supresor de fibra o membrana, ajústese el flujo de regeneración, manteniendo la estabilidad usualmente de 2,5 a 3ml/min.



Fig. 22 Equilibrado del sistema

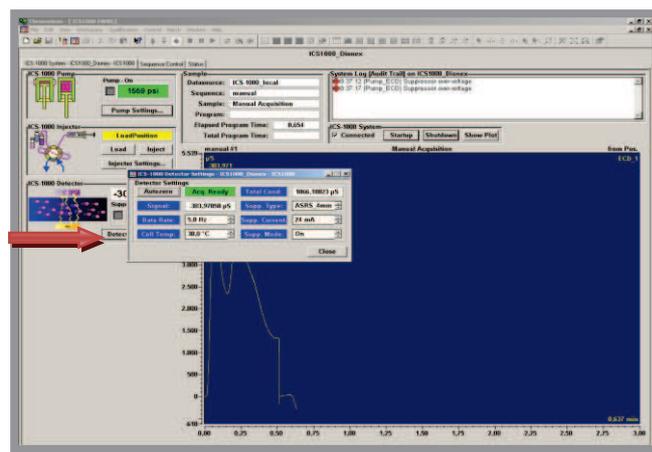


Fig. 23 Se ajusta la temperatura del sistema y se encera al mismo con el fin de establecer valores de conductividad entre 18 y 20 uS.

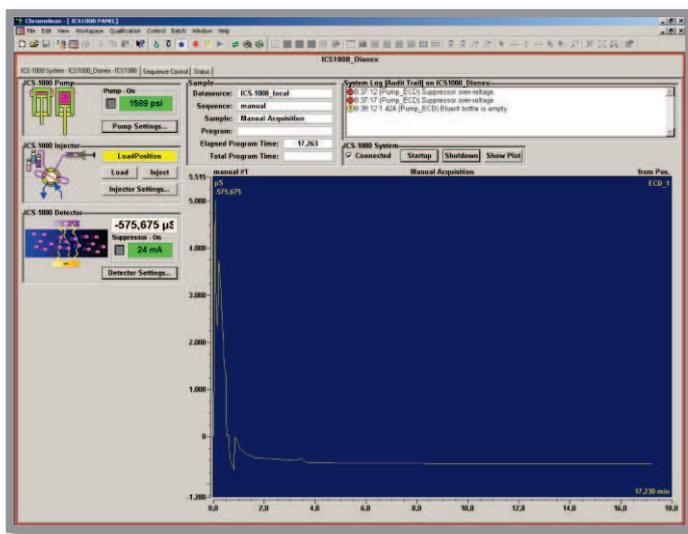


Fig. 24 Una línea basal estable indica condiciones de equilibrio, aproximadamente a los 18 a 30 minutos.

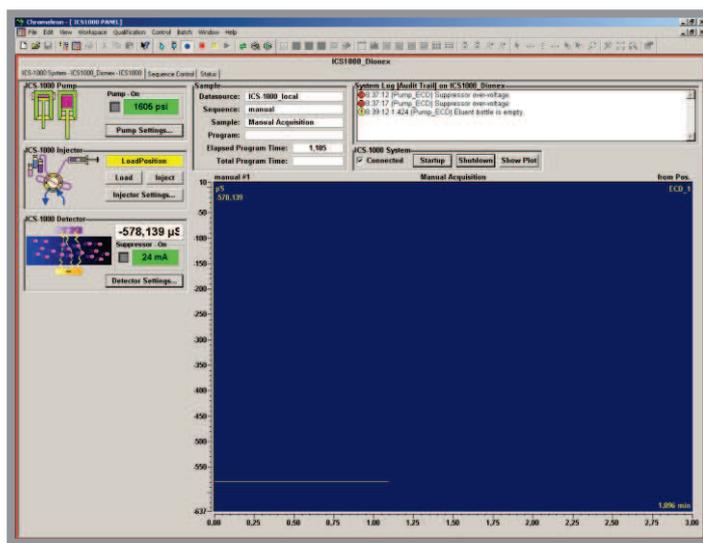


Fig. 25 Sistema equilibrado en su totalidad.

b) Calibrador: inyértense patrones con un único anión o con una mezcla y determinar los tiempos de retención aproximados. Los tiempos observados varían con las condiciones pero si

se usan diluyente y columna separadora de aniones estándar la retención será siempre en el orden Cl^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Inyectar al menos tres concentraciones distintas para cada anión a determinarse y construir una curva de calibrado sobre papel lineal de gráficas, comparando la altura o área de los picos con la concentración. Recalibrar siempre que se cambie el ajuste del detector. Con un sistema que requiera generación del supresor, la interacción de NO_2^- con el supresor puede dar resultados de NO_2^- erróneos; ésta determinación a de realizarse cuando el supresor esté en la misma fase de agotamiento que en la fase de estandarización; otra opción es recalibrar frecuentemente.

c) Análisis de la muestra: si fuera necesario, se eliminarán las partículas de la muestra por filtración a través de un filtro de membrana prelavado de 0,2 μm de diámetro de poro. Usando una jeringa prelavada de 1 a 10 ml de capacidad equipada con cono, inyectar la muestra o el estándar. Inyectar suficiente muestra para lavar varias veces el dosificador: para un dosificador de 0,1 ml inyectar al menos 1ml. Cambiar el modo de operación del cromatógrafo de carga a inyección y registrar sobre la gráfica las alturas de los picos y los tiempos de retención. Después de la aparición del último pico (SO_4^{2-}) y la señal de conductividad haya vuelto a la línea basal, se puede inyectar otra muestra.



Fig. 26 Filtros de jeringa de 0,45 μm .



Fig. 27 Jeringa prelavada de 1 mL de capacidad con filtro, sin aguja.

d) Regeneración: para sistemas sin supresión de fibra, regenerar con H_2SO_4 1N, siguiendo las instrucciones del fabricante, cuando la línea basal de conductividad supere los 300 μS con la columna supresora conectada.

Cálculos:

Calcular la concentración de cada anión, en miligramos por litro, por referencia a la curva de calibrado adecuado.

Alternativamente, cuando la respuesta sea lineal, se usará la ecuación:

$$C = H \times F \times D \text{ Ec. 29}$$

Dónde:

C= mg de anion/l,

H= altura o área del pico,

F= factor de respuesta = concentración del estándar/altura (o área) del patrón, y

D= factor de dilución para las muestras que la presiden.

- **Los resultados se interpretaron en: DIONEX SOFTWARE CHROMELEON.**

Temperatura

La temperatura preliminar debe tomarse en el sitio de muestreo, El termómetro se sumerge en el agua, preferiblemente con el agua en movimiento, Se realiza la lectura después de la estabilización del nivel del mercurio y el análisis confirmatorio se lo realiza en el laboratorio con la ayuda del conductivímetro.

Alcalinidad

Para determinar la alcalinidad de una muestra de agua se realiza la titulación con Ácido Sulfúrico 0.02N. Los mililitros de Ácido Sulfúrico utilizados por mil entre los mililitros de muestra nos dan la alcalinidad, en mg/l de CaCO₃.

Potencial Hidrógeno (pH)

Se realiza la determinación in situ: introducir papel pH en un poco de agua de muestra. Escurrir y esperar unos segundos a que adquiera color, comparar el color del papel con el patrón de color, el valor de pH será aquel que corresponda a la similitud de colores. La determinación en el laboratorio se la realiza con ayuda del potenciómetro.

Determinación de Oxígeno Disuelto (OD) en muestras de agua

El oxígeno es esencial para los riachuelos y lagos saludables. El nivel de Oxígeno Disuelto (OD) puede ser un indicador de cuán contaminada está el agua y cuán bien puede dar soporte esta agua a la vida vegetal y animal de un determinado ecosistema. Generalmente, un nivel más alto de oxígeno disuelto indica agua de mejor calidad. Si los niveles de oxígeno disuelto son demasiado bajos, algunos peces y otros organismos no pueden sobrevivir.

En el proceso químico se mezclan el sulfato de manganeso con el hidróxido de potasio. En el caso de presencia de oxígeno, el Manganeso (Mn^{2+}) es oxidado a su estado superior de oxidación (Mn^{4+}) por lo que el color del precipitado se torna marrón debido a la formación de Hidróxido Mangánico.



Fig. 28 Reactivos utilizados: sulfato manganeso, reactivo cúprico alcalino y ácido sulfúrico concentrado.

Al reaccionar con ácido sulfúrico concentrado el medio se torna ácido y el precipitado de Hidróxido Mangánico $Mn(OH)_4$ se disuelve formando Sulfato Mangánico $Mn(SO_4)_2$, quien oxida el Yoduro de Potasio (KI) a Yodo (I_2).

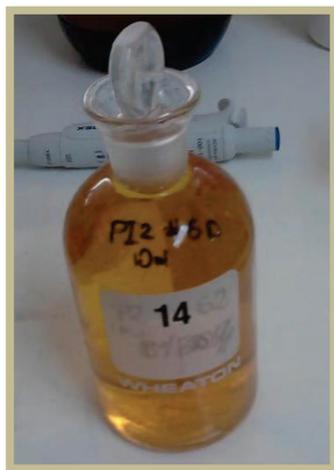


Fig. 29 Muestra de agua con ácido sulfúrico

El yodo producido en presencia del indicador de almidón, forma un complejo de color azul intenso. Al cambiar de color determina con exactitud el punto de equivalencia entre el Yodo y el Oxígeno (Ver Fig. 30).



Fig. 30 Muestra de agua con almidón

El yodo se titula con una solución de tiosulfato de sodio. La cantidad de Yodo (I_2) liberado es químicamente equivalente al Oxígeno (O_2) presente en la muestra.

Los miliequivalentes gastados de solución valorada de Tiosulfato de Sodio ($Na_2S_2O_3$) son iguales a los miliequivalentes de Yodo presentes en la solución.



Fig. 31 Muestra de agua después de la titulación

Tabla 13. Cálculos para determinar la cantidad de oxígeno presente.

ECUACIONES	LEYENDA
$N = \frac{\text{gsoluto}}{\text{peq} * v(L)}$	<p>N: normalidad</p> <p>peq: peso equivalente</p> <p>v: volumen de la solución (gastado en la bureta)</p>
$PM = \frac{\text{m soluto}}{\text{peq}}$	<p>PM: peso molecular</p> <p>m: masa de soluto</p> <p>peq: peso equivalente</p>
$\frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen (L)}}$	<p>v: volumen de la muestra de agua expresada en litros</p> <p>mg/L O₂ = ppm O₂</p>

CAPITULO III: RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la validación del método analítico APHA 4110 en el cromatógrafo de intercambio iónico con supresión química, así como el resultado del análisis cromatográfico de cada una de las muestras de agua de lago y agua de consumo y sus respectivos análisis tanto físicos como químicos.

3.1 Resultados de los análisis de laboratorio

Resultados de la linealidad:

Este cuadro resume los resultados de los coeficientes de variación de la repetibilidad y la reproducibilidad de cada nivel de concentración de las soluciones patrón de trabajo. Además se indica el porcentaje de recuperación alcanzado para cada nivel de concentración de las soluciones patrón de trabajo.

Tabla 14. Determinación de Fluoruros

Niveles	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Media	1,247	2,061	3,013	4,824	9,661	20,193
General:						
DCMW:	0,000	0,004	0,003	0,004	0,003	0,001
DCMB:	0,025	0,005	0,029	0,051	0,549	0,090
SL2:	0,008	0,001	0,009	0,016	0,182	0,030
Sr:	0,004	0,059	0,058	0,067	0,058	0,036
SR:	0,091	0,064	0,109	0,142	0,430	0,176
%CVr:	0,336	2,875	1,935	1,383	0,605	0,178
%CVR:	7,322	3,085	3,627	2,933	4,454	0,872
%R:	124,722	103,075	100,426	96,488	96,613	100,964

Tabla 15. Obtención de límite de detección y cuantificación

m:	0,263
Y₀:	-0,137
R²	0,997
LDI:	0,273
LCI:	0,802

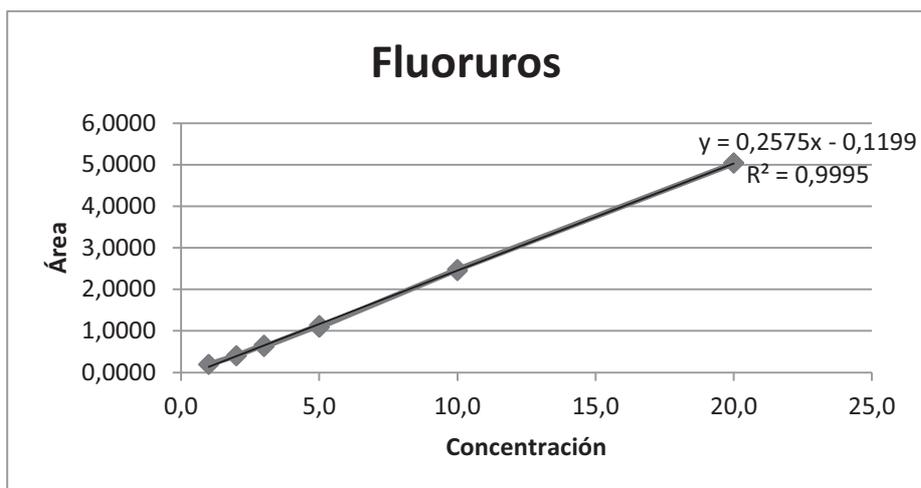


Fig. 32 Curva de calibración

Tabla 16. Determinación de Cloruros

Niveles	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Media	2,014	3,101	4,264	7,056	14,907	30,157
General:						
DCMW:	0,001	0,002	0,002	0,000	0,002	0,002
DCMB:	0,001	0,004	0,000	0,003	0,005	0,001
SL2:	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000
Sr:	0,031	0,041	0,040	0,019	0,048	0,045
SR:	0,031	0,048	0,040	0,035	0,057	0,045
%CVr:	1,544	1,307	0,934	0,274	0,322	0,151
%CVR:	1,544	1,562	0,934	0,501	0,385	0,151
%R:	134,273	103,375	94,765	94,080	99,383	100,523

Tabla 17. Obtención de límite de detección y cuantificación

m:	0,171
Y₀:	0,078
R²	0,999
LDI:	0,238
LCI:	0,700

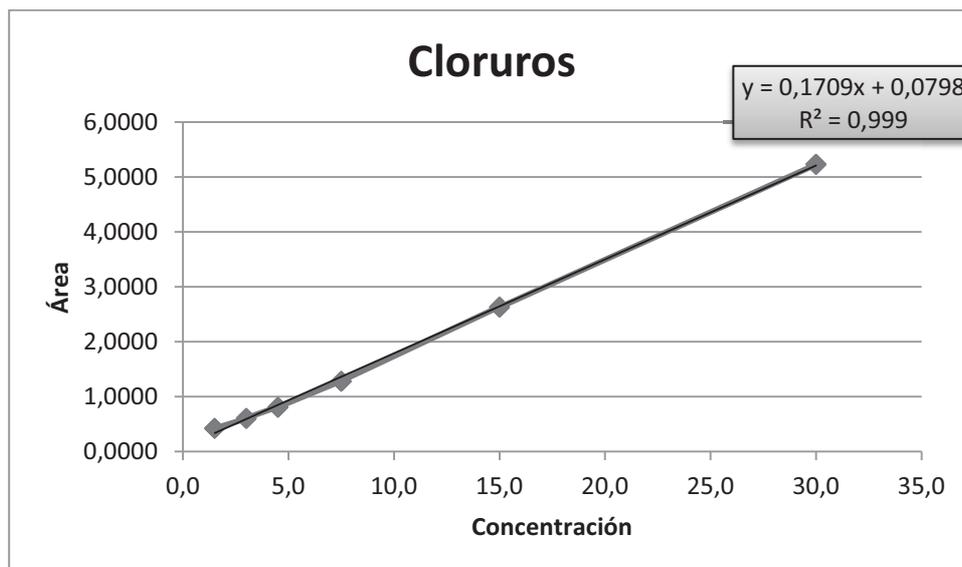


Fig. 33 Curva de calibración

Tabla 18. Determinación de Nitritos

Niveles	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Media	5,422	9,854	14,654	24,530	50,754	99,786
General:						
DCMW:	0,001	0,005	0,003	0,016	0,084	0,018
DCMB:	0,049	0,045	0,005	0,060	0,321	0,087
SL2:	0,016	0,013	0,001	0,015	0,079	0,023
Sr:	0,033	0,068	0,051	0,126	0,290	0,133
SR:	0,130	0,134	0,057	0,175	0,404	0,202
%CVr:	0,602	0,689	0,345	0,516	0,571	0,134
%CVR:	2,406	1,360	0,391	0,715	0,795	0,202
%R:	108,432	98,540	97,693	98,121	101,509	99,786

Tabla 19. Obtención de límite de detección y cuantificación

m:	0,107
Y₀:	-0,141
R²	1,000
LDI:	0,424
LCI:	1,247

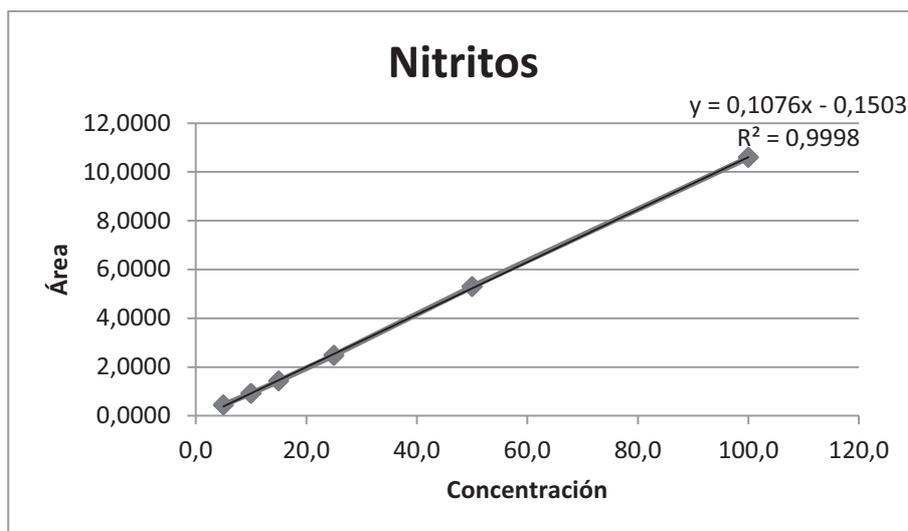


Fig. 34 Curva de calibración

Tabla 20. DETERMINACIÓN DE BROMUROS

Niveles	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Media	6,861	10,761	14,860	23,328	47,840	101,350
General :						
DCMW:	0,001	0,001	0,000	0,001	0,005	0,013
DCMB:	0,021	0,015	0,025	0,010	0,252	0,056
SL2:	0,007	0,005	0,008	0,003	0,082	0,014
Sr:	0,031	0,027	0,021	0,035	0,071	0,113
SR:	0,088	0,074	0,094	0,064	0,295	0,165
%CVr:	0,459	0,248	0,138	0,149	0,148	0,112
%CVR:	1,278	0,683	0,630	0,273	0,618	0,163
%R:	137,227	107,606	99,070	93,310	95,680	101,350

Tabla 21. OBTENCIÓN DE LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

m:	0,080
Y₀:	-0,261
R²	0,998
LDI:	1,152
LCI:	3,386

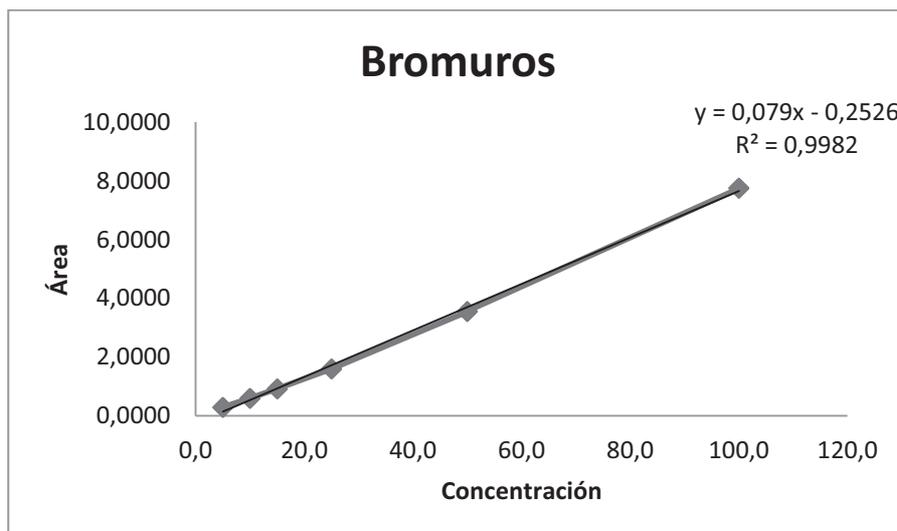


Fig. 35 Curva de calibración

Tabla 22. Determinación de Nitratos

Niveles	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Media	6,830	10,688	14,584	23,847	47,721	101,330
General:						
DCMW:	0,001	0,002	0,006	0,002	0,007	0,012
DCMB:	0,028	0,006	0,009	0,175	0,094	0,004
SL2:	0,009	0,001	0,001	0,058	0,029	0,000
Sr:	0,024	0,047	0,077	0,040	0,085	0,110
SR:	0,098	0,060	0,083	0,244	0,190	0,110
%CVr:	0,355	0,440	0,530	0,169	0,179	0,109
%CVR:	1,442	0,558	0,571	1,022	0,398	0,109
%R:	136,599	106,880	97,226	95,389	95,442	101,330

Tabla 23. Obtención de límite de detección y cuantificación

m:	0,107
Y₀:	-0,352
R²	0,998
LDI:	1,138
LCI:	3,345

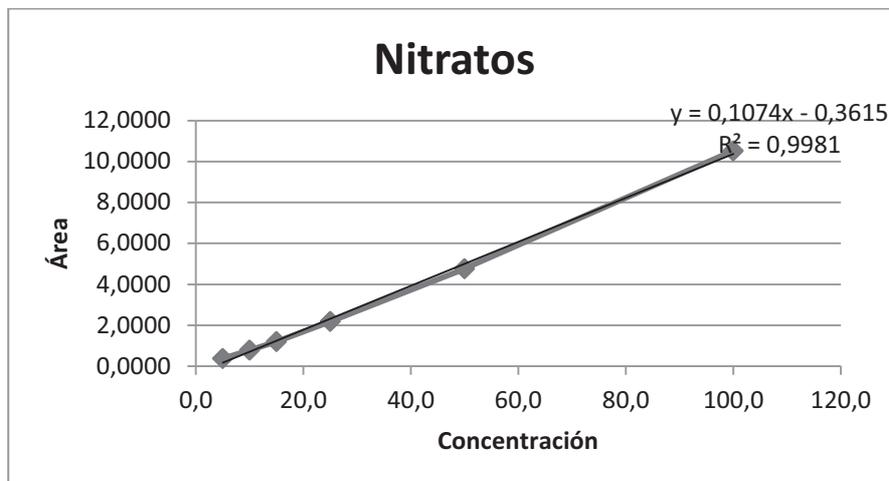


Fig. 36 Curva de calibración

Tabla 24. Determinación de Fosfatos

Niveles	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Media	10,168	16,033	22,270	35,247	71,840	151,941
General:						
DCMW:	0,002	0,009	0,003	0,042	0,021	0,002
DCMB:	0,004	0,014	0,071	0,003	0,425	0,082
SL2:	0,001	0,002	0,023	0,000	0,135	0,027
Sr:	0,045	0,094	0,055	0,206	0,144	0,045
SR:	0,051	0,102	0,160	0,206	0,394	0,170
%CVr:	0,441	0,584	0,245	0,583	0,201	0,030
%CVR:	0,499	0,637	0,720	0,583	0,549	0,112
%R:	135,576	106,889	98,979	93,992	95,787	101,294

Tabla 25. Obtención de límite de detección y cuantificación

m:	0,051
Y₀:	-0,244
R²	0,998
LDI:	1,625
LCI:	4,778

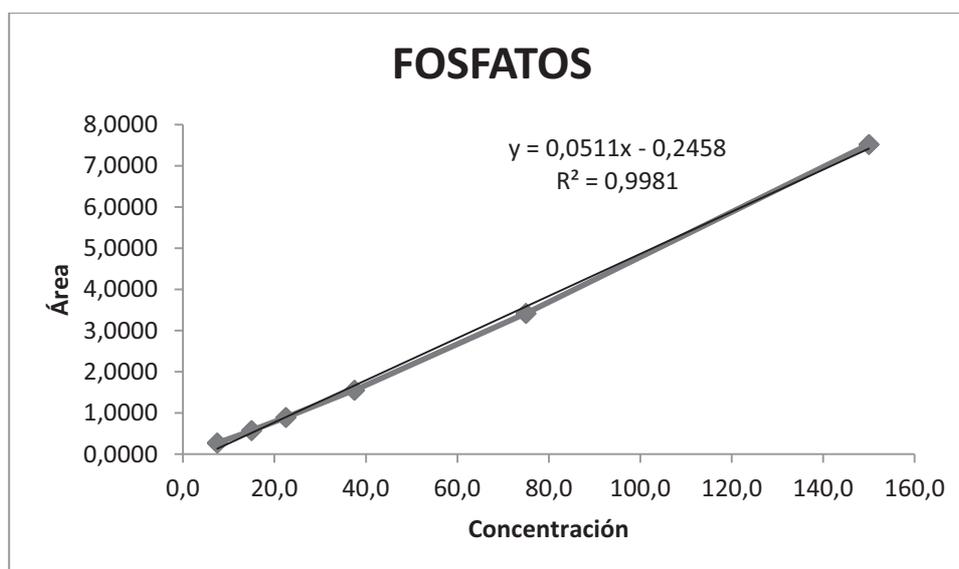


Fig. 37 Curva de calibración

Tabla 26. Determinación de Sulfatos

Niveles	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Media	10,008	15,941	22,106	35,107	72,801	151,537
General :						
DCMW:	0,001	0,003	0,005	0,025	0,259	0,048
DCMB:	0,065	0,165	0,131	0,259	5,777	0,985
SL2:	0,021	0,054	0,042	0,078	1,839	0,312
Sr:	0,029	0,055	0,073	0,160	0,509	0,218
SR:	0,149	0,239	0,217	0,321	1,448	0,600
%CVr:	0,293	0,346	0,332	0,455	0,699	0,144
%CVR:	1,492	1,500	0,984	0,916	1,990	0,396
%R:	133,443	106,271	98,248	93,618	97,068	101,025

Tabla 27. Obtención de límite de detección y cuantificación

m:	0,134
Y₀:	-0,585
R²	0,999
LDI:	1,450
LCI:	4,262

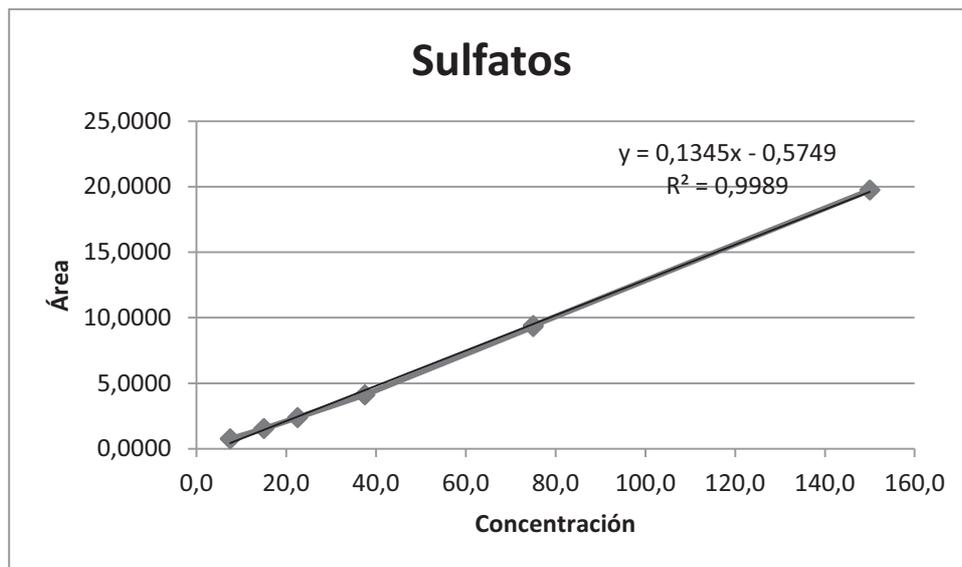


Fig. 38 Curva de calibración

Resultados de la precisión

Precisión/ exactitud fluoruros

Muestra de agua

WS-089

Assigned Value = 1,91 mg/L

Acceptance Limits = 1,72-2,10

Tabla 28.

Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
2,067	2,015	1,979
2,011	2,043	1,851
2,084	2,070	1,860
1,998	2,101	1,926
2,044	2,126	1,927

Porcentaje de Recuperación -Coeficiente de Variación de la Repetibilidad y Reproducibilidad

Muestras enriquecidas

Tabla 29.

1,0917			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	1,76	1,75	1,75
2	1,77	1,78	1,78
3	1,77	1,76	1,76
4	1,78	1,76	1,76
5	1,75	1,77	1,77
Valor medio	1,77	1,76	1,76
s	0,01	0,01	0,01
RSD	0,71	0,56	0,56

Tabla 30.

2,1		
Dia 1/A	DIA 2/B	DIA 3/A
3,01	3,00	2,96
3,00	3,05	2,99
2,96	2,99	3,00
3,01	3,00	3,01
3,05	2,97	3,00
3,00	3,00	2,99
0,03	0,03	0,02
1,11	0,99	0,66

Tabla 31.

3,1		
Dia 1/A	DIA 2/B	DIA 3/A
4,51	4,45	4,47
4,44	4,44	4,44
4,43	4,13	4,46
4,52	4,42	4,47
4,37	4,47	4,52
4,45	4,38	4,47
0,06	0,14	0,03
1,36	3,26	0,65

Tabla 32.

Recuperación			
	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	mg/mL	1,9108	92,35
%R	mg/mL	2,9108	103,06
%R	mg/mL	3,9108	113,40

Materiales de referencia**MUESTRA DE AGUA**

Tabla 33.

1,91			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	2,0672	2,0151	1,9790
2	2,0107	2,0433	1,8505
3	2,0837	2,0701	1,8602
4	1,9976	2,1013	1,9260
5	2,0438	2,1256	1,9274
Valor medio	2,0406	2,07	1,91
s	0,04	0,04	0,05
RSD	1,79	2,13	2,79

Tabla 34.

Recuperación			
	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	mg/L	1,91	107,64

Tabla 35.

NIVEL	1,0917	2,1	3,1
Lím. Repetib. (Lr)	0,031414586	0,083666157	0,168979576
Lím. Reproduc. (LR)	0,029858307	0,083691035	0,308431608

Precisión- Coeficiente de Variación entre analistas

Tabla 36.

Muestra enriquecida		
Conc.	Coeficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	Analista B
1,09	0,64	0,50
2,09	0,99	0,89
3,09	1,36	3,26

Tabla 37.

Muestra enriquecida	
Coefficiente de Variación-Reproducibilidad	
Conc.	Analista A/Analista B
1,09	0,60
2,09	1,00
3,09	2,49

Tabla 38.

Material de referencia	Coefficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	Analista B
Agua	1,60	1,91

Tabla 39.

Material de referencia	Coefficiente de Variación-Reproducibilidad
	Analista A/Analista B
Agua	2,01

Precisión/ exactitud fluoruros

Muestra de agua

WS-090

Assigned Value = 1,66 mg/L

Acceptance Limits = 1,49-1,83

Tabla 40.

Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1,775	1,772	1,784
1,767	1,751	1,753
1,792	1,778	1,773
1,754	1,760	1,780
1,752	1,785	1,781

Concentración de material de referencia mg/L

Materiales de referencia

Tabla 41. Muestra de agua

1,66			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	1,7750	1,7716	1,7843
2	1,7672	1,7512	1,7531
3	1,7916	1,7780	1,7726
4	1,7541	1,7604	1,7799
5	1,7517	1,7848	1,7814
Valor medio	1,7679	1,77	1,77
s	0,02	0,01	0,01
RSD	0,92	0,76	0,71

Tabla 42.

Recuperación			
	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	mg/L	1,66	106,54

Tabla 43.

Material de referencia	Coeficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	Analista B
Agua	0,83	0,68

Tabla 44.

Material de referencia	Coeficiente de Variación- Reproducibilidad
	Analista A/Analista B
Agua	0,80

Precisión/ exactitud cloruros

Muestra de agua

WS-089

Assigned Value = 128 mg/L

Acceptance Limits = 108-147

Tabla 45.

Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
122	126	122
123	129	126
125	125	128
128	120	122
122	122	126

Concentración de material de referencia mg/L

Porcentaje de Recuperación -Coeficiente de Variación de la Repetibilidad y Reproducibilidad

Tabla 46. Muestras enriquecidas

32,94			
test:	DIA 1/A	DIA 2/B	DIA 3/A
1	29,75	32,63	32,82
2	32,63	32,49	32,62
3	32,73	32,50	32,71
4	32,60	32,44	32,37
5	32,62	32,65	32,24
Valor medio	32,07	32,54	32,55
s	1,29	0,09	0,24
RSD	4,03	0,29	0,73

Tabla 47.

34,4		
Dia 1/A	DIA 2/B	DIA 3/A
35,01	34,99	35,18
35,03	34,95	34,47
34,40	34,48	34,60
35,52	34,63	34,73
34,74	34,47	34,89
34,94	34,70	34,77
0,41	0,25	0,27
1,18	0,73	0,79

Tabla 48.

35,9		
Dia 1/A	DIA 2/B	DIA 3/A
36,72	36,37	36,50
37,04	36,85	36,78
36,99	36,97	37,05
36,57	36,82	36,77
36,94	37,05	37,09
36,85	36,81	36,84
0,20	0,27	0,24
0,54	0,72	0,66

Tabla 49.

Recuperación			
	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	mg/L	32,94	98,32
%R	mg/L	34,4	101,06
%R	mg/L	35,9	102,49

Tabla 50.

MUESTRA DE AGUA

128			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	122	126	122
2	123	129	126
3	125	125	128
4	128	120	122
5	122	122	126
Valor medio	124	124	125
s	2,68	3,52	2,65
RSD	2,17	2,84	2,12

TABLA 51.

Recuperación

	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	mg/L	128	96,89

Tabla 52.

NIVEL	32,94	34,4	35,9
Lím. Repetib. (Lr)	3,239359743	1,034247886	0,562099395
Lím. Reproduc. (LR)	2,520500341	0,967991315	0,623785115

Precisión: Coeficiente de Variación entre analistas

Tabla 53.

Muestra enriquecida		
Conc.	Coefficiente de Variación- Repetibilidad	
	Analista A	analista B
32,94	3,61	0,26
34,44	1,06	0,65
35,94	0,54	0,72

Tabla 54.

Muestra enriquecida	
Coefficiente de Variación- Reproducibilidad	
Conc.	Analista A/Analista B
32,94	2,79
34,44	0,99
35,94	0,60

Tabla 55.

Material de referencia	Coefficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	Analista B
Agua	1,94	2,54

Tabla 56.

Material de referencia	Coefficiente de Variación- Reproducibilidad
	Analista A/Analista B
Agua	2,38

Precisión/ exactitud Cloruros

Muestra de agua

WS-090

Assigned Value = 105 mg/L

Acceptance Limits = 89.3-121

Tabla 57.

Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
112	116	109
113	118	116
115	115	118
118	110	112
112	112	113

Concentración de material de referencia mg/L

Tabla 58.

MUESTRA DE AGUA

105			
test:	DIA 1/A	Dia 2/B	DIA 3/A
1	112	116	109
2	113	118	116
3	115	115	118
4	118	110	112
5	112	112	113
Valor medio	114	114	114
s	2,49	3,50	3,48
RSD	2,18	3,06	3,06

Tabla 59.

RECUPERACIÓN

	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	mg/L	105	108,67

Tabla 60.

Material de referencia	Coeficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	Analista B
Agua	1,95	2,74

Tabla 61.

Material de referencia	Coficiente de Variación- Reproducibilidad
	Analista A/Analista B
Agua	2,51

Precisión/ exactitud Nitritos

Porcentaje de Recuperación -Coeficiente de Variación de la Repetibilidad y Reproducibilidad

Tabla 62. Muestras enriquecidas

5			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	5,49	5,44	5,48
2	5,43	5,50	5,42
3	5,47	5,44	5,47
4	5,44	5,49	5,45
5	5,51	5,48	5,49
Valor medio	5,47	5,47	5,46
s	0,03	0,03	0,03
RSD	0,61	0,56	0,51

Tabla 63.

10,0		
Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
9,39	9,09	9,86
9,54	9,17	9,89
9,51	9,26	9,93
9,62	9,59	9,94
9,67	9,79	9,98
9,54	9,38	9,92
0,11	0,30	0,05
1,16	3,17	0,47

Tabla 64.

15,0		
Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
14,32	14,34	14,36
14,48	14,43	14,37
14,65	14,38	14,47
14,59	14,34	14,32
14,39	14,51	14,35
14,49	14,40	14,38
0,14	0,07	0,06
0,94	0,51	0,39

Tabla 65.

Recuperación

	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	mg/L	5	109,33
%R	mg/L	10,0	96,15
%R	mg/L	15,0	96,15

Tabla 66.

NIVEL	5	10,0	15,0
Lím. Repetib. (Lr)	0,084084747	0,276099236	0,379760922
Lím. Reproduc. (LR)	0,084817668	0,639425231	0,314808053

Precisión- Coeficiente de Variación entre analistas**Tabla 67.**

Muestra enriquecida		
Conc.	Coeficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	analista B
5,00	0,55	0,50
10,00	1,03	2,84
15,00	0,94	0,51

Tabla 68.

Muestra enriquecida	
Coefficiente de Variación- Reproducibilidad	
Conc.	Analista A/Analista B
5,00	0,55
10,00	2,41
15,00	0,78

Precisión/ exactitud Bromuros

Porcentaje de Recuperación -Coeficiente de Variación de la Repetibilidad y Reproducibilidad

Muestras enriquecidas

Tabla 69.

8,4428			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	7,85	7,85	7,66
2	7,90	7,90	7,70
3	7,92	7,92	7,58
4	7,98	7,98	7,66
5	8,06	8,06	7,70
Valor medio	7,94	7,94	7,66
s	0,08	0,08	0,05
RSD	1,02	1,02	0,68

Tabla 70.

13,4		
Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
12,85	12,85	12,77
12,81	12,81	12,82
12,77	12,77	12,54
12,88	12,88	12,75
12,95	12,95	12,81
12,85	12,85	12,74
0,07	0,07	0,11
0,52	0,52	0,90

Tabla 71.

18,4		
Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
17,47	17,47	17,40
17,32	17,48	17,57
17,17	17,17	17,35
17,45	17,12	17,39
17,28	17,28	17,54
17,34	17,30	17,45
0,12	0,16	0,10
0,71	0,94	0,56

Tabla 72.

Recuperación			
	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	ug/mL	8,4428	92,97
%R	mg/mL	13,4	95,32
%R	mg/mL	18,4	94,15

Tabla 73.

NIVEL	8,4428	13,4	18,4
Lím. Repetib. (Lr)	0,203896494	0,167608481	0,344084829
Lím. Reproduc. (LR)	0,214925776	0,176674852	0,384824411

Precisión- Coeficiente de Variación entre analistas

Tabla 74.

Muestra enriquecida		
Conc.	Coeficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	analista B
8,44	0,92	0,92
13,44	0,47	0,47
18,44	0,71	0,94

Tabla 75.

Muestra enriquecida	
Coefficiente de Variación- Reproducibilidad	
Conc.	Analista A/Analista B
8,44	0,97
13,44	0,49
18,44	0,79

Precisión/ exactitud Nitratos

Muestra de agua WS-089

Assigned Value = 8,13 mg/L

Acceptance Limits = 7,32-8,94

Tabla 75.

Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
7,95	8,03	7,74
7,96	8,18	7,94
7,90	7,96	7,74
8,02	7,95	8,02
7,77	7,85	7,87

Concentración de material de referencia mg/L

Porcentaje de Recuperación -Coeficiente de Variación de la Repetibilidad y Reproducibilidad

Tabla 76.

Muestras enriquecidas

12,1067			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	11,12	11,12	11,06
2	11,07	11,07	11,11
3	10,89	11,08	11,07
4	11,07	11,07	11,06
5	11,08	11,08	11,04
Valor medio	11,04	11,08	11,07
s	0,09	0,02	0,03
RSD	0,82	0,19	0,25

Tabla 77.

17,1		
Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
15,89	15,88	15,91
15,84	15,85	15,86
15,86	15,91	15,91
15,85	15,91	15,86
15,85	15,90	15,90
15,86	15,89	15,89
0,02	0,02	0,03
0,12	0,15	0,16

Tabla 78.

22,1		
Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
19,98	19,94	20,02
20,00	19,97	19,92
19,98	19,97	19,92
19,95	19,95	19,93
20,02	19,93	20,00
19,99	19,95	19,96
0,03	0,02	0,05
0,13	0,08	0,23

Tabla 79.**Recuperación**

	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	mg/L	12,1067	91,40
%R	mg/L	17,1	92,83
%R	mg/L	22,1	90,31

Materiales de referencia**Tabla 80.****MUESTRA DE AGUA**

8,13			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	7,95	8,03	7,74
2	7,96	8,18	7,94
3	7,90	7,96	7,74
4	8,02	7,95	8,02
5	7,77	7,85	7,87
Valor medio	7,92	7,99	7,86
s	0,09	0,12	0,12
RSD	1,18	1,54	1,58

Tabla 81.

RECUPERACIÓN			
	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	mg/L	8,13	97,87

Tabla 82.

NIVEL	12,1067	17,1	22,1
Lím. Repetib. (Lr)	0,084084747	0,276099236	0,379760922
Lím. Reproduc. (LR)	0,084817668	0,639425231	0,314808053

Precisión- Coeficiente de Variación entre analistas

Tabla 83.

Muestra		
enriquecida		
Conc.	Coeficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	analista B
12,11	0,73	0,17
17,11	0,11	0,13
22,11	0,13	0,08

Tabla 84.

Muestra enriquecida	
Coefficiente de Variación- Reproducibilidad	
Conc.	Analista A/Analista B
12,11	0,59
17,11	0,17
22,11	0,14

Tabla 85.

Material de referencia	Coefficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	Analista B
Agua	1,05	1,37

Tabla 86.

Material de referencia	Coefficiente de Variación- Reproducibilidad
	Analista A/Analista B
Agua	1,38

Precisión/ exactitud Nitratos

Muestra de agua

WS-090

Assigned Value = 5,9 mg/L

Acceptance Limits = 5,31-6,49

Tabla 86.

Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
5,75	5,83	5,74
5,76	5,78	5,74
5,80	5,76	5,74
5,82	5,95	5,82
5,77	5,85	5,77

Materiales de referencia

Tabla 87.

MUESTRA DE AGUA

5,9			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	5,75	5,83	5,74
2	5,76	5,78	5,74
3	5,80	5,76	5,74
4	5,82	5,95	5,82
5	5,77	5,85	5,77
Valor medio	5,78	5,83	5,76
s	0,03	0,07	0,04
RSD	0,50	1,27	0,61

Tabla 88.

Recuperación			
	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	mg/L	5,9	98,43

Tabla 89.

Material de referencia	Coeficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	Analista B
Agua	0,45	1,14

Tabla 90.

Material de referencia	Coeficiente de Variación- Reproducibilidad
	Analista A/Analista B
Agua	1,03

Precisión/ exactitud Fosfatos

Porcentaje de Recuperación -Coeficiente de Variación de la Repetibilidad y Reproducibilidad

Muestras enriquecidas

Tabla 91.

12,8287			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	12,29	12,40	12,32
2	12,34	12,30	12,32
3	12,38	12,31	12,32
4	12,39	12,28	12,29
5	12,36	12,34	12,36
Valor medio	12,35	12,33	12,32
s	0,04	0,05	0,03
RSD	0,31	0,37	0,22

Tabla 92.

20,3		
Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
19,56	19,63	19,57
19,52	19,47	19,50
19,64	19,60	19,82
19,54	19,55	19,50
19,78	19,45	19,61
19,61	19,54	19,60
0,11	0,08	0,13
0,55	0,39	0,67

Tabla 93.

27,8		
Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
25,93	26,01	26,16
25,83	26,01	26,14
26,12	26,03	25,78
25,99	25,96	26,01
25,87	26,14	26,06
25,95	26,03	26,03
0,11	0,07	0,15
0,44	0,25	0,59

Tabla 94.

NIVEL	12,8287	20,3	27,8
Lím. Repetib. (Lr)	0,084084747	0,276099236	0,379760922
Lím. Reproduc. (LR)	0,084817668	0,639425231	0,314808053

Precisión- Coeficiente de Variación entre analistas

Tabla 95

Muestra enriquecida		
Conc.	Coeficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	analista B
12,83	0,27	0,33
20,30	0,49	0,35
27,80	0,44	0,25

Tabla 96.

Muestra enriquecida	
Coeficiente de Variación- Reproducibilidad	
Conc.	Analista A/Analista B
12,83	0,34
20,30	0,49
27,80	0,37

Precisión/ exactitud Sulfatos

Muestra de agua

WS-089

Assigned Value = 141 mg/L

Acceptance Limits = 120-162

Tabla 97.

Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
144	144	144
144	144	144
144	145	144
145	144	144
144	145	144

Concentración de material de referencia mg/L

**Porcentaje de Recuperación -Coeficiente de Variación de la Repetibilidad y
Reproducibilidad**

Tabla 98.

Muestras enriquecidas

34			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	31,43	31,52	31,60
2	31,50	31,54	31,58
3	31,64	31,65	31,59
4	31,53	31,53	31,60
5	31,58	31,67	31,55
Valor medio	31,54	31,58	31,58
s	0,08	0,07	0,02
RSD	0,24	0,23	0,07

Tabla 99.

41,1		
Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
37,13	37,21	37,25
37,18	37,05	37,24
37,21	37,21	37,17
37,05	37,05	37,18
37,25	37,21	37,19
37,16	37,15	37,21
0,08	0,09	0,03
0,20	0,23	0,09

Tabla 100

48,6		
Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
44,83	44,87	44,72
44,83	44,80	44,79
44,79	44,75	44,81
44,67	44,86	44,80
44,80	44,72	44,76
44,78	44,80	44,78
0,07	0,06	0,04
0,15	0,14	0,08

Tabla 101.

Recuperación			
	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	mg/L	34	93,83
%R	mg/L	41,1	90,35
%R	mg/L	48,6	92,07

Materiales de referencia**Tabla 102. MUESTRA DE AGUA**

141			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	144	144	144
2	144	144	144
3	144	145	144
4	145	144	144
5	144	145	144
Valor medio	144	144	144
s	0,33	0,36	0,15
RSD	0,23	0,25	0,10

tabla 103.

Tabla 103.

Recuperación			
	Unidad	Conc.	Porcentaje
%R	mg/L	141	102,39

Tabla 104.

NIVEL	34	41,1	48,6
Lím. Repetib. (Lr)	0,191507947	0,188334636	0,186512844
Lím. Reproduc. (LR)	0,207058733	0,215741465	0,174721676

Precisión- Coeficiente de Variación entre analistas

Tabla 105.

Muestra			
enriquecida			
Conc.	Coefficiente de Variación -		
	Repetibilidad		
	Analista A	analista B	
34,00	0,22	0,20	
41,10	0,18	0,21	
48,60	0,15	0,14	

Tabla 106.

Muestra enriquecida	
Coefficiente de Variación- Reproducibilidad	
Conc.	Analista A/Analista B
34,00	0,23
41,10	0,21
48,60	0,14

Tabla 107.

Material de referencia	Coefficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	Analista B
Agua	0,20	0,22

Tabla 108.

Material de referencia	Coefficiente de Variación- Reproducibilidad
	Analista A/Analista B
Agua	0,23

Precisión/ exactitud sulfatos

Muestra de agua

WS-090

Assigned Value = 197 mg/L

Acceptance Limits = 167-227

Tabla 109

Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
211	211	211
211	210	211
210	210	210
210	209	210
209	213	211

Concentración de material de referencia mg/L

Materiales de referencia

Tabla 110.
MUESTRA DE AGUA

197			
test:	Dia 1/A	Dia 2/B	Dia 3/A
1	211	211	211
2	211	210	211
3	210	210	210
4	210	209	210
5	209	213	211
Valor medio	210	211	211
s	0,55	1,36	0,14
RSD	0,26	0,65	0,07

Tabla 111.

Material de referencia	Coeficiente de Variación - Repetibilidad	
	Analista A	Analista B
Agua	0,23	0,58

Tabla 112.

Material de referencia	Coficiente de Variación- Reproducibilidad
	Analista A/Analista B
Agua	0,48

Resultados Incertidumbre:

Tabla 113. INCERTIDUMBRE FLUORUROS

Repetición	Concentración mg/L
1	1,0917
2	2,1
3	3,1
S	1,000

$$u_{\text{Precisión}} = \frac{s}{\sqrt{N}}$$

u precisión	0,58	mg/L
--------------------	------	------

Tabla 114. INCERTIDUMBRE CLORUROS

Repetición	Concentración
	mg/L
1	32,94
2	34,4
3	35,9
S	1,500
U precisión	0,87 mg/L

Tabla 115. INCERTIDUMBRE NITRITOS

Repetición	Concentración
	mg/L
1	5
2	10,0
3	15,0
S	5,000
U precisión	2,89 mg/L

Tabla 116. INCERTIDUMBRE BROMUROS

Repetición	Concentración
	mg/L
1	8,4428
2	13,4
3	18,4
S	5,000
U precisión	2,89 mg/L

Tabla 117. INCERTIDUMBRE NITRATOS

Repetición	Concentración
	mg/L
1	12,1067
2	17,1
3	22,1
S	5,000
U precisión	2,89 mg/L

Tabla 118. INCERTIDUMBRE FOSFATOS

Repetición	Concentración
	mg/L
1	12,8287
2	20,3
3	27,8
S	7,486
U precisión	4,32 mg/L

Tabla 119. INCERTIDUMBRE SULFATOS

Repetición	Concentración
	mg/L
1	34
2	41,1
3	48,6
S	7,301
U precisión	4,22 mg/L

Tabla 120. RESULTADOS ANALISIS FISICO-QUIMICO

AGUA DE LAGO	AGUA DE CONSUMO
pH: 7,89	pH: 7,79
Temperatura: 16,14 °C	Temperatura: 16,71 °C
Conductividad: 141,68 µs/cm	Conductividad: 65 uS/cm
Oxígeno Disuelto: 2,94 mg/L O ₂	Oxígeno Disuelto: 2,29 mg/L O ₂
Alcalinidad: 106 mg/L CaCO ₃	Alcalinidad: 90 mg/L CaCO ₃
Concentración Fluoruros: 1,86 mg/L	Concentración Fluoruros: 1,64 mg/L
Concentración Cloruros: 4,61 mg/L	Concentración Cloruros: 10,51 mg/L
Concentración Nitritos: No presenta	Concentración Nitritos: No presenta
Concentración Bromuro: 0,03 mg/L	Concentración Bromuro: No presenta
Concentración Nitratos: 2,35 mg/L	Concentración Nitratos: 1,94 mg/L
Concentración Fosfatos: 1,30 mg/L	Concentración Fosfatos: 0,76 mg/L
Concentración Sulfatos: 4,43 mg/L	Concentración Sulfatos: 7,80 mg/L

CAPITULO IV: DISCUSIÓN

Al realizar previamente la validación del método, en el análisis estadístico se puede observar que en el proceso de linealidad se obtuvieron coeficientes de regresión (R^2) de 0,999 en las curvas de calibración de cada uno de los aniones en estudio, este valor al ser cercano a 1 nos indica que la calidad del ajuste es muy bueno y que las predicciones realizadas a partir del modelo obtenido serán muy fiables puesto que viene a ser un modelo representativo.

Con respecto a los coeficientes de variación de la repetibilidad y reproducibilidad el valor establecido es ≤ 3 , todos los valores obtenidos tanto en la linealidad como en la precisión cumplen con esta condición.

El análisis de los límites de detección y cuantificación nos permitió determinar la mínima concentración de analito en una muestra que puede ser detectada siguiendo el respectivo proceso del método y determinar la menor concentración de analito con un nivel aceptable de exactitud y precisión.

Los resultados de los porcentajes de recuperación en el análisis de la precisión en los tres días para cada nivel de concentración establecido fueron satisfactorios puesto que todos se encuentran en el intervalo de 100 ± 10 es decir del 90% al 110% de recuperación.

Por otro lado se cumplió con los límites de aceptación en relación con el valor asignado de los materiales de referencia tanto de WS089 y WS090 en el análisis de cada uno de los aniones en estudio.

El método tiene una confiabilidad del 97%; mayor a la esperada.

Al evaluar los parámetros físicos químicos del agua observamos que el valor de pH tanto para el agua de lago como para el agua de consumo se encuentra en el rango comprendido entre 6,85 a 8,5; lo cual es conveniente pues una existencia de valores bajos de pH ocasionaría la lixiviación de los metales de los sistemas de tubería y u corrosión así como gastritis y úlceras estomacales; por otro lado si el pH es básico el sabor del agua puede ser amargo o similar a la soda.

La temperatura afecta la aceptabilidad de otros componentes inorgánicos y contaminantes químicos que estarían presentes en el agua de bebida. Se obtuvo una temperatura promedio mayor a los 16 °C, altas temperaturas, favorecen el crecimiento de microorganismos y pueden aumentar problemas de gusto, olor, color y corrosión.

Con respecto a la alcalinidad el agua analizada no presenta alcalinidad a la fenolftaleína puesto que el pH es de 7,89 y 7,79 para el agua de lago y el agua de consumo respetivamente (pH menor a 8,3) al expresarse como la cantidad equivalente de CaCO_3 en mg/L se obtuvo una alcalinidad promedio de 106 mg/L para el agua de lago, es decir una alcalinidad media, la alcalinidad se utiliza como un indicador de la productividad del lago, niveles de alcalinidad altos indicarían una productividad alta por lo que el valor establecido nos indica una alcalinidad media. Para el agua de consumo se obtuvo una alcalinidad de mg/L ppm valor aceptado ya que internacionalmente se aceptan valores de hasta mínimo mg/L ppm debido a que con una alcalinidad menor el agua es propensa tanto a la acidificación como a la contaminación.

El resultado en el análisis de conductividad fue de 141,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valor aceptable puesto que resultados mayores a 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ se consideran elevados y promueven la corrosión. En el

análisis en laboratorio del oxígeno disuelto se obtuvo un valor de 2,94 mg/LO₂, los niveles bajos de OD afecta el nivel de actividad, alimentación, crecimiento, reproducción, aumenta la susceptibilidad a las enfermedades e incluso a los parásitos. Si el nivel de OD está por debajo de 2 mg/L por períodos prolongados los peces pueden morir, pese a que nuestro resultado esté sobre las 2 mg/L sufren estrés y enfermedades.

Al realizar el análisis cromatográfico de las muestras preestablecidas se obtuvieron valores de la concentración de fluoruros elevados (1,8 mg/L) fuera del límite permisible (1,5 mg/L), lo cual explica que la mayoría de los niños de sector sufran de caries dentales y de problemas óseos.

En cuanto a los demás aniones analizados se puede decir que sus concentraciones se encuentran dentro de los límites normales.

CAPITULO V: CONCLUSIONES

- Se realizó la evaluación de la calidad del agua en la parroquia San Pablo del Lago, cabe recalcar que únicamente se procedió a una toma de muestras de agua, es decir que el análisis representa el comportamiento del agua en ese día en ese instante, dicho análisis permitió determinar que existe un nivel de contaminación del agua medio por la presencia de altas concentraciones de aniones como fluoruros y cloruros en el agua de consumo la misma que no tiene un adecuado proceso de desinfección, por otro lado el Lago San Pablo registra un alto déficit de oxígeno disuelto; las causas predominantes y más críticas parecen ser el mal uso del suelo asociado con las malas prácticas de cultivo y la erosión acentuada, dadas la características topográficas de altas pendientes hacia el lago, antes que las descargas de aguas servidas de los poblados aledaños y complejos turísticos ubicados en las orillas.
- La validación del método analítico APHA 4110 utilizando el cromatógrafo de intercambio iónico con supresión química, concluyó con éxito evaluando los parámetros establecidos como: selectividad, especificidad, precisión, límites de detección y cuantificación, linealidad, estabilidad del método y estimación de la incertidumbre.
- Se establecieron los reportes de validación con las concentraciones de los aniones de estudio para el agua superficial del Lago San Pablo y para el agua de consumo en las zonas aledañas. En el agua de lago al igual que en el agua de consumo se determinaron

concentraciones de fluoruros mayores al límite establecido según la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes aplicada al Recurso Agua, contenida en el TULAS Libro VI anexo I.

- En pro de prevenir enfermedades gastrointestinales en la población de la parroquia bajo estudio se evaluó la calidad del agua en función de los iones mencionados anteriormente y de los parámetros físicos y químicos caracterizados. Las aguas del lago son utilizadas para consumo doméstico por las comunidades indígenas asentadas en las orillas, lo que debería prohibirse por su grado de contaminación y así evitar cualquier tipo de enfermedades, puesto que los problemas de carácter gastrointestinal se hacen más presentes en los miembros de estas comunidades.

CAPITULO VI: RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar cartas de control de calidad del método para de esta manera garantizar la eficiencia y veracidad del mismo, además determinar parámetros de relevancia como son los límites de cuantificación y límites de detección de todas las variables.

Realizar la puesta a punto del método de una manera minuciosa, pues gran parte del éxito de la validación depende de ésta, de igual manera la purga del equipo constituye un factor de suma importancia.

Es recomendable preparar un litro de fase móvil para cada análisis, cada día, para de ésta manera evitar la contaminación de la misma.

Realizar estudios similares en distintas zonas climáticas y geográficas del país, como Costa y Amazónica.

Como parte de una campaña en pro de la vida y la salud es recomendable que las autoridades de la Parroquia de San Pablo del Lago realicen un programa de educación acerca de la importancia del consumo adecuado del agua así como de las causantes de enfermedades y mortandad relacionadas a los factores anteriormente analizados, de la mano de un programa de tratamiento de aguas residuales y plantas de potabilización del agua sobre todo de consumo de la zona.

Es indispensable que se realice un monitoreo continuo de la calidad del agua del Lago San Pablo y del agua de consumo de los sectores aledaños para poder determinar la calidad del agua de manera fundamentada.

CAPITULO VII: BIBLIOGRAFÍA

Abellán Manuela. "Evaluación del impacto ambiental de proyectos y actividades agroforestales". Universidad de Castilla-La Mancha. Vol. 48, 2006.

American Water Works Association. "Calidad y tratamiento del agua Manual de suministros de agua comunitaria". Edición 5 en inglés, España, 2002.

Arar Elizabeth J., Pfaff John D. "Determination of dissolved hexavalent chromium in industrial wastewater effluents by ion chromatography and post-column derivatization with diphenylcarbazide". 1991.

Barrenechea, M. "Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida". Manual I: Teoría. Lima: Centro de Documentación Ambiental CDAM, 2004.

Borchardt, J. A.; Walton, G. "Water quality and Treatment: A Handbook of Public Water Supplies". New York: Mc Graw-Hill, Inc, 1971

Busse, L.B., Venrick, E.L., Antrobus, R., Miller, P.E., Vigilant, V., Silver, M.W., Mengelt, C., Mydiarz, L. y Prezelin, B.B. "Domoic acid in phytoplankton and fish in San Diego, CA, Harmful Algae." 5: 91-101, 2006.

Camargo, J.A., Alonso, A. y Salamanca, A. "Nitrate toxicity to aquatic animals: a review with new data for freshwater invertebrates". *Chemosphere* 58: 1255-1267, 2005.

Camargo, J.A. y Alonso, A. "Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment". *Environment International* 32: 831-849.

Chorus, I. (editor) 2001. *Cyanotoxins: occurrence, causes, consequences*. Springer, Berlin, 2006.

Castillo Rodríguez Francisco, Roldán Ruiz María Dolores. "Biotecnología ambiental". Editorial Tebar, 2005.

Castro de Esparza, María Luisa. "Parámetros físico-químicos que influyen en la calidad y en el tratamiento del agua". Lima, CEPIS, 1997.

Chang Gómez José V, I. M. "Calidad de Agua". Guayaquil: ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL, 2003.

Chung Chow Chan, Herman Lam, Y. C. Lee, Xue-Ming Zhang. "Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification". New Jersey. John Wiley & Sons, Inc, 2004.

CITAC/EURACHEM. "Guide to Quality in Analytical Chemistry"; Eurachem "The fitness for purpose of Analytical Methods". 1998.

Dean J. A. "Chemical Separation Methods". Van Nosfrand Reinhold & Co, 1969.

Dionex Corporation. "Determination of Dissolved Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater, and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography; U.S. Environmental Protection Agency, Method 218.6"; Cincinnati, 1991.

Dionex Corporation. "Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography; U.S. Environmental Protection Agency, Method 300.0". Cincinnati, Ohio, 1993.

EEA. "Nutrients in European ecosystems". Environmental Assessment Report No 4. European Environment Agency, Copenhagen, 2000.

EEA. "Source apportionment of nitrogen and phosphorus inputs into the aquatic environment". Environmental Assessment Report No 7. European Environment Agency, Copenhagen, 2005.

Environment. "Priority substances assessment report: ammonia in the aquatic environment". Minister of Public Works and Government Services, Ottawa, 2001.

EURACHEM. "Validación de métodos analíticos. Londres". 1998.

Freifelder, D. "Técnicas de Bioquímica y Biología Molecular", Editorial Reverté, 1981.

Fuentealba Fernanda, V. F. "Técnicas Bioquímicas: Cromatografía de Intercambio Iónico. Universidad Católica de la Santísima Concepción". Chile: Facultad de Medicina, 2010.

Fwetrell, L. "Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and gobal burden of disease: a discussion. Environ. Health Perspect". 112: 1371-1374, 2004.

Gómez, D. S. "Validación e Implementación de una Metodología para el Análisis Microbiológico de un producto químico preservado elaborado en una Industria Farmacéutica". Bogotá: Pontificia Universidad Javeriana, 2008.

García Roché MO, García Melían M. y Cañas Pérez R. "Nitratos y Nitritos y Compuestos de N-Nitroso". Centro Panamericano de Ecología Humana y de Salud. México, 1998.

Harris, Daniel C. "Análisis Químico Cuantitativo", 3ª Edición, Editorial Reverté, 2007.

Hitzfeld, B.C., Hoger, S.J. y Dietrich, D.R. "Cyanobacterial toxins: removal during water treatment, and human risk assessment". Environ. Health Perspect. 108: 113-122, 2000.

Hobbs Liz. "Applications of Ion Chromatography Technology in the Beverage Industry. Analytical Specialist Ireland Quality & Technical Services". 2003.

Kazutoku Ohta, Kazuhiko Tanaka, James S. Fritz. "Non-suppressed ion chromatography of inorganic anions, magnesium and calcium ions using a pyromellitate eluent and its

application in evaluating environmental water quality". *Journal of Chromatography*. Vol 731, 1996.

Landsberg, J.H. "The effects of harmful algal blooms on aquatic organisms". *Rev. Fish Sci.* 10: 113-390, 2002.

L'hirondel, J. y L'hirondel, J.-L. "Nitrate and man: toxic, harmless or beneficial". CABI Publishing, New York, 2002.

Magali, Y. "Factores de riesgo de morbilidad en los pobladores del barrio central de la Parroquia de San Pablo de Lago, por el consumo de agua no potable con proceso de clorificación". Ibarra: Universidad Técnica del Norte Facultad Ciencias de la Salud, 2010.

Manahan, SE. "Toxicological chemistry", 2nd edition. Lewis Publishers, Boca Ratón, 1992.

Martínez Hidalgo Edison. San Pablo de Lago 146 años de parroquialización, 2009.

OMS. Guidelines for Drinking-Water Quality. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Segunda edición. Ginebra, 1996.

Orozco Alvaro. "Bioingeniería de Aguas Residuales", 2005.

Paredes, I. P. "Calidad de las Aguas". Ecuador: ECAPAG, 2011.

Ramalho R.S. "Tratamiento de Aguas Residuales". Editorial Reverté, S. A. Barcelona, 1996.

Ramos Olmos Raudel, Marqués Rubén Sepúlveda, Villalobos Moreto Francisco. "El agua en el medio ambiente: muestreo y análisis". Editorial Plaza y Valdés, 2003.

Rodríguez, R. "Aportaciones al conocimiento del estado medioambiental de hidrosistemas de interés internacional". Universidad Castilla de la Mancha, 2000.

Rogers, M.A, Wayne, C.A y Wolfe, A.H. "Human health effects of a changing global nitrogen cycle". Front. Ecol. Enviroment. 1: 240-246, 2003.

Russo, R.C. "Ammonia, nitrite and nitrate. Fundamentals of aquatic toxicology" (editores Rand, G.M. y Petrocelli, S.R.), pp. 455-471, Hemisphere Publishing Corporation, Washington DC, 1985.

Townsend, A.R., Howarth, R.W., Bazzaz, F.A., Booth, M.S., Cleveland, C.C., Collinge, S.K., Dobson, A.P., Epstein, P.R., Holland, E.A., Keeney, D.R., Mallin, WHO. "Guidelines for drinking-water quality: health criteria and other supporting information". World Health Organization, Geneva, 1996.

Trelles, R. A. "El problema sanitario de las aguas destinadas a la bebida humana con altos contenidos de iones". Saneamiento 34 (217), pp. 31-38, 1998.

TULAS. "Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria". 2000.

Turismo Ecuador. "Mapa de la Provincia del Tungurahua". 2013. Recuperado de http://www.codeso.com/TurismoEcuador/Mapa_Tungurahua.html.

Voet Donald, Voet Judith G. "Bioquímica". Edición 3, Editorial. Médica Panamericana, 2006.

Walford Sn. "Ion Chromatography of Anions in Cane Sugar Mill Products". Sugar Milling Research Institute, University of Natal, Durban, 4041, 2000.