



**ESCUELA POLITÉCNICA DEL EJÉRCITO**

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

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

**VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO PARA EL ANÁLISIS DE  
PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EN AGUAS LIMPIAS Y  
RESIDUALES EN EL LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE**

**REALIZADO POR:**

**MARÍA FERNANDA BÁEZ MUÑOZ**

**Sangolquí – Ecuador**

**Enero, 2009**

Sangolquí, Enero de 2009

## **CERTIFICACIÓN**

Certificamos que el presente trabajo fue realizado en su totalidad por la Srta. María Fernanda Báez Muñoz, como requerimiento previo a la obtención del título de: INGENIERA GEOGRAFA Y DEL MEDIO AMBIENTE.

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

---

Ing. Oliva Atiaga  
DIRECTORA

---

Ing. Paulina Guevara  
CODIRECTORA

## **Resumen**

El objetivo del presente estudio fue el de desarrollar y validar los métodos analíticos utilizados en el análisis de color verdadero, sulfatos, nitratos, pH, conductividad, sólidos totales, sólidos totales suspendidos, sólidos totales disueltos, sólidos sedimentables, aceites y grasas, y coliformes fecales en aguas limpias y residuales.

La metodología se basó principalmente en el uso de métodos estandarizados, y para la validación se usaron como referencia las Guías Eurachem: Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, y Guía para la Determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos.

Tanto el proceso de validación como el desarrollo de los procedimientos analíticos, se realizaron con el fin de cumplir con los requisitos técnicos señalados en la Norma ISO/IEC: 17025 para la acreditación del Laboratorio de Medio Ambiente.

La confiabilidad y repetibilidad de cada método validado se comprobó mediante el cálculo de los siguientes criterios de calidad: límite de detección, límite de cuantificación, rango de trabajo, exactitud, precisión y gráficos de control.

Finalmente, se verificó si los métodos son aptos para su aplicación en aguas limpias y residuales bajo condiciones específicas con fines de cumplimiento de normas ambientales nacionales vigentes. Los métodos analíticos que se validaron son: color, sulfatos, nitratos, pH, conductividad, sólidos totales, sólidos totales suspendidos, y sólidos totales disueltos.

## **Summary**

The aim of this study was developing and validating analytical methods used in the examination of true color, sulfates, nitrates, pH, conductivity, total solids, total suspended solids, total dissolved solids, settleable solids, oils and grease, and fecal coliform in water and waste water.

The methodology was based on the use of standard methods, and it was used as validation references the Eurachem guides: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, and Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.

The validation process and the development of analytical procedures were performed in order to comply with the technical requirements specified in ISO / IEC: 17025 for the accreditation of Environment Laboratory.

The reliability and repeatability of each method was validated by calculating the following performance characteristics: limit of detection, limit of quantitation, working range, accuracy, precision and control graphics.

Finally, it was verified that the methods are suitable for application in water and waste water under specific conditions and compliance with actual national environmental legislation. Analytical methods that were validated were: true color, sulfates, nitrates, pH, conductivity, total solids, total suspended solids and total dissolved solids.

## **Dedicatoria**

Con todo mi amor dedico esta tesis a mi padres, que por todo su esfuerzo, dedicación, cariño, preocupación y sacrificio diario, son también dignos merecedores de todos mis logros...

## **Agradecimientos**

En primer lugar, agradezco a Dios, por ser el siempre fiel compañero de vida y único dueño y conocedor de todos mis secretos y mi ser interior.

A mis padres, por todo su apoyo y colaboración, pero sobretodo por su infinito e incondicional cariño y preocupación brindados a lo largo de toda mi vida.

A la Ingeniera Paulina Guevara y a la Ingeniera Oliva Atiaga, por su valiosísima guía y asesoría prestadas durante el transcurso de este proyecto.

A Fabio Ortega, por su apoyo y ayuda incondicional, por todo su cariño y paciencia, con los que me acompañó a lo largo de estos ocho meses.

A todos mis amigos en especial a: Miguel Zúñiga, Franklin Chávez, Ximena Echeverría, Verónica Pérez, Ma. José Vizcaíno, Pablo Ordóñez, Pablo Cabrera, Jorge Hurtado, y, Pedro Guevara. Haberlos conocido me llena de dicha y privilegio, ya que por ellos me llevo lo mejor de estos cinco años de carrera.

## Prólogo

Hoy en día, los laboratorios deben demostrar que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables y adecuados para su finalidad o propósito perseguido ya que muchas de las decisiones que se toman están basadas en la información que estos resultados proporcionan. La validación de las metodologías, junto con otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar a los laboratorios que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables.

Por esta razón, la validación de métodos analíticos es un componente esencial de las medidas que un laboratorio debe implementar. Este proyecto está orientado a la validación de métodos de análisis de parámetros físico-químicos en aguas limpias y residuales.

Los métodos de análisis incluidos en el presente documento fueron seleccionados principalmente del *Standard Methods*, por lo tanto son métodos oficiales. Sin embargo, ello no garantiza que el funcionamiento sea satisfactorio en el laboratorio, por lo que siempre que un laboratorio aplica un método, debe validarlo bajo sus condiciones porque cualquier cambio introducido puede afectar sus características.

Según la norma ISO/IEC 17025, los laboratorios deben validar todos los métodos que se utilicen en el laboratorio, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrollados por otros laboratorios. Además, el laboratorio debe validar todo el procedimiento analítico teniendo en cuenta el intervalo de concentraciones y de matrices de las muestras de rutina.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>4</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
<b>1.1 OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
<b>1.1.1 OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>4</b>
<b>1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>4</b>
<b>1.2 METAS</b> .....	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>6</b>
<b>MARCO TEÓRICO</b>	
<b>2.1 VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1.1 Criterios de validación de métodos analíticos</b> .....	<b>6</b>
2.1.1.1 Límite de detección.....	7
2.1.1.2 Límite de cuantificación .....	7
2.1.1.3 Rango de trabajo .....	8
2.1.1.4 Exactitud .....	9
• Veracidad .....	9
• Precisión .....	10
2.1.1.5 Sensibilidad.....	11
2.1.1.6 Incertidumbre.....	12
• Fuentes de Incertidumbre .....	12
• Componentes de la Incertidumbre .....	13
<b>2.1.2 Gráficos de control</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2 PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS Y MICROBIOLÓGICOS</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2.1 COLOR</b> .....	<b>15</b>
2.2.1.1 Implicaciones ambientales .....	16
2.2.1.2 Métodos de análisis.....	16
<b>2.2.2 SULFATOS (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b> .....	<b>16</b>
2.2.2.1 Implicaciones ambientales .....	17
2.2.2.2 Métodos de análisis.....	17
<b>2.2.3 NITRATOS (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</b> .....	<b>18</b>
2.2.3.1 Implicaciones ambientales .....	19
2.2.3.2 Métodos de análisis.....	19
<b>2.2.4 POTENCIAL HIDRÓGENO</b> .....	<b>20</b>
2.2.4.1 Medición de la actividad del ion hidrógeno .....	20
2.2.4.2 Implicaciones ambientales .....	22
2.2.4.3 Método de análisis .....	22
<b>2.2.5 CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA</b> .....	<b>23</b>
2.2.5.1 Implicaciones ambientales .....	24
2.2.5.2 Método de análisis .....	24
<b>2.2.6 SÓLIDOS</b> .....	<b>25</b>
2.2.6.1 Implicaciones ambientales .....	26
2.2.6.2 Método de análisis .....	26
<b>2.2.7 ACEITES Y GRASAS</b> .....	<b>27</b>
2.2.7.1 Implicaciones ambientales .....	28
2.2.7.2 Métodos de análisis.....	28
<b>2.2.8 COLIFORMES FECALES</b> .....	<b>29</b>
2.2.8.1 Implicaciones ambientales .....	29
2.2.8.2 Método de análisis .....	30
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>31</b>
<b>NORMAS Y GUÍAS DE REFERENCIA</b>	

3.1	MÉTODOS ESTÁNDAR .....	31
3.2	GUÍA EURACHEM PARA LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS .....	31
3.2.1	Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados. ( <i>The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.</i> ) .....	32
3.2.2	Guía para la determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos. ( <i>Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement</i> ) .....	33
3.3	NORMA INTERNACIONAL ISO/IEC 17025 .....	35
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>		<b>37</b>
<b>METODOLOGÍA</b>		
4.1	Determinación del Límite de Detección.....	37
4.2	Determinación del Límite de Cuantificación .....	38
4.3	Determinación del Rango de Trabajo .....	39
4.4	Determinación de la Exactitud.....	41
4.4.1	Determinación de la Veracidad.....	41
4.4.2	Determinación de la Precisión.....	42
4.5	Determinación de la Sensibilidad.....	43
4.6	Elaboración de Gráficos de Control .....	44
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>		<b>47</b>
<b>CÁLCULOS Y RESULTADOS</b>		
5.1	RESULTADOS PARA COLOR VERDADERO .....	47
5.1.1	Determinación del Límite de Detección para color verdadero.....	47
5.1.2	Determinación del Límite de Cuantificación para color verdadero .....	49
5.1.3	Determinación del Rango de Trabajo para color verdadero.....	49
5.1.4	Determinación de la Veracidad para color verdadero.....	50
5.1.5	Determinación de la Precisión para color verdadero.....	51
5.1.6	Gráficos de Control para color verdadero .....	54
5.2	RESULTADOS PARA SULFATOS (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	59
5.2.1	Determinación del Límite de Detección para sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	59
5.2.2	Determinación del Límite de Cuantificación para sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	60
5.2.3	Determinación del Rango de Trabajo para sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	61
5.2.4	Determinación de la Veracidad para sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	62
5.2.5	Determinación de la Precisión para sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	62
5.2.6	Gráficos de Control para sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ).....	65
5.3	RESULTADOS PARA NITRATOS (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) .....	69
5.3.1	Determinación del Límite de Detección para nitratos.....	69
5.3.2	Determinación del Límite de Cuantificación para nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) .....	69
5.3.3	Determinación del Rango de Trabajo para nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ).....	70
5.3.4	Determinación de la Veracidad para nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ).....	71
5.3.5	Determinación de la Precisión para nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ).....	72
5.3.6	Gráficos de Control para nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) .....	75
5.4	RESULTADOS PARA pH .....	78
5.4.1	Determinación del Límite de Detección para pH .....	78
5.4.2	Determinación del Límite de Cuantificación para pH .....	79
5.4.3	Determinación del Rango de Trabajo para pH .....	79
5.4.4	Determinación de la Veracidad para pH.....	79
5.4.5	Gráficos de Control para pH.....	81
5.5	RESULTADOS PARA CONDUCTIVIDAD .....	82
5.5.1	Determinación del Límite de Detección para conductividad.....	82
5.5.2	Determinación del Límite de Cuantificación para Conductividad .....	83
5.5.3	Determinación del Rango de Trabajo para Conductividad .....	83
5.5.4	Determinación de la Veracidad para conductividad .....	84
5.5.5	Gráficos de Control para Conductividad.....	84
5.6	RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTALES .....	86
5.6.1	Determinación del Límite de Detección para Sólidos Totales .....	86
5.6.2	Determinación del Límite de Cuantificación para Sólidos Totales .....	87

5.6.3	Determinación del Rango de Trabajo para Sólidos Totales .....	87
5.6.4	Gráficos de Control para sólidos totales .....	87
<b>5.7</b>	<b>RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTALES SUSPENDIDOS .....</b>	<b>90</b>
5.7.1	Determinación del Límite de Detección para Sólidos Totales Suspendidos .....	90
5.7.2	Determinación del Límite de Cuantificación para Sólidos Totales Suspendidos.....	90
5.7.3	Determinación del Rango de Trabajo para Sólidos Totales Suspendidos.....	91
5.7.4	Gráficos de Control para Sólidos Totales Suspendidos .....	91
<b>5.8</b>	<b>RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTALES DISUELTOS .....</b>	<b>93</b>
5.8.1	Determinación del Límite de Detección para Sólidos Totales Disueltos.....	93
5.8.2	Determinación del Límite de Cuantificación para Sólidos Totales Disueltos .....	94
5.8.3	Determinación del Rango de Trabajo para Sólidos Totales Disueltos.....	94
5.8.4	Gráficos de Control para Sólidos Totales Disueltos .....	94
<b>5.9</b>	<b>RESULTADOS PARA ACEITES Y GRASAS .....</b>	<b>97</b>
5.9.1	Determinación del Límite de Detección para Aceites y Grasas.....	97
5.9.2	Determinación del Límite de Cuantificación para Aceites y Grasas .....	97
5.9.3	Gráficos de Control para aceites y grasas.....	98
<b>5.10</b>	<b>RESULTADOS PARA COLIFORMES FECALES .....</b>	<b>98</b>
5.10.1	Determinación del Límite de Detección para Coliformes Fecales.....	98
5.10.2	Determinación del Límite de Cuantificación para Coliformes Fecales .....	98
5.10.3	Determinación del Rango de Trabajo para Coliformes Fecales.....	99
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>		<b>100</b>
<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>		
6.1	<b>RESULTADOS PARA COLOR VERDADERO .....</b>	<b>100</b>
6.2	<b>RESULTADOS PARA SULFATOS (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) .....</b>	<b>102</b>
6.3	<b>RESULTADOS PARA NITRATOS (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) .....</b>	<b>103</b>
6.4	<b>RESULTADOS PARA pH .....</b>	<b>105</b>
6.5	<b>RESULTADOS PARA CONDUCTIVIDAD .....</b>	<b>106</b>
6.6	<b>RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTALES .....</b>	<b>107</b>
6.7	<b>RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTALES SUSPENDIDOS .....</b>	<b>108</b>
6.8	<b>RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTALES DISUELTOS .....</b>	<b>109</b>
6.9	<b>RESULTADOS PARA ACEITES Y GRASAS .....</b>	<b>110</b>
6.10	<b>RESULTADOS PARA COLIFORMES FECALES .....</b>	<b>111</b>
<b>CAPÍTULO 7 .....</b>		<b>113</b>
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>		
7.1	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>113</b>
7.2	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>115</b>
<b>GLOSARIO.....</b>		<b>116</b>
<b>ANEXOS .....</b>		<b>125</b>
<b>ANEXO 1: LEGISLACIÓN AMBIENTAL VIGENTE.....</b>		<b>125</b>
<b>ANEXO 2: TABLA DE LA DENSIDAD DEL AGUA DESTILADA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA .....</b>		<b>128</b>
<b>ANEXO 3: CALIBRACIÓN DEL MATERIAL VOLUMÉTRICO .....</b>		<b>129</b>
<b>ANEXO 4: TABLA DE LA LEY DE FISHER-SNEDECOR .....</b>		<b>134</b>
<b>ANEXO 5: ANÁLISIS PARA COLIFORMES FECALES .....</b>		<b>135</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>140</b>

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

La validación de métodos analíticos es un proceso mediante el cual se confirma que un método analítico tiene las características de desempeño que son adecuadas para cumplir los requerimientos de las aplicaciones analíticas pretendidas.

El proceso de validación que se presenta en este proyecto, va a ir desarrollándose en sus aspectos más particulares. Se va a tratar la exactitud, precisión, sensibilidad, linealidad, rangos de trabajo, límites de detección y cuantificación de los métodos analíticos, entre otros aspectos.

El propósito de este trabajo fue el de validar una metodología analítica para la determinación de parámetros físico-químicos en aguas limpias y residuales como son: sólidos totales, sólidos totales suspendidos, sólidos totales disueltos, pH, conductividad, color, nitratos, sulfatos, coliformes fecales, y aceites y grasas.

El resultado de la validación es probar la aptitud de los métodos y documentar su validez, mediante la determinación de parámetros estadísticos de calidad.

### **1.1 OBJETIVOS**

#### **1.1.1 OBJETIVO GENERAL**

Validar una metodología analítica para la determinación de parámetros físico-químicos en aguas limpias y residuales a fin de que cumplan con los estándares de competencia técnica requeridos por la Norma ISO/IEC 17025.

#### **1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Desarrollar los métodos de ensayo para el análisis de parámetros físico-químicos en aguas limpias y residuales.
- Validar la metodología analítica seleccionada para la determinación de parámetros físico-químicos.
- Establecer procedimientos de calibración de los equipos para la medición de pH y conductividad.
- Elaborar gráficos de control.

## **1.2 METAS**

- Desarrollar los métodos de ensayo para los siguientes parámetros físico-químicos en aguas limpias y residuales:
  - Color
  - Sulfatos
  - Nitratos
  - Sólidos Totales
  - Sólidos Totales Suspendidos
  - Sólidos Totales Disueltos
  - Sólidos Sedimentables
  - pH
  - Conductividad
  - Aceites y grasas
  - Coliformes fecales
- Determinar los límites de detección de los parámetros físico-químicos.
- Fijar los Límites de Cuantificación para el método de análisis dado.
- Establecer el Rango de Trabajo.
- Elaborar Gráficos de Control para cada parámetro físico-químico.
- Elaborar un manual de métodos de análisis físico-químico en aguas limpias y residuales.

## **CAPÍTULO 2**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1 VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS**

La validación de un método analítico es el proceso que permite demostrar que los resultados producidos por el mismo son fiables y repetibles, y que el método es adecuado para su respectiva aplicación en el laboratorio. Se trata de probar la calidad del procedimiento analítico y la capacidad del laboratorio determinando sus características sobre la base de ciertos parámetros estadísticos. Por lo tanto, se constituye en un componente esencial de las medidas que un laboratorio debe implementar para producir datos analíticos confiables.

La validación de métodos implica la adecuación del método analítico y sus parámetros de calidad, a las necesidades requeridas específicamente por el laboratorio en cuestión.

Para la validación de un método analítico se determinan los siguientes criterios de calidad:

- Límite de detección
- Límite de cuantificación
- Rango de Trabajo
- Veracidad
- Precisión o repetibilidad
- Selectividad
- Sensibilidad
- Robustez
- Incertidumbre de la medición
- Gráficos de Control

##### **2.1.1 Criterios de validación de métodos analíticos**

### 2.1.1.1 Límite de detección

El límite de detección se define como la concentración menor del analito que puede detectarse con un grado especificado de certeza aplicando un determinado método de análisis.

“Para una apropiada validación y selección de un procedimiento o método analítico, es importante tener la información del menor límite al cual el analito puede ser detectado o determinado con suficiente confianza”.<sup>1</sup>

Es un parámetro de mérito que nos proporciona información acerca de la presencia de un analito en una muestra dada. De hecho se lo define como la menor concentración de un analito que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada, a un dado nivel de confianza (generalmente 95%).<sup>2</sup>

La Guía Eurachem define al límite de detección como: “El menor contenido del analito, si está presente, que será detectado y que puede ser identificado”.

La ISO utiliza como un término general “valor mínimo detectable de la variable de estado definida” el cual en química se traduce como la “concentración neta mínima detectable”. La IUPAC (*International Union for Pure and Applied Chemistry*) es cautelosa en el uso de “límite de detección” prefiriendo definirlo como el “valor (verdadero) mínimo detectable”.

La Guía Eurachem indica que normalmente, para propósitos de validación es suficiente proporcionar un indicativo del nivel al cual la detección resulta problemática. Para este propósito la aproximación “blanco + 3 desviaciones estándar” usualmente será suficiente, por lo tanto el límite de detección (LoD) se expresa como la concentración del analito que corresponde al promedio de los valores de los blancos de la muestra + 3 desviaciones estándar.

### 2.1.1.2 Límite de cuantificación

---

<sup>1</sup> Guía para la validación de los métodos de análisis de lodos y de suelos, Comisión de Normalización y Acreditación (CNA) de la Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo, 2007.

<sup>2</sup> “Aseguramiento de la calidad”, *Curso/Taller Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico a nivel trazas*, FARÍAS, Silvia, Diciembre 2007.

Se lo define como la concentración menor del analito que puede cuantificarse con un grado especificado de certeza aplicando un determinado método de análisis.

El límite de cuantificación, también conocido como límite de determinación, estrictamente es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión, de repetibilidad y veracidad. También se define por diversas convenciones como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco de muestra más 5, 6 ó 10 desviaciones estándar de la media del blanco.

Es un parámetro que nos informa acerca de la menor cantidad de analito que puede ser determinada, en una muestra con un nivel de incertidumbre aceptable, a un dado nivel de confianza (generalmente 95%).<sup>3</sup>

La Guía Eurachem indica que el Límite de Cuantificación puede ser estimado como la concentración del analito que corresponde al promedio de los valores de los blancos de la muestra +  $k$  (5, 6 o 10) desviaciones estándar. Donde  $k$  es un factor numérico elegido de acuerdo al nivel de confianza deseado.

### **2.1.1.3 Rango de trabajo**

Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse.

En el extremo inferior del intervalo de concentración, el factor limitante para cualquier caso, es el valor del límite de cuantificación.

Para los casos donde los resultados están en función de absorbancia y concentración, se interpreta la linealidad como la capacidad del método para obtener resultados de los análisis proporcionales a la concentración del analito. El Rango de Trabajo es, entonces, el rango de concentraciones en el cual el método da resultados proporcionales a la concentración. El extremo superior de este rango de

---

<sup>3</sup> “Aseguramiento de la calidad”, *Curso/Taller Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico a nivel trazas*, FARÍAS, Silvia, Diciembre 2007.

concentración, es el valor hasta donde llega la respuesta lineal de la ecuación de regresión.

Si los resultados están dados solo en valores de concentración, no se genera linealidad, puesto que los resultados están en función de una sola variable. Por consiguiente, el extremo superior del rango de trabajo será el valor del estándar de mayor concentración del analito.

#### **2.1.1.4 Exactitud**

La exactitud expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero. La validación de un método busca cuantificar la exactitud probable de los resultados evaluando tanto los efectos sistemáticos como los aleatorios sobre los resultados.

Normalmente, la exactitud se estudia en dos componentes: la “veracidad” y la “precisión”.

- **Veracidad**

La veracidad se define como el grado de coincidencia entre el valor obtenido de una concentración o cantidad medida y el valor real de la misma. La veracidad se constituye en una medida de *error sistemático*.

La veracidad (de un método) es una expresión de que tan cercana se encuentra la media de un conjunto de resultados (producidos por el método) respecto del valor real.

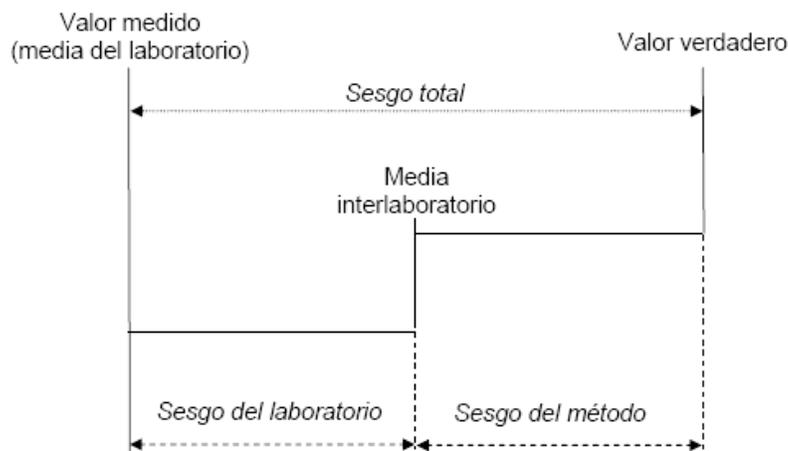
El *sesgo* o “*bias*” es la medida cuantitativa de la veracidad, y es la diferencia entre el valor esperado de los resultados de prueba y un valor de referencia aceptado. Como pueden existir uno o más componentes del error sistemático que contribuyen al sesgo, una mayor diferencia sistemática con respecto al valor de referencia aceptado se refleja en un valor de sesgo mayor.

Puesto que la veracidad se establece comparando la media de una serie de réplicas de una prueba con un valor de referencia (un valor verdadero, o un

valor verdadero convencional), este valor debe ser idealmente trazable a patrones internacionales, es decir que, tiene que ser un valor caracterizado de un material de referencia.

Para la evaluación de la veracidad se realiza el análisis de un material de referencia certificado, preferentemente con una matriz semejante a la de la muestra. En el caso de no existir un material de referencia, se puede realizar un ensayo de recuperación.

Existen dos componentes del sesgo. El sesgo del método que es la diferencia entre la esperanza de los resultados de todos los laboratorios que usan ese método y el valor aceptado de referencia; y, el sesgo del laboratorio que es la diferencia entre la media de un gran número de resultados de un laboratorio y el valor medio global obtenido por todos los laboratorios (Figura. 2.1.).



**Figura. 2.1. Tipos de Sesgo**

**Fuente:** *The Fitness for Purpose of Analytical Methods.*

*A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. EURACHEM Guide.*

En general, un laboratorio puede estimar el sesgo combinado tomando en cuenta la precisión del método y los materiales de referencia apropiados.

- **Precisión**

La precisión se define en términos simples como el grado de concordancia mutua entre los datos que se han obtenido de una misma forma. La precisión constituye una medida de *error aleatorio*.

La precisión es una medida de que tan cercanos están los resultados unos con respecto a los otros y por lo general se expresa mediante medidas tales como la desviación estándar la cual describe la dispersión de los resultados. Adicionalmente, una expresión cada vez más común de exactitud es la “incertidumbre de medición”, la cual proporciona una figura única de expresión de la exactitud.

“La precisión depende sólo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o valor de referencia”.<sup>4</sup>

Las medidas de precisión más comunes son la *repetibilidad* y la *reproducibilidad*. La *repetibilidad* es la cercanía entre sí de las medidas obtenidas con el mismo método, sobre idéntico material o muestra, en las mismas condiciones (operador, laboratorio, instrumentación, etc.) y en un intervalo de tiempo pequeño, y puede medirse solamente dentro del laboratorio; mientras que la *reproducibilidad*, es la cercanía entre sí de las medidas obtenidas por el mismo método sobre idéntico material, bajo condiciones diferentes, y sólo puede medirse en estudios interlaboratoriales.

Usualmente, las medidas cuantitativas de la precisión son la desviación estándar o la desviación estándar relativa.

#### **2.1.1.5 Sensibilidad**

La sensibilidad es la capacidad del instrumento para discriminar pequeñas diferencias en la concentración del analito. Dos factores limitan la sensibilidad: la pendiente de la curva de calibración, y la precisión.

---

<sup>4</sup> Desarrollo de Procedimiento para la Validación de Métodos de Análisis de Metales en agua por Espectrometría de Absorción Atómica, ARIAS, Cristina, 2008.

La IUPAC define la sensibilidad como la pendiente de la línea de calibrado. A veces se emplea erróneamente como sinónimo de límite de detección.

La sensibilidad se entendería como la pendiente de la curva de respuesta, es decir, el cambio en la respuesta de la medición que corresponde a un cambio en la concentración del analito. Cuando se ha establecido que la respuesta es lineal con respecto a la concentración (dentro del rango de trabajo del método) y se ha determinado la intercepción de la línea de regresión, la sensibilidad es un parámetro útil para calcular y usar en fórmulas de cuantificación.

#### **2.1.1.6 Incertidumbre**

La Guía Eurachem define incertidumbre como el parámetro asociado con el resultado de una medida que caracteriza la dispersión de los valores que se pueden atribuir razonablemente al analizado. Según el VIM (Vocabulario Internacional de Metrología), el analizado, también llamado mesurando, es “la magnitud sujeta a medida”. Por tanto un analizado se refiere al analito o a la propiedad físico-química que estamos determinando. Sin embargo, el analizado o mesurando debe interpretarse correctamente para considerar todas las fuentes de incertidumbre.

El parámetro de incertidumbre puede ser, por ejemplo, una desviación estándar (o múltiplo dado de ella) o la amplitud de un intervalo de confianza.

La incertidumbre de la medición no implica duda acerca de la validez de una medición; por el contrario, implica un incremento de la confianza en la validez del resultado de una medición.

- **Fuentes de Incertidumbre**

En la práctica la Incertidumbre puede ser el resultado de varias fuentes, como por ejemplo interferencias, muestreo, condiciones de almacenamiento, efectos instrumentales, pureza de los reactivos, condiciones ambientales, incertidumbre en el peso y volumen de reactivos, aproximaciones y suposiciones incorporadas al método de análisis y a procedimientos, y variaciones aleatorias.

- **Componentes de la Incertidumbre**

En la estimación de la incertidumbre puede ser necesario tomar cada fuente de incertidumbre y tratarla por separado para obtener la contribución de esa fuente. Cada una de estas contribuciones a la incertidumbre, se entiende como un componente de la incertidumbre.

1. *Incertidumbre estándar*. Este componente está expresado como una desviación estándar.
2. *Incertidumbre estándar combinada* ( $u_c(y)$ ). Para un resultado de la medición ( $y$ ), la incertidumbre total o incertidumbre estándar combinada es una estimación de la desviación estándar igual a la raíz cuadrada positiva del total de la varianza obtenida por la combinación de todos los componentes de la incertidumbre.
3. *Incertidumbre expandida* ( $U$ ). Provee un intervalo dentro del cual el valor del analito es dado con un alto nivel de confianza. La incertidumbre expandida se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor  $k$ . La elección del factor  $k$  es en el nivel de confianza deseado (para un nivel de confianza del 95%,  $k$  es igual a 2).<sup>5</sup>

### 2.1.2 Gráficos de control

Un proceso de control es aquel cuyo comportamiento con respecto a variaciones es estable en el tiempo. Los gráficos de control se utilizan como técnica de diagnósticos estadísticos para supervisar procesos e identificar inestabilidad y circunstancias anormales.

Un gráfico de control es un gráfico lineal en la que se han determinado estadísticamente un límite superior (límite de control superior) y un límite inferior (límite de control inferior) a ambos lados de la media o línea central. La media refleja el producto del proceso. Los límites de control proveen señales estadísticas que sirven para controlar la variabilidad o estabilidad de un proceso.

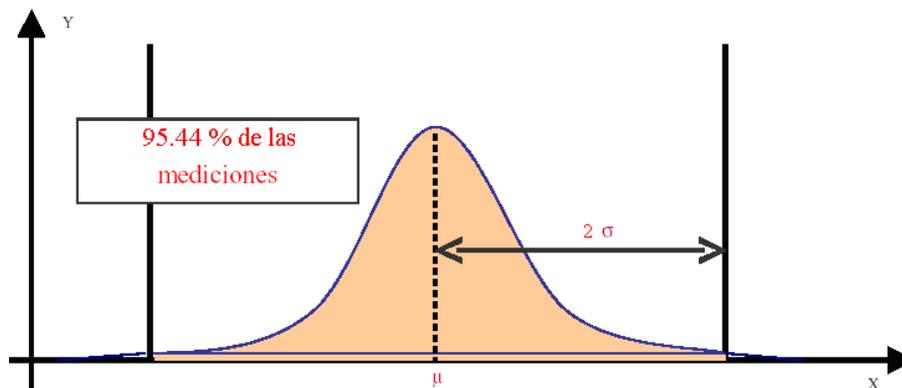
---

<sup>5</sup> EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Segunda Edición. 2000

Estos límites surgen de la hipótesis de que la distribución de las observaciones es normal. En general se utilizan los límites de 2 sigmas observaciones ó de 3 sigmas alrededor de la media (Figura. 2.2.).

Una particularidad muy utilizada de la curva normal es que:

- Entre el valor de la media más sigma y el valor de la media menos sigma está comprendido el 68,26% de las mediciones.
- Entre el valor de la media más dos sigma y el valor de la media menos dos sigma está comprendido el 95,44% de las mediciones.
- Entre el valor de la media más tres sigma y el valor de la media menos tres sigma está comprendido el 99,74% de las mediciones.



**Figura. 2.2. Distribución Normal**

El objetivo de un gráfico control no es lograr un estado de control estadístico como un fin, sino reducir la variación.

Las variaciones del proceso se pueden rastrear por dos tipos de causas:

- Común o (aleatoria), que es inherente al proceso.
- Especial (o assignable), que causa una variación excesiva.

Las causas asignables son de difícil identificación y eliminación. Las causas aleatorias sí pueden ser descubiertas y eliminadas, para alcanzar el objetivo de estabilizar el proceso.

Si todos los puntos del gráfico se encuentran entre los dos límites de control se considera que el proceso está controlado. Una señal fuera de control aparece cuando un punto trazado cae fuera de los límites, lo cual se atribuye a alguna causa asignable y entonces comienza la búsqueda de tales causas.

## 2.2 PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS Y MICROBIOLÓGICOS

### 2.2.1 COLOR

El material colorante resulta del contacto del agua con detritus orgánicos como hojas, agujas de coníferas y madera, en diversos estados de descomposición. Se considera que las principales fuentes de color son los taninos, el ácido húmico y los humatos, que provienen de la descomposición de la lignina. Los derivados de la lignina son altamente coloreados y bastante resistentes al ataque biológico.<sup>6</sup>

El color natural existe en el agua principalmente en forma de partículas coloidales con carga negativa, por lo que su remoción se puede llevar a cabo por coagulación, con la intervención de una sal que contenga un ion metálico trivalente, como aluminio o hierro.

Las aguas superficiales pueden parecer altamente coloreadas debido a la presencia de materia pigmentada en suspensión, cuando en realidad el agua no tiene color. Se puede expresar el color en color *aparente* o color *verdadero*. El color aparente se produce por el color de las sustancias disueltas y el color de los materiales en suspensión, y es diferente al color debido a extractos vegetales u orgánicos, que son coloidales, al que se llama color verdadero. El color verdadero puede determinarse filtrando o centrifugando los materiales en suspensión.

---

<sup>6</sup> *Química para Ingeniería Ambiental*, SAWYER, Clair, cuarta edición, Editorial McGRAW-HILL, Bogotá, 2001.

### **2.2.1.1 Implicaciones ambientales**

Las aguas superficiales pueden tomar color por contaminación con aguas residuales altamente coloreadas. Entre éstas son importantes los residuos de las operaciones con tinturas de la industria textil y de despulpado de la industria del papel. Cuando estos materiales se vierten en corrientes naturales de agua, se agrega color que persiste a grandes distancias.

### **2.2.1.2 Métodos de análisis**

El color natural, lo mismo que la turbiedad, se debe a una gran variedad de sustancias, y ha sido necesario adoptar un estándar arbitrario para su medida; dicho estándar se emplea directa e indirectamente para la medida del color. Muchas muestras requieren tratamiento previo para remover la materia en suspensión antes de determinar el color verdadero. El método de pretratamiento debe seleccionarse cuidadosamente para evitar la introducción de errores.

La técnica para determinar el color se denomina Método APHA Platino-Cobalto. Si se debe determinar el color aparente, se efectuará la medición en una muestra no filtrada.

La cantidad de color es detectada colorimétricamente a una longitud de onda de 455 nm y es medida en unidades de color basadas en la solución patrón de color HACH de 500 unidades platino-cobalto recomendada por el APHA, según el cual, el color equivale a 1 mg/L de platino en forma de ión cloro platinato.<sup>7</sup>

## **2.2.2 SULFATOS (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)**

El ión sulfato se presenta naturalmente en la mayoría de los suministros de agua y también en el agua residual en un amplio rango de concentración. Los sulfatos también están distribuidos ampliamente en la naturaleza y pueden estar presentes en aguas naturales en rangos de concentración desde unos pocos hasta varios miles de miligramos por litro.

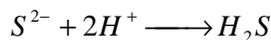
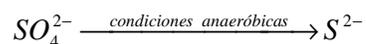
---

<sup>7</sup> Manual de Métodos de análisis del espectrofotómetro HACH DR/2010, 1era. Ed., 1998.

### 2.2.2.1 Implicaciones ambientales

Los sulfatos constituyen un problema en los abastecimientos de agua públicos e industriales, debido a la tendencia de las aguas que los contienen en apreciables cantidades, a formar costras duras en calderas e intercambiadores de calor.

Adicionalmente, son directamente responsables de dos problemas serios usualmente asociados con la manipulación y el tratamiento de las aguas residuales. Éstos son el olor y la corrosión de las alcantarillas, que resultan de la reducción de los sulfatos a sulfuros y a sulfuros de hidrógeno en condiciones anaeróbicas, y de la oxidación del sulfuro de hidrógeno a ácido sulfúrico en condiciones aeróbicas, respectivamente, como se indica en las siguientes reacciones:



Otro problema ambiental, constituyen los desechos del drenaje de las minas de carbón abandonadas y otros depósitos de minerales explotados, que pueden contribuir con grandes cantidades de  $SO_4^{2-}$  a causa de la oxidación de la pirita.<sup>8</sup>

### 2.2.2.2 Métodos de análisis

En la actualidad, se aceptan cuatro métodos estándares para la determinación de sulfatos. La cromatografía iónica es uno de los mejores procedimientos para la medición de sulfato, y puede determinar concentraciones tan bajas como 0.1 mg/L. El resto de procedimientos se basan en la formación de sulfato de bario insoluble a partir de la adición de un exceso de cloruro de bario a la muestra.

En el método turbidimétrico para el análisis de sulfatos, el ión sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) es precipitado en un medio de ácido clorhídrico con cloruro de bario ( $BaCl_2$ ), de tal

---

<sup>8</sup> *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenbers y otros, Publication office American Public Health Association, 20th Ed, U.S.A, 1998.

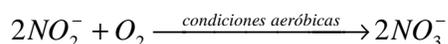
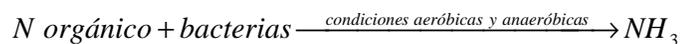
manera que forma cristales de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) de tamaño uniforme. La absorbancia de la luz de la suspensión de sulfato de bario es medida por un espectrofotómetro y la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  se determina por comparación de la lectura con una curva de calibración patrón.

Los iones de sulfato reaccionan con el bario del reactivo SulfaVer 4 en medio ácido (HCl) y provocan un precipitado de cristales de sulfato de bario insoluble de tamaño uniforme. En presencia de sulfatos, el reactivo SulfaVer 4 producirá una turbidez blanca. La cantidad de turbidez formada es proporcional a la concentración de sulfato. El reactivo SulfaVer 4 contiene también un agente estabilizante para mantener el precipitado en suspensión.

### 2.2.3 NITRATOS ( $\text{NO}_3^-$ )

El nitrógeno del nitrato es la forma más oxidada del nitrógeno encontrada en aguas residuales. Los nitratos pueden variar en su concentración de 0 a 20 mg/L como N en efluentes de aguas residuales con un intervalo típico de 15 a 20 mg/L como N.

Las bacterias pueden oxidar el amoníaco a nitritos y los nitritos a nitratos en condiciones aerobias, como se muestra a continuación en las siguientes reacciones:



Los nitratos formados pueden servir como fertilizantes para las plantas. Los nitratos producidos en exceso para las necesidades de la vida vegetal son transportados por el agua que se filtra a través del suelo, debido a que el suelo no tiene la capacidad de retenerlos.

Muchos materiales nitrogenados presentes en aguas naturales tienden a convertirse en nitratos, entonces todas las fuentes de nitrógeno combinado, particularmente nitrógeno

orgánico y amoníaco, deben ser consideradas fuentes potenciales de nitratos. Las fuentes primarias de nitrato orgánico incluyen aguas residuales que contengan heces humanas y estiércol de ganado.

Determinar nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) puede resultar difícil debido a los procedimientos relativamente complejos requeridos, a la alta probabilidad de que constituyentes que interfieran puedan estar presentes, y a los rangos limitados de concentraciones de todas las técnicas.

### **2.2.3.1 Implicaciones ambientales**

Altos niveles de nitratos en agua indican que el agua residual se ha estabilizado con respecto a la demanda de oxígeno. Pero estos efluentes ricos en nitratos al ser descargados en aguas receptoras pueden degradar su calidad por crecimiento excesivo de algas (Eutrofización).

Los nitratos primarios inorgánicos, como nitrato potásico y nitrato de amonio (usados ampliamente como fertilizantes), pueden contaminar aguas de consumo humano.

### **2.2.3.2 Métodos de análisis**

La determinación de nitratos es una de las más difíciles que el analista puede realizar para obtener resultados confiables. En los últimos años se han ideado varios procedimientos; todos tienen limitaciones, con las cuales el analista se debe familiarizar. El procedimiento de espectrofotometría ultravioleta se puede utilizar en la clasificación inicial para ayudar a decidir cuáles deben ser las diluciones de la muestra inicial, si son necesarias y cuál es el método de análisis particular más apropiado. A continuación se describe el método de la reducción con cadmio.

El método de reducción con cadmio está basado en la reducción casi cuantitativa de nitratos a nitritos con la formación de un complejo de color ámbar que es medido colorimétricamente a 500 nm de longitud de onda.

El cadmio metálico reduce el nitrato en nitrito. El ión nitrito reacciona en medio ácido con el ácido sulfanílico para formar una sal de diazonio intermedia. Esta sal reacciona con el ácido gentísico para formar un medio azoico de color ámbar.

#### 2.2.4 POTENCIAL HIDRÓGENO

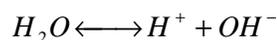
El pH es un término de uso general para expresar la magnitud de acidez o alcalinidad. Es una forma de expresar la concentración de los iones hidrógeno o, más exactamente, la actividad del ion hidrógeno.

El origen del pH en las aguas puede ser natural o artificial. Como causa natural, encontramos en primer lugar el anhídrido carbónico disuelto, procedente de la atmósfera; y, más fundamentalmente, del que se encuentra en las zonas de infiltración de la tierra producido por la respiración de los organismos vivos, así como de la respiración y fotosíntesis de los organismos acuáticos.

La determinación del pH debe hacerse *in situ*, inmediatamente después de haberse recogido la muestra, ya que puede sufrir variaciones grandes en el transcurso del tiempo debidas a diversas causas, entre las cuales se encuentran: presencia de una sobresaturación de anhídrido carbónico como consecuencia de la respiración de las plantas presentes en el agua, influencia del anhídrido carbónico de la atmósfera, reacciones químicas en el seno del agua, etc.

##### 2.2.4.1 Medición de la actividad del ion hidrógeno

Se ha comprobado que el electrodo de hidrógeno es un dispositivo adecuado para medir la actividad del ion hidrógeno. Su uso evidenció que el agua pura al disociarse da una concentración de iones hidrógeno de aproximadamente  $10^{-7}$  moles/L.



Puesto que el agua al disociarse produce un ion hidroxilo por cada ion hidrógeno, es obvio que simultáneamente se producen cerca de  $10^{-7}$  moles de ion hidroxilo. De la ecuación de equilibrio, se tiene que:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K \quad (1)$$

pero, puesto que la concentración del agua es extremadamente alta y disminuye muy poco debido al escaso grado de ionización, se puede considerar como constante (su actividad es igual a 1,0) y la ecuación (1) se puede expresar como:

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (2)$$

y, para el agua pura a aproximadamente 25° C:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14} \text{ moles/L}$$

Esto se conoce como el producto de ionización o la constante de ionización del agua.

Cuando al agua se añade un ácido, éste se ioniza y la actividad del ion hidrógeno aumenta; en consecuencia, la actividad del ion hidroxilo debe disminuir correspondientemente con la constante de ionización. Por ejemplo, si se añade ácido para aumentar la concentración de  $[H^+]$  a  $10^{-1}$ , la  $[OH^-]$  debe disminuir a  $10^{-13}$ :

$$10^{-1} \times 10^{-13} = 10^{-14} \text{ moles/L}$$

Del mismo modo, si se añade base al agua para incrementar su  $[OH^-]$  a  $10^{-3}$ , el  $[H^+]$  disminuye a  $10^{-11}$ . Es importante recordar que  $[OH^-]$  y  $[H^+]$  nunca se pueden reducir a cero, independientemente de lo ácida o básica que pueda ser la solución.

La expresión de la actividad del ion hidrógeno en términos de concentración molar es bastante complicada. Con el fin de superar esta dificultad, Sorensen (1909) propuso expresar estos valores en términos de sus logaritmos negativos y llamar estos valores  $P_H^+$ . Su símbolo ha sido reemplazado por la designación simple pH. El término se puede representar como:

$$pH = -\log[H^+] \quad \text{ó} \quad pH = \log \frac{1}{[H^+]} \quad (3)$$

y, la representación de la escala de pH usualmente oscila de 0 a 14, en la que el pH de 7 a 25 °C representa la neutralidad absoluta.

Debido a que  $K_w$  cambia con la temperatura, el pH de neutralidad también cambia con la temperatura, siendo 7,5 a 0 °C y 6,5 a 60 °C. La acidez aumenta cuando el pH disminuye y la alcalinidad aumenta con el incremento del pH.

#### 2.2.4.2 Implicaciones ambientales

La concentración del ión hidrógeno es un importante parámetro de calidad tanto de las aguas naturales como de las residuales. El intervalo de concentración idóneo para la existencia de la mayoría de la vida biológica es muy estrecho y crítico. El agua residual con una concentración adversa de ión hidrógeno es difícil de tratar por medios biológicos y si la concentración no se altera antes de la evacuación, el efluente puede modificar la concentración de las aguas naturales.

Un agua con pH menor que 6.0 será fuertemente agresiva o corrosiva para los metales. Al aumentar las concentraciones de hidrógeno aumenta el poder corrosivo sobre el metal, acelerándose la descarga del ión hidrógeno atómico. En aguas neutras o alcalinas predomina la eliminación del oxígeno por oxidación.<sup>9</sup>

El pH influye igualmente en el control de los tratamientos químicos que se dan al agua cruda, agua de alimentación de calderas, aguas negras, etc.

#### 2.2.4.3 Método de análisis

La medida del pH se efectúa siempre por electrometría, utilizando dos electrodos, uno de referencia, y otro de medida. El electrodo de referencia va sumergido en una solución de concentración constante en iones de hidrógeno. Un tabique que deja pasar la corriente eléctrica, separa la solución de referencia de la solución cuyo

---

<sup>9</sup> *Caracterización y tratabilidad de aguas residuales*, Universidad Complutense, Madrid, 2006.

pH se quiere medir; en ésta se introduce el electrodo de medida. Entre los extremos de los electrodos aparece una tensión, función lineal de la concentración de iones hidrógeno de la solución. Basta unir, por tanto, estos extremos con un voltímetro, para conocer el valor del pH.

En la práctica los electrodos van unidos formando una sonda.

### 2.2.5 CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA

La conductividad electrolítica es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones, de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura.

La conductancia es una propiedad que tiene una sustancia de permitir el paso de la corriente eléctrica originada por una diferencia de potencial. Se expresa en siemens (S) equivalente a la inversa de Ohmios ( $\text{Ohm}^{-1}$ ).

La conductividad electrolítica o conductancia específica ( $\sigma$ ) es el recíproco de la resistencia en Ohmios medida entre las caras opuestas de  $1 \text{ cm}^3$  de solución acuosa a una temperatura específica, es decir, es el recíproco de la resistividad electrolítica ( $r$ ).

$$\sigma = \frac{1}{r} \frac{S}{\text{Ohm} \cdot \text{cm}} \quad (4)$$

Unidades:  $1 \frac{S}{\text{cm}} [ ] 10^6 \frac{\mu S}{\text{cm}} [ ] 10^3 \frac{mS}{m} \quad (5)$

La relación que existe entre la distancia de los electrodos ( $d$ ), y su área ( $A$ ) se denomina Constante de celda ( $k$ ):

$$k = \frac{d}{A} \frac{1}{\text{cm}} \quad (6)$$

La Resistencia ( $R$ ), por su parte, es la propiedad que tiene una sustancia de oponerse al paso de una corriente eléctrica originada por una diferencia de potencial, se expresa en Ohmios. La resistencia de un conductor es inversamente proporcional a su área de sección transversal y directamente proporcional a su longitud.

Entonces la resistividad electrolítica ( $r$ ), no es más que la resistencia en Ohmios medida entre las caras opuestas de  $1 \text{ cm}^3$  de una solución acuosa a una temperatura específica.

Unidades: Ohm\*cm.

### 2.2.5.1 Implicaciones ambientales

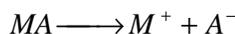
La determinación de conductividad es de gran importancia pues da una idea del grado de mineralización del agua natural, potable, residual, residual tratada, de proceso o bien del agua para ser usada en el laboratorio en análisis de rutina o para trabajos de investigación.<sup>10</sup>

El valor de conductividad es un parámetro regulado por límites máximos permisibles en descargas de aguas residuales al alcantarillado o a cuerpos receptores, también es un parámetro de calidad del agua para usos y actividades agrícolas, para contacto primario y para el consumo humano.

### 2.2.5.2 Método de análisis

El método directo para la determinación de conductividad electrolítica se basa en la propiedad que adquiere el agua de conducir la corriente eléctrica cuando tiene iones disueltos.

La conducción de la corriente eléctrica en agua, puede explicarse por medio de la disociación electrolítica. Cuando se disuelve en agua un ácido, una base o una sal, una porción se disocia en iones positivos y otra en negativos.




---

<sup>10</sup> *Análisis de Agua-Determinación de la Conductividad electrolítica- Método de prueba (NMX-AA-093-SCFI-2000)*, Secretaría de Comercio y fomento industrial, Estados Unidos mexicanos, 2000.

Los iones se mueven independientemente y se dirigen a los electrodos de carga opuesta mediante la aplicación de un campo eléctrico.

El principio consiste en medir la intensidad de la corriente eléctrica recogida en los extremos de dos electrodos de forma conocida, introducidos en el agua y sometidos a una diferencia de potencial constante (Figura 2.3.). Con el fin de eliminar el fenómeno de polarización, estos electrodos están sometidos a una diferencia de potencial alterna, cuya frecuencia debe ser tanto más elevada cuanto mayor sea la concentración en ácidos, sales o bases disueltas.

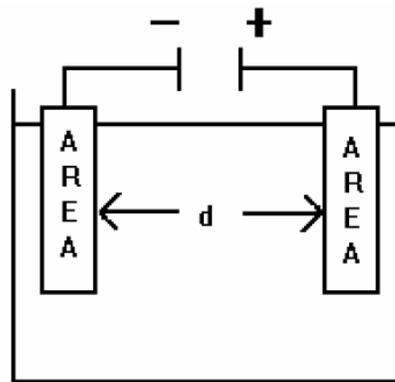


Figura. 2.3. Diferencia de potencial entre electrodos

### 2.2.6 SÓLIDOS

El agua tiene como una de sus propiedades más importantes disolver multitud de sustancias, las cuales le confieren unas características distintas.

Las sustancias disueltas pueden provenir de la naturaleza o de las que el hombre genera procedentes de su actividad. Estas últimas, en el sentido más amplio, dan lugar a la contaminación.

En general, los factores que influyen en la disolución de las sales solubles son las siguientes:

- superficie de contacto,
- longitud del trayecto recorrido,

- concentración de sales en la roca,
- tiempo de contacto,
- temperatura y presión.

Se pueden distinguir los siguientes tipos de sólidos:

- Sólidos totales, o residuo seco, es la cantidad de sólidos suspendidos y sólidos disueltos que permanecen al evaporar un agua de 103 a 105 °C.
- Sólidos suspendidos, o sólidos no filtrables, se llaman así las partículas insolubles presentes en el seno del agua. Dependiendo del tamaño de las partículas, se pueden dividir en los que son capaces de formar suspensiones estables en el agua en reposo (soluciones coloidales) y los que sólo se encuentran en suspensión cuando el agua está en movimiento.

En relación con su origen, los sólidos suspendidos pueden proceder de la superficie de la tierra por arrastres naturales o como consecuencia de la actividad del hombre.

- Sólidos disueltos, o filtrables, es la porción del residuo total que atraviesa el filtro.
- Sólidos sedimentables, son los que se depositan en el fondo de la vasija, con el agua en reposo, en un determinado intervalo de tiempo.

#### **2.2.6.1 Implicaciones ambientales**

La cantidad de sólidos disueltos en el agua es una consideración importante para el uso doméstico. Las aguas con contenido sólido alto usualmente tienen un efecto laxante y algunas veces el efecto inverso, cuando el organismo de las personas no se ha adaptado a ellos. En muchos casos no se practica tratamiento para reducir el contenido de sólidos, y los residentes que consumen esta agua con regularidad no presentan efectos de enfermedad.

#### **2.2.6.2 Método de análisis**

Las distintas técnicas para la determinación de la materia sólida se basan en la evaporación de un volumen conocido de la muestra y se diferencian en la temperatura de trabajo, según el método, 103 a 105, ó 180 °C. Determinarlo a una temperatura u otra tiene su importancia, ya que varían mucho los resultados encontrados debido a que por efecto de la temperatura se producen modificaciones en la composición química de las sustancias que constituyen el residuo seco. La

cantidad determinada de sólidos totales, sólidos suspendidos y sólidos disueltos se expresa en miligramo por litro.

Para la determinación de sólidos sedimentables, se utiliza generalmente la prueba volumétrica que se realiza en un cono Imhoff, con un tiempo de sedimentación de 2 horas en condiciones de quietud. Las muestras se deben llevar aproximadamente a temperatura ambiente y la prueba se realiza en un sitio donde la luz solar no interfiera directamente con la sedimentación normal de los sólidos. Los resultados se miden e informan en términos de mililitros por litro.

### **2.2.7 ACEITES Y GRASAS**

Los aceites y grasas son todas aquellas sustancias de naturaleza lipídica, que al ser inmiscibles con el agua, van a permanecer en la superficie dando lugar a la aparición de natas y espumas. Estas natas y espumas entorpecen cualquier tipo de tratamiento físico o químico, por lo que deben eliminarse en los primeros pasos del tratamiento de un agua residual.

Pueden ser clasificados según su permanencia en el agua así tenemos:

- Flotantes (que flotan en la superficie)
- Emulsificados (disueltos)

Existen factores externos que facilitan la emulsificación de los aceites en agua, entre estos están, las partículas sólidas, la materia orgánica, la agitación vigorosa, etc.

Las principales sustancias en las aguas residuales domésticas que se clasifican como aceites y grasas son los aceites, las grasas, las ceras y los ácidos grasos. Las aguas residuales industriales pueden contener ésteres simples y, posiblemente, otros compuestos de la misma categoría. El término “aceite” representa una gran variedad de sustancias del grupo de los hidrocarburos del petróleo con alto y bajo peso molecular; el término recorre la gama que hay entre la gasolina y los combustibles pesados e incluye los aceites lubricantes. La grasa representa los hidrocarburos de peso molecular más alto y todos los glicéridos de origen animal y vegetal. Los aceites

grasos se encuentran principalmente en forma de precipitado, como los jabones de calcio y magnesio; como tales, son insolubles en los solventes.<sup>11</sup>

#### **2.2.7.1 Implicaciones ambientales**

El contenido de aceites y grasas en los residuos domésticos, en algunos residuos industriales y en los lodos es una consideración importante en la manipulación y el tratamiento de estos materiales para su disposición final. A los aceites y grasas se les concede especial atención por su escasa solubilidad en el agua y su tendencia a separarse de la fase acuosa. Si bien estas características son una ventaja para facilitar la separación del aceite y la grasa mediante el uso de sistemas de flotación, complican el transporte de los residuos por las tuberías, su destrucción en unidades de tratamiento biológico y su disposición en las aguas receptoras.

Los residuos de la industria del empaque de carnes, especialmente de las grasas duras que provienen de mataderos de ovejas y reses, disminuyen severamente la capacidad de transporte de las alcantarillas. Estas situaciones, y otros factores relacionados con el tratamiento o la disposición definitiva, han servido como base para establecer normas y reglamentos que controlan la descarga de los materiales grasos a los sistemas de alcantarillado o a las aguas receptoras, y han obligado a las instalaciones de equipo de tratamiento en muchas industrias para recuperar la grasa o el aceite antes de que se autorice el desagüe.

Los aceites no sólo generan una alta demanda de DBO en las aguas receptoras, sino que también resultan tóxicos para la vida acuática, taponan tamices y filtros, y reducen la eficacia del fango activado en los procesos de tratamiento municipales de corrientes descendientes.

Los mecanismos de separación de aceite-agua son muy efectivos en aguas aceitosas pero no lo son en el caso de aceites emulsificantes.

#### **2.2.7.2 Métodos de análisis**

---

<sup>11</sup> *Química para Ingeniería Ambiental*, SAWYER, Clair, cuarta edición, Editorial McGRAW-HILL, Bogotá, 2001.

Se dispone de cuatro procedimientos diferentes para la determinación del aceite y la grasa en las muestras de agua y de agua residual. Todos comienzan con la extracción con un solvente orgánico como el hexano. En el método de partición gravimétrica, el solvente es separado del agua y evaporado; el residuo remanente representa el contenido de aceite y grasa. En el método de partición infrarroja, los materiales extraídos del solvente se miden con exploración infrarroja. El tercer procedimiento incluye un paso inicial de acidificación y filtración para remover el aceite y la grasa de la fase acuosa, y luego la extracción por el solvente. El cuarto procedimiento es un análisis para hidrocarburos más que para aceites y grasas. En este caso, se agrega al extracto del solvente un gel de sílice, que remueve selectivamente los materiales grasos; los materiales que quedan en el solvente se analizan mediante cualquiera de los otros procedimientos.

### **2.2.8 COLIFORMES FECALES**

Los coliformes se caracterizan por su capacidad de fermentación de la lactosa a 35-37 °C. Los géneros que componen el grupo de los coliformes son: *Escherichia*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Serratia*, *Citrobacter* y *Edwardsiella*. Todos los coliformes pueden existir como saprófitos independientes o como microorganismos intestinales, excepto el género *Escherichia*, que sólo puede tener origen fecal. Esto ha hecho necesario distinguir entre coliformes totales (grupo que incluye a todos los coliformes de cualquier origen) y coliformes fecales (término que designa a los coliformes de origen exclusivamente intestinal, es decir, al género *Escherichia*). De entre todos los coliformes, sólo el género *Escherichia*, y ocasionalmente *Klebsiella*, tienen la capacidad de fermentar la lactosa no sólo a 35-37 °C, sino también a 44.5 °C. Así, sólo la presencia de coliformes fecales, cultivados a 44.5 °C, nos confirma la existencia de una contaminación microbiológica de origen fecal, mientras que la presencia de coliformes totales, cultivados a 35 °C, sólo nos indica la existencia de contaminación, sin informar sobre su origen.<sup>12</sup>

#### **2.2.8.1 Implicaciones ambientales**

La presencia y extensión de contaminación fecal es un factor importante en la determinación de la calidad de un cuerpo de agua. Las heces contienen una

---

<sup>12</sup> Publicación Millipore: Análisis de aguas, Ref. AB323/P, 1996.

variedad de microorganismos y formas de resistencia de los mismos, involucrando organismos patógenos, los cuales son un riesgo para la salud pública al estar en contacto con el ser humano. El análisis de muestras de agua para determinar la presencia de microorganismos del grupo coliforme que habitan normalmente en el intestino humano y de otros animales de sangre caliente, da una indicación. Dada la limitada capacidad de algunos miembros del grupo de organismos coliformes para sobrevivir en agua; sus números también pueden emplearse para estimar el grado de contaminación fecal.

#### **2.2.8.2 Método de análisis**

Al estudiar cultivos purificados de bacterias coliformes, se observa una reacción de citocromo oxidasa (CO) negativa y una de  $\beta$ -galactosidasa (ONPG) positiva.

En lo que se refiere a la técnica del filtrado de membrana (método MF), el grupo coliforme puede definirse como el formado por las bacterias aerobias y anaerobias facultativas, gramnegativas, no esporuladas y de forma alargada.

El método MF se basa en hacer pasar la muestra de agua problema a través de un filtro de membrana microporosa, en cuya superficie quedan retenidos los microorganismos.

Bastará incubar la membrana, sobre un medio de cultivo M-FC, a  $44,5^{\circ} \text{C} \pm 0,2$  y durante 24 horas, para posteriormente recontar directamente las colonias de coliformes fecales sobre la superficie de la membrana. En presencia de coliformes fecales, el medio se acidifica, y el azul de anilina, presente en el cultivo, produce un color azul oscuro o claro sobre las colonias. Cualquier otra colonia de color crema claro, o gris, no será considerada como de coliformes fecales.

En esta técnica, todas las colonias rojas, rosadas, azules, blancas o incoloras que no tienen brillo suelen ser consideradas como no coliformes.

## CAPÍTULO 3

### NORMAS Y GUÍAS DE REFERENCIA

#### 3.1 MÉTODOS ESTÁNDAR

La publicación *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, traducido al español: Métodos estándar para el análisis de aguas limpias y residuales, representa la mejor práctica actual de analistas de agua de América. Esta referencia abarca todos los aspectos de técnicas de análisis de aguas limpias y residuales. Métodos estándar es una publicación conjunta de la *American Public Health Association (APHA)*, la *American Water Works Association (AWWA)*, y la *Water Environment Federation (WEF)*.

Métodos estándar para el Análisis de Aguas limpias y residuales se publicó por primera vez en 1905. Desde ese momento y, a través de 20 ediciones, Métodos Estándar ha incluido cientos de técnicas analíticas para la determinación de la calidad del agua. Estas técnicas han sido desarrolladas por un número de investigadores de la calidad del agua que han sido miembros de la Comisión métodos estándar (SMC). Este comité, compuesto por más de 500 personas, se encarga de la revisión y aprobación de los métodos que deben incluirse en los métodos estándar.

Métodos Estándar, comúnmente conocido como los *Standard Methods*, es una edición de un completo manual de métodos de muestreo y análisis de aguas, y es utilizado como referencia y guía en laboratorios de todo el mundo.

#### 3.2 GUÍA EURACHEM PARA LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS

EURACHEM es una red de organizaciones en Europa cuyo objetivo es establecer un sistema internacional para asegurar la trazabilidad en mediciones analíticas y la promoción de prácticas de calidad. Esta organización provee una amplia lista de documentos con protocolos que se pueden establecer como guías en diferentes aspectos del trabajo de laboratorios analíticos.

Las guías Eurachem, para la validación de métodos de análisis y estimación de la incertidumbre, han demostrado ser aplicables en laboratorios alrededor del mundo y son aceptadas internacionalmente, por lo que el OAE (Organismo de Acreditación Ecuatoriano) exige el uso de estas guías para la acreditación de los laboratorios.

### **3.2.1 Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados. (*The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.*)**

Uno de los principios que identificó una iniciativa en el Reino Unido para promover una buena práctica en mediciones analíticas, fue: “Las mediciones analíticas deben desarrollarse usando métodos y equipamiento, los cuales hayan sido probados para garantizar que son aptos para el fin que persiguen”. Este documento está diseñado principalmente para asistir a los laboratorios en implementar este principio, proporcionando una guía sobre la evaluación de comprobación de métodos para demostrar que éstos son aptos para el propósito perseguido.

El concepto general de validación que se presenta aquí va a ir desarrollándose en sus aspectos más particulares, como son:

- Grados de validación requeridos.
- Normas básicas de la validación.
- Requisitos analíticos.
- Desarrollo del método.
- Parámetros de validación y cómo calcularlos.
- Herramientas de validación.
- Diseño de control de calidad.

La guía pretende dirigir al lector hacia éstos protocolos establecidos si éstos existen y cuando no, además da una introducción sencilla al proceso involucrado en la validación y proporciona algunas ideas básicas que permitan al lector diseñar sus propias estrategias de validación.

### 3.2.2 Guía para la determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos. (*Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*)

La guía EURACHEM, llamada *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, traducida al español como: “Cuantificando incertidumbre en medición analítica”, fue preparada por el grupo de trabajo “Incertidumbre de la medida” de EURACHEM en colaboración con miembros de la CITAC (Cooperación para la Trazabilidad Internacional en Química Analítica) y la AOAC Internacional (Asociación de Comunidades Analíticas).

Este documento proporciona una guía detallada para la evaluación de la incertidumbre en análisis químicos cuantitativos. Es aplicable a todos los niveles de precisión en todos los campos, desde análisis de rutina a investigaciones básicas y métodos empíricos.

Algunas áreas en las cuales mediciones químicas son requeridas y en donde los principios de la Guía son aplicables se enlistan a continuación:

- Control de la calidad y aseguramiento en industrias de manufactura.
- Pruebas para cumplimiento de regulaciones.
- Calibración de estándares y equipos.
- Mediciones asociadas al desarrollo y certificación de material de referencia.
- Investigación y desarrollo.

Además, la guía ha logrado una simplificación de los conceptos, el uso de modelos sencillos donde fue posible la implementación de procedimientos comunes para la estimación de incertidumbres, y ha ofrecido información acerca de:

- **Validación y otros datos primarios:** Se provee consulta sobre el uso de datos de:
  - validación (interna o externa).
  - estudios interlaboratorios de aptitud.
  - estudios interlaboratorios colaborativos.
  - otras herramientas de gestión de la calidad, p.e. gráficos de control.

- planificación de estudios de validación con el fin que se obtengan suficientes datos para la subsecuente estimación de incertidumbres.
- **Tratamiento del sesgo (bias):** Se elabora un tratamiento detallado del bias incluyendo el uso de materiales de referencia certificados para la determinación del bias y la corrección del bias conocido. Se provee consulta sobre la estimación del bias de un método analítico y la incorporación de la incertidumbre asociada en el balance total.
- **Recuperación:** La guía discute el problema de recuperación (*recovery*).
- **Efectos de matrices:** Se provee consulta de cómo estimar e incluir incertidumbres asociadas con interferencias y variaciones causadas por las matrices de las muestras.
- **Límite de detección:** La guía contiene recomendaciones sobre la estimación de incertidumbres en la vecindad del límite de detección o, en otras palabras, sobre la documentación de incertidumbres dependientes del valor nivel del analito en la muestra.
- **Otras consultas:** La guía contiene informaciones de cómo averiguar incertidumbres en casos de análisis donde el laboratorio no dispone de datos de validación detallada y/o de gráficos de control de calidad comprensivos. Además, la guía aborda el problema del uso de materiales de referencia “perfectos” y “menos perfectos” en la estimación de incertidumbre.

En general, la guía simplifica y armoniza el proceso de estimación de incertidumbres basándose en un diagrama de causa-efecto común con la ayuda del cual se puede visualizar y entender mejor las diferentes fuentes de incertidumbre y su impacto en el balance final.

De este modo se tiene una base para validar los métodos de ensayo empleados y para asegurar la calidad de los resultados obtenidos. Las versiones de las guías Eurachem están

disponibles gratuitamente en forma electrónica (versión inglés) en el sitio web: [www.eurachem.ul.pt](http://www.eurachem.ul.pt).

### 3.3 NORMA INTERNACIONAL ISO/IEC 17025

La norma internacional ISO/IEC 17025: “Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”, fue producida como resultado de experiencias extensivas en el implemento de la guía ISO/IEC *Guide 25:1990* y de la EN 45001:1989, por la cual ambas fueron reemplazadas. La norma contiene todos los requisitos que los laboratorios de calibración y de ensayo deben cumplir en caso de que deseen demostrar que operan un sistema de gestión de calidad, tengan competencia técnica y sean capaces de generar resultados técnicamente válidos.

En esta norma internacional se especifican los requisitos generales de la competencia de llevar realizando calibraciones y/o ensayos incluyendo toma de muestras (muestreo). La norma se refiere a calibración y ensayo utilizando métodos normalizados, no normalizados y métodos desarrollados en el laboratorio.

La norma se aplica a todos los organismos que efectúan calibraciones y/o ensayos. Eso incluye, por ejemplo, laboratorios de primera, segunda o tercera generación e igualmente laboratorios en los cuales la calibración y/o ensayo forma parte de la inspección o de la verificación de productos.

Está compuesta (además de los capítulos generales de alcance, referencias normativas, términos y definiciones) de dos capítulos centrales dedicados a:<sup>13</sup>

- Requisitos de gestión, que consta de los temas de organización y gestión, sistema de calidad, control de documentos, (sub) contratación de ensayos y calibraciones, servicios de adquisición y proveedores, servicio al cliente, quejas, control de ensayos/calibraciones no conformes, acciones correctoras y preventivas, control de expedientes, y auditorías internas.
- Requisitos técnicos, con los temas personal, acomodación y condiciones medioambientales, métodos de ensayo/calibración y validación de métodos, equipo,

---

<sup>13</sup> *Materiales de Referencia y Comparaciones Interlaboratorios*, Fundación Centro Nacional del Medio Ambiente-CENMA, editado por Manual A. Leiva-Guzmán, Santiago de Chile, 2006.

reactivos y materiales consumibles del laboratorio, trazabilidad de medición, toma de muestras, tratamiento de muestras de ensayo y calibración, aseguramiento de la calidad de resultados de ensayos y calibraciones, y reporte de resultados.

El uso de esta norma facilita la cooperación entre los laboratorios y otros organismos y ayudará al intercambio de información y experiencia, así como a la armonización de normas y procedimientos.

## CAPÍTULO 4

### METODOLOGÍA

La metodología utilizada para el cálculo de los parámetros de calidad establecidos es la descrita en la Guía Eurachem, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*.

El análisis de los parámetros físico-químicos, se fundamentó en las siguientes guías de referencia:

- *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, base metodológica para el análisis de: aceites y grasas, coliformes fecales, sólidos totales, sólidos totales suspendidos, sólidos totales disueltos, y sólidos sedimentables.
- Manual de Métodos de Análisis del Espectrofotómetro HACH DR/2010, base metodológica para el análisis de: color real, sulfatos  $\text{SO}_4^{2-}$ , y nitratos  $\text{NO}_3^-$ .
- Manual del fabricante de los equipos: pH metro *THERMO ORION 3-STAR* y conductivímetro CO 150 HACH, para la medición directa de pH y conductividad, de los cuales se elaboró los manuales de calibración incluidos en el Manual de Procedimientos Analíticos.

#### 4.1 Determinación del Límite de Detección

Para obtener el límite de detección se analizaron 10 blancos independientes de la muestra medidos una vez cada uno, y se calculó la desviación estándar con los valores obtenidos del análisis de dichos blancos.

El nivel de exactitud requerido en el laboratorio, suficiente para estimar la detección del analito, fue de 3 desviaciones estándar. De esta forma el valor  $X_{(LoD)}$  está dado por la ecuación:

$$X_{(LoD)} = \bar{X}_{(B)} + 3s_{(B)} \quad (7)$$

Donde:

$\bar{X}_{(B)}$ : es el promedio de las mediciones de los blancos.

$s_{(B)}$ : es la desviación estándar de las mediciones de los blancos.

Mediante interpolación de la ecuación de regresión, se calculó el valor del Límite de Detección en valores de concentración (mg/L) de la siguiente manera:

$$LoD_{Conc} = \frac{X_{(LoD)} - b}{m} \quad (8)$$

Donde:

$X_{(LoD)}$ : Límite de detección en valores de absorbancia

$b$ : intercepto con el eje

$m$ : pendiente de la ecuación de regresión

Para los casos de los parámetros pH y conductividad, el límite de detección se obtuvo mediante la ecuación:

$$LoD = 3 \times r \quad (9)$$

Donde:

$r$ : resolución de los respectivos equipos medidores de pH y conductividad, respectivamente.

#### 4.2 Determinación del Límite de Cuantificación

Para obtener el límite de cuantificación se analizaron 10 blancos independientes de la muestra medidos una vez cada uno, y se calculó la desviación estándar con los valores obtenidos del análisis de dichos blancos.

En función a resultados satisfactorios obtenidos de otros estudios de validación realizados en el laboratorio y de acuerdo a las condiciones y requerimientos del mismo, el valor más confiable escogido para el factor numérico  $k$  fue de 5, por lo tanto el valor  $X_{(LoQ)}$  está dado por la ecuación:

$$X_{(LoQ)} = \bar{X}_{(B)} + 5s_{(B)} \quad (10)$$

Donde:

$\bar{X}_{(B)}$ : es el promedio de las mediciones de los blancos.

$s_{(B)}$ : es la desviación estándar de las mediciones de los blancos.

Mediante interpolación de la ecuación de regresión, se calculó el valor del Límite de Cuantificación en valores de concentración (mg/L) con la ecuación (8), reemplazando el valor de Límite de Cuantificación ( $X_{(LoQ)}$ ) en valores de absorbancia en lugar del valor del Límite de Detección ( $X_{(LoD)}$ ).

Para los casos de los parámetros pH y conductividad, el límite de cuantificación se obtuvo mediante la ecuación:

$$LoQ = 5 \times r \quad (11)$$

Donde:

$r$ : resolución de los respectivos equipos medidores de pH y conductividad, respectivamente.

### 4.3 Determinación del Rango de Trabajo

Para los casos de análisis de color verdadero, sulfatos y nitratos, en donde los resultados están en función de absorbancia y concentración, la linealidad se determinó obteniendo las mediciones del procedimiento analítico de una serie de soluciones estándar de concentraciones diferentes. Se graficó la respuesta de la medición (eje y) contra la concentración del estándar (eje x), y se calculó la línea de regresión o curva de calibración

y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) por el método de mínimos cuadrados. La linealidad se expresó en términos de variación de la pendiente de la línea obtenida por regresión:

$$y = mx + b \quad (12)$$

Donde:

$y$ : respuesta de la medición

$x$ : concentración del analito

$m$ : pendiente

$b$ : intercepto

El Rango de Trabajo se estableció tomando el valor del Límite de Cuantificación como límite inferior, y el valor de concentración donde la curva de calibración se desvía de la linealidad (Límite de Linealidad, LoL) como límite superior del rango de concentraciones.

Para comprobar la linealidad se usó el coeficiente de determinación mínimo ( $R^2$ ) especificado para el método. Si el coeficiente de determinación mínimo no está especificado, un valor igual o mayor a 0.995 es recomendado.<sup>14</sup>

Por último, se calculó y graficó los valores residuales (diferencia entre los valores observados de “y” ( $y_i$ ) y el valor predicho por la línea de regresión ( $\hat{y}_i$ ), para cada valor de “x”), mediante la siguiente ecuación:

$$e_i = \hat{y}_i - y_i \quad (13)$$

Donde:

$e_i$ : valores residuales

$\hat{y}_i$ : valor predicho

$y_i$ : valores observados de “y”

A su vez, el valor predicho ( $\hat{y}_i$ ) para cada concentración de la curva, se calculó utilizando la línea de regresión obtenida, de la siguiente manera:

---

<sup>14</sup> *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenbers y otros, Publication office American Public Health Association, 20th Ed, U.S.A, 1998.

$$\hat{y}_i = m\mu + b \quad (14)$$

Donde  $\mu$  es el valor de “x”, es decir, la concentración conocida del analito a la cual están asociadas las lecturas observadas de “y” ( $y_i$ ) con las que se elaboró la curva de calibración.

Para los casos de pH, conductividad, sólidos, y, aceites y grasas, donde los resultados obtenidos no estuvieron en función de absorbancias, se tomó el valor en mg/L del límite de cuantificación como extremo inferior, y el valor del estándar de mayor concentración como extremo superior del rango de trabajo.

#### 4.4 Determinación de la Exactitud

##### 4.4.1 Determinación de la Veracidad

El procedimiento *directo* se realizó mediante análisis repetidos (3 réplicas durante 3 días diferentes) del método sobre distintas muestras de diferentes concentraciones de analito.

Se comparó el promedio de los valores obtenidos (*concentración calculada*) con el valor de referencia (*concentración conocida*), y se calculó el sesgo o porcentaje de error como se expresa a continuación:

$$sesgo (\%) = \frac{|\bar{X} - \mu|}{\mu} \times 100 \quad (15)$$

Donde:

$\bar{X}$  : media de las concentraciones calculadas

$\mu$  : concentración conocida

El porcentaje de error no debe ser mayor que el  $\pm 15\%$ .<sup>15</sup>

#### 4.4.2 Determinación de la Precisión

La precisión se estimó haciendo un análisis de varianza ANOVA, con los resultados obtenidos de los valores residuales de las líneas de ajustes por mínimos cuadrados, mediante la prueba de Fisher o prueba F.

De no existir diferencia significativa según la prueba F con un nivel de significancia del 5%, se establece que el método es repetible en el rango de concentraciones de trabajo.

Para ello se determinó un valor experimental que se calculó de la siguiente manera:

$$F_{\text{exp}} = \frac{Sr_1^2}{Sr_2^2} \quad (16)$$

Donde  $Sr_1^2$  y  $Sr_2^2$  son las varianzas de los valores residuales para las dos curvas de calibración que se están comparando; siendo necesario que el numerador sea mayor que el denominador, es decir que  $Sr_1^2 > Sr_2^2$ .

Para el cálculo de la varianza residual  $Sr^2$  se aplicó la siguiente expresión:

$$Sr^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n - 2} \quad (17)$$

Donde:

- $Sr^2$ : varianza residual del cálculo de regresión lineal
- $\hat{y}_i$ : la lectura ajustada (valor predicho)
- $y_i$ : las “i” lecturas observadas de las absorbancias asociadas a las concentraciones conocidas con las que se elaboró la curva de calibración

---

<sup>15</sup> *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenbers y otros, Publication office American Public Health Association, 20th Ed, U.S.A, 1998.

$n$ : número total de datos

El valor de  $F$  experimental se compara con el valor de  $F$  de la tabla de distribución  $F$  (Anexo 4), que debe tener un nivel de significancia del 5%.

El valor de  $F$  aparece en la tabla de Snedecor donde  $F(v_1, v_2, \alpha)$  con grados de libertad  $v_1=n_1-1$  y  $v_2=n_2-1$  ( $n_1$  y  $n_2$  son los tamaños de las muestras respectivas), la muestra 1 será aquella que tenga mayor varianza.

Una vez que se tienen los valores de  $F_{exp}$  y  $F_{tab}$  se confirmó una de las hipótesis que se establecen:

1.  $H_0$  (varianzas iguales): si  $F_{exp} < F_{tab}$  se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se compararon y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.
2.  $H_a$  (varianzas diferentes): si  $F_{exp} > F_{tab}$  se confirma la hipótesis alternativa, es decir que existen diferencias estadísticas significativas entre las curvas de calibración que se compararon y el método no cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

#### 4.5 Determinación de la Sensibilidad

En cualquier punto de la curva de calibración o línea de regresión lineal, la sensibilidad se expresó por:

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta C} \quad (18)$$

Donde:

$S$ : sensibilidad

$\Delta y$ : cambio en la respuesta de la medición y debida a un  $\Delta C$

$\Delta C$ : cambio en la concentración de analito

Las dimensiones de S dependen de las dimensiones de y y C.

En las curvas de calibración lineales del tipo  $y = mx + b$ , la pendiente  $m$  es la sensibilidad.

#### 4.6 Elaboración de Gráficos de Control

Los gráficos de control se elaboraron en primer lugar tomando varias mediciones con las cuales se calculó la media y la desviación estándar con las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{N} \quad (19)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - X_i)^2}{N}} \quad (20)$$

Luego se calcularon los Límites como se especifican en la siguiente tabla:

**Tabla. 4.1. Límites de los gráficos de control**

	<b>Límite inferior</b>	<b>Límite superior</b>
<b>Límites de aviso</b>	$\bar{X} - 2\sigma$ (21)	$\bar{X} + 2\sigma$ (22)
<b>Límites de control</b>	$\bar{X} - 3\sigma$ (23)	$\bar{X} + 3\sigma$ (24)

Posteriormente, se construyeron las gráficas, trazando una línea recta a lo largo del eje de ordenadas (Eje Y), a la altura de la media y otras dos líneas rectas a la altura de los límites de control.

Se analizó la gráfica para verificar si está de acuerdo o no con la hipótesis de que la variabilidad del proceso se debe sólo a un sistema de causas o si, por el contrario, existen causas asignables de variación. Esto se puede establecer debido a que cuando la fluctuación de las mediciones se debe a un sistema constante de causas aleatorias la distribución de las observaciones es normal, tal como se muestra en la Figura. 4.1.

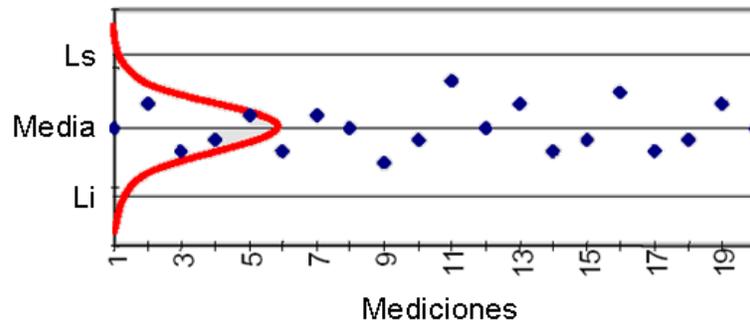


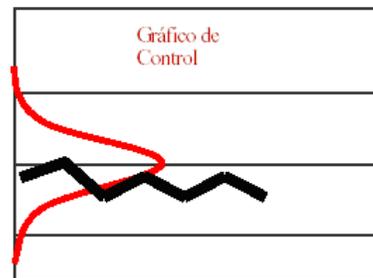
Figura. 4.1. Distribución normal de las observaciones

Cuando las observaciones sucesivas tienen una distribución normal, la mayor parte de los puntos se sitúa muy cerca de la media, algunos pocos se alejan algo más y prácticamente no hay ninguno en las zonas más alejadas.

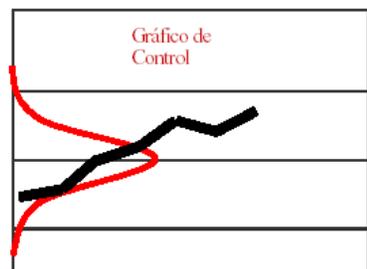
Es difícil decir como es el gráfico de un conjunto de puntos que siguen un patrón aleatorio de distribución normal, pero sí es fácil darse cuenta cuando no lo es. Veamos algunos ejemplos de patrones no aleatorios en la Figura. 4.2.:



a) Sucesión de puntos sobre la media



b) Sucesión por debajo de la media



c) Sucesión de puntos creciente



d) Sucesión de puntos decreciente

Figura. 4.2. Patrones no aleatorios en los gráficos de control

Una vez que se descartaron posibles causas asignables, se adoptaron los límites de control calculados como definitivos, y se construyeron cartas de control con esos límites.

## CAPÍTULO 5

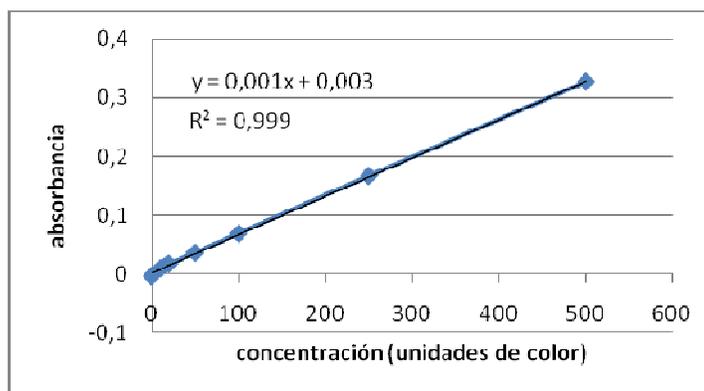
### CÁLCULOS Y RESULTADOS

#### 5.1 RESULTADOS PARA COLOR VERDADERO

##### 5.1.1 Determinación del Límite de Detección para color verdadero

La ecuación de ajuste, línea de regresión o curva de calibración para color verdadero que se determinó mediante los resultados de las mediciones de absorbancia vs. concentración, y su respectivo coeficiente de determinación ( $R^2$ ), se muestra en el siguiente gráfico:

Gráfico. 5.1. Absorbancia vs. concentración para color verdadero



**Tabla. 5.1. Mediciones de 10 blancos independientes de color verdadero**

Conc. (u. de color)	Mediciones (absorbancias)										Media $\bar{X}_{(B)}$	Desv. Est. $S_{(B)}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
0	-0.004	-0.004	-0.004	-0.003	-0.003	-0.004	-0.003	-0.003	-0.002	-0.003	-0.003	0.001

Entonces tenemos, en primer lugar, la ecuación de ajuste  $y = mx + b$ , donde  $m$  es la pendiente de la curva y  $b$  es la intercepción en el eje de las ordenadas, que para el caso de color verdadero fue:  $y = 0.001x + 0.003$ , y mediante las 10 lecturas de los blancos se obtuvo el promedio de las lecturas en unidades de absorbancia  $\bar{X}_{(B)}$ , y la desviación estándar ( $s_{(B)}$ ).

El límite de detección (LoD) en unidades de absorbancia se obtuvo reemplazando los resultados en la ecuación (7):

$$X_{(LoD)} = 0.003 + (3 \times 0.001) = 0.005$$

Y el límite de detección (LoD) en unidades de concentración (unidades de color) se obtuvo mediante interpolación de la ecuación de regresión, reemplazando  $X_{(LoD)}$  en la ecuación (8), entonces tenemos que:

$$LoD_{color} = \frac{0.005 - 0.003}{0.001} = 3.546 \text{ unidades de color}$$

**Tabla. 5.2. Resultados de los cálculos del Límite de detección para color verdadero**

$\bar{X}_{(B)}$	-0.003
$S_{(B)}$	0.001
$X_{(LoD)}$	0.005
$m$	0.001
$b$	0.003
<b>LoD (u. de color)</b>	<b>3.546</b>

### 5.1.2 Determinación del Límite de Cuantificación para color verdadero

Reemplazando los valores de la media  $\bar{X}_{(B)}$  de las lecturas de los blancos y su desviación estándar  $s_{(B)}$  (ver Tabla. 5.1.) en la ecuación (10), se tiene:

$$X_{(LoQ)} = 0.003 + (5 \times 0.001) = 0.007$$

Y reemplazando  $X_{(LoQ)}$  en la ecuación (8), tenemos que:

$$LoQ_{color} = \frac{0.007 - 0.003}{0.001} = 5.623 \text{ unidades de color}$$

**Tabla. 5.3. Resultados de los cálculos del Límite de cuantificación para color verdadero**

$\bar{X}_{(B)}$	-0.003
$s_{(B)}$	0.001
$X_{(LoQ)}$	0.007
$m$	0.001
$b$	0.003
<b>LoQ (u. de color)</b>	<b>5.623</b>

### 5.1.3 Determinación del Rango de Trabajo para color verdadero

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) obtenido de la curva de calibración promedio fue de 0.999, es decir, que se puede confirmar la linealidad del método ya que cumple con la condición de ser mayor o igual que 0.995.

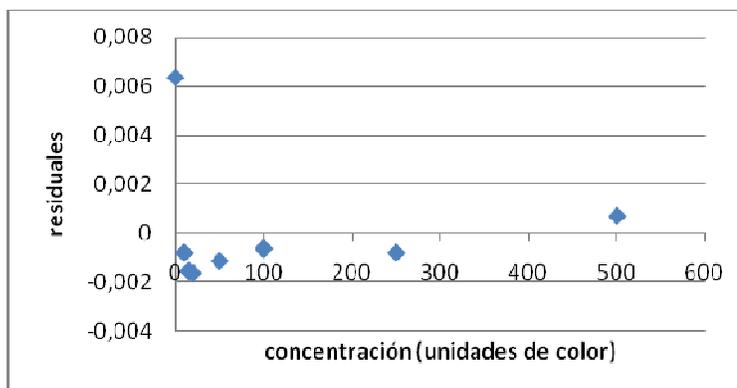
Se estableció un rango de trabajo de 5.623 – 500 (unidades de color).

Dentro de este rango se determinó la linealidad del método preparando 7 estándares de concentraciones de color verdadero de 10, 15, 20, 50, 100, 250 y 500 u. de color, realizando tres réplicas de lecturas/día en tres días distintos para cada estándar, de las cuales se escogió una réplica distinta por cada día de trabajo, es decir, tres curvas de calibración cuyas lecturas de absorbancias se muestran a continuación:

**Tabla. 5.4. Mediciones de absorbancias para tres curvas de calibración de color verdadero**

Conc. Est. u. de color	Absorbancias			Promedio Absorbancias	Valores Predichos	Residuales
	Curva 1	Curva 2	Curva 3			
0 (blanco)	-0,004	-0,003	-0,003	-0,0033	0,0030	0,0064
10	0,010	0,010	0,011	0,0103	0,0095	-0,0008
15	0,014	0,015	0,014	0,0143	0,0128	-0,0016
20	0,018	0,017	0,018	0,0177	0,0160	-0,0016
50	0,037	0,036	0,037	0,0367	0,0355	-0,0011
100	0,069	0,068	0,069	0,0687	0,0680	-0,0006
250	0,168	0,164	0,167	0,1663	0,1655	-0,0008
500	0,327	0,327	0,328	0,3273	0,3280	0,0007

**Gráfico. 5.2. Residuales para color verdadero**



Con los datos de la Tabla. 5.4. se obtuvo la gráfica de residuales, que para este caso, indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

#### **5.1.4 Determinación de la Veracidad para color verdadero**

Tabla. 5.5. Concentraciones calculadas de color verdadero

Conc. Est.	Vol. aforo Est.	Conc. sol. madre	Vol. tomado sol. madre	Abs. prom.	Conc. promedio calculada	Factor dil.	Conc. x factor dil.
u. de color	mL	u. de color	mL		u. de color		u. de color
0 (blanco)				-0.003	-0.031		
10	50	500	1	0.010	10.909	50	545.470
15	50	500	1.5	0.015	17.747	33.333	591.567
20	50	500	2	0.017	22.191	25	554.786
50	50	500	5	0.036	51.422	10	514.222
100	50	500	10	0.069	101.337	5	506.684
250	50	500	25	0.167	251.593	2	503.186
500	50	500	50	0.326	497.576	1	497.576
						<b>Prom.</b>	530.499

Reemplazando en la ecuación (15) los datos ilustrados en la Tabla. 5.5., tenemos que:

$$\% \text{ de error}_{\text{color}} = \frac{530.499 - 500}{500} \times 100 = 6.10$$

Tabla. 5.6. Resultados de los cálculos de la veracidad para color verdadero

$\mu$	Concentración conocida de la solución madre (u. de color)	500
$\bar{X}$	Promedio concentración calculada final (u. de color)	530.499
Sesgo	% error	6.10

### 5.1.5 Determinación de la Precisión para color verdadero

Se trabajó con las tres curvas de calibración (una por día de trabajo), que se escogieron para comprobar la linealidad del método en el inciso 5.1.3., y se calcularon los valores residuales al cuadrado para cada estándar.

#### Curva 1

**Tabla. 5.7. Resultados de valores residuales al cuadrado  $e_i^2$  (Curva 1 – Color)**

Conc. Est. u. de color	Absorbancias	Valores Predichos	Residuales al cuadrado $e_i^2$
0 (blanco)	-0,004	0,0030	4,928E-05
10	0,010	0,0095	2,304E-07
15	0,014	0,0128	1,513E-06
20	0,018	0,0160	3,920E-06
50	0,037	0,0355	2,190E-06
100	0,069	0,0680	9,604E-07
250	0,168	0,1655	6,150E-06
500	0,327	0,3280	1,040E-06

Reemplazando los datos de la Tabla. 5.7., en la ecuación (17) obtenemos la varianza residual para la curva 1 de color verdadero.

$$Sr^2_{1\ color} = 1.088E-05$$

## Curva 2

**Tabla. 5.8. Resultados de valores residuales al cuadrado  $e_i^2$  (Curva 2 – Color)**

Conc. Est. u. de color	Absorbancias	Valores Predichos	Residuales al cuadrado $e_i^2$
0 (blanco)	-0,003	0,0030	3,624E-05
10	0,010	0,0095	2,304E-07
15	0,015	0,0128	4,973E-06
20	0,017	0,0160	9,604E-07
50	0,036	0,0355	2,304E-07
100	0,068	0,0680	4,000E-10
250	0,164	0,1655	2,310E-06
500	0,327	0,3280	1,040E-06

Reemplazando los datos de la Tabla. 5.8., en la ecuación (17) obtenemos la varianza residual para la curva 2 de color verdadero.

$$Sr^2_{2\ color} = 7.664E-06$$

### Curva 3

**Tabla. 5.9. Resultados de valores residuales al cuadrado  $e_i^2$  (Curva 3 – Color)**

Conc. Est. u. de color	Absorbancias	Valores Predichos	Residuales al cuadrado $e_i^2$
0 (blanco)	-0,003	0,0030	3,624E-05
10	0,011	0,0095	2,190E-06
15	0,014	0,0128	1,513E-06
20	0,018	0,0160	3,920E-06
50	0,037	0,0355	2,190E-06
100	0,069	0,0680	9,604E-07
250	0,167	0,1655	2,190E-06
500	0,328	0,3280	4,000E-10

Reemplazando los datos de la Tabla. 5.9., en la ecuación (17) obtenemos la varianza residual para la curva 3 de color verdadero.

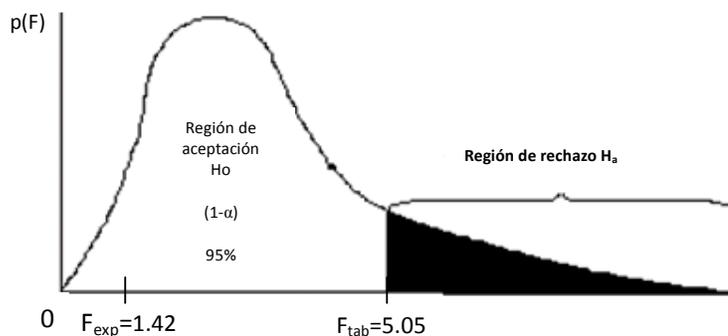
$$Sr^2_{3\ color} = 8.201E-06$$

### Prueba F de Fisher

Se calcula el valor de F experimental  $F_{exp}$ , mediante la ecuación (16), tomando en cuenta que el numerador sea mayor que el denominador, es decir que  $Sr_1^2 > Sr_2^2$ . Así, comparando las curvas 1 y 2 de color, tenemos que:

$$F_{exp\ 1\ color} = \frac{1.088E - 05}{7.664E - 06} = 1.42$$

Para un nivel de confianza del 95%, el valor de F de la tabla  $F_{tab}$  es 5.05 (Anexo 4). Entonces comparamos  $F_{exp}$  y  $F_{tab}$ , tal como se ilustra en la Figura. 5.1.



**Figura. 5.1. Prueba F**

**Tabla. 5.10. Resultados de la prueba F para color verdadero**

Comparación entre curvas	$Sr^2$	$F_{exp}$	$F_{tab}$
1/2	1.088E-05	1.42	5.05
	7.664E-06		
1/3	1.088E-05	1.33	5.05
	8.201E-06		
2/3	7.664E-06	1.07	5.05
	8.201E-06		

Para todos los casos de comparaciones entre curvas se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en el rango de concentraciones de trabajo.

### 5.1.6 Gráficos de Control para color verdadero

Los gráficos de control para color verdadero se determinaron preparando 7 soluciones estándar con concentraciones de 10, 15, 20, 50, 100, 250 y 500 unidades de color más el blanco, realizando tres réplicas en tres días distintos, es decir, 9 lecturas en total.

**Tabla. 5.11. Mediciones de absorbancias para cada estándar con su respectiva media y desviación estándar para color verdadero**

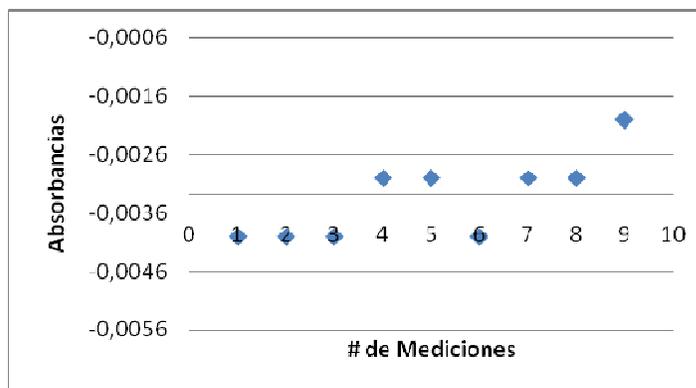
Est. (u. de color)	Mediciones (absorbancias)									Media $\bar{X}$	Desv. Est. $\sigma$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
0 (blanco)	-0,004	-0,004	-0,004	-0,003	-0,003	-0,004	-0,003	-0,003	-0,002	-0,0033	0,0007
10	0,010	0,010	0,009	0,010	0,010	0,011	0,010	0,011	0,010	0,0101	0,0006
15	0,014	0,014	0,013	0,016	0,015	0,016	0,015	0,014	0,014	0,0146	0,0010
20	0,017	0,018	0,017	0,017	0,017	0,018	0,018	0,018	0,017	0,0174	0,0005
50	0,036	0,037	0,036	0,036	0,036	0,038	0,036	0,037	0,036	0,0364	0,0007
100	0,068	0,069	0,069	0,068	0,068	0,069	0,070	0,069	0,070	0,0689	0,0008
250	0,167	0,168	0,167	0,165	0,164	0,166	0,166	0,167	0,169	0,1666	0,0015
500	0,328	0,327	0,326	0,324	0,327	0,327	0,327	0,328	0,324	0,3264	0,0015

### Valores de los Límites y Gráfico de control para el blanco (color)

**Tabla. 5.12.**

Est. (u. de color)	0 (blanco)
$\bar{X}$	-0,0033
$\sigma$	0,0007
$\bar{X} + 3\sigma$	-0,0012
$\bar{X} + 2\sigma$	-0,0019
$\bar{X} + 1\sigma$	-0,0026
$\bar{X} - 1\sigma$	-0,0040
$\bar{X} - 2\sigma$	-0,0047
$\bar{X} - 3\sigma$	-0,0055

**Gráfico. 5.3. Gráfico de Control (0 u. de color – blanco)**

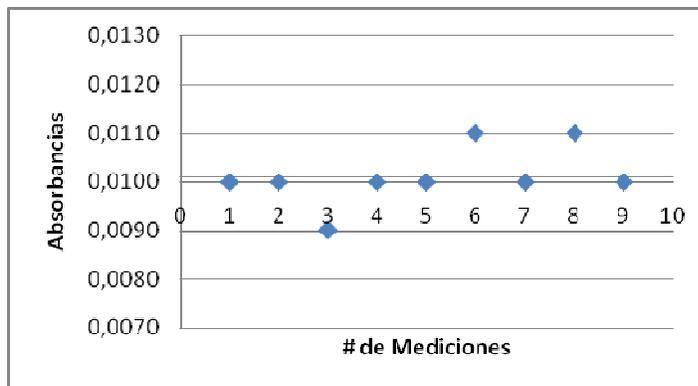


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 10 unidades de color

Tabla. 5.13.

Est. (u. de color)	10
$\bar{X}$	0,0101
$\sigma$	0,0006
$\bar{X} + 3\sigma$	0,0119
$\bar{X} + 2\sigma$	0,0113
$\bar{X} + 1\sigma$	0,0107
$\bar{X} - 1\sigma$	0,0095
$\bar{X} - 2\sigma$	0,0089
$\bar{X} - 3\sigma$	0,0083

Gráfico. 5.4. Gráfico de Control (10 u. de color)

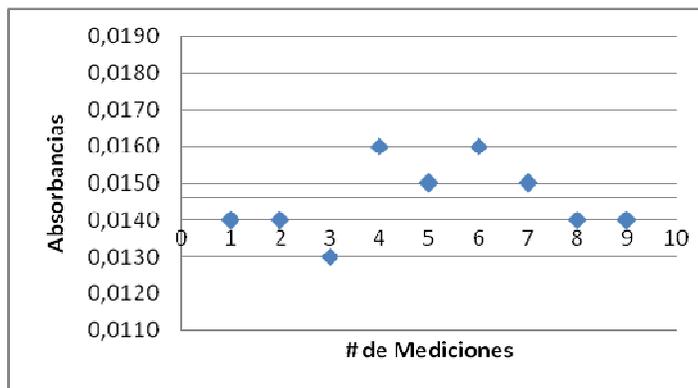


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 15 unidades de color

Tabla. 5.14.

Est. (u. de color)	15
$\bar{X}$	0,0146
$\sigma$	0,0010
$\bar{X} + 3\sigma$	0,0176
$\bar{X} + 2\sigma$	0,0166
$\bar{X} + 1\sigma$	0,0156
$\bar{X} - 1\sigma$	0,0135
$\bar{X} - 2\sigma$	0,0125
$\bar{X} - 3\sigma$	0,0115

Gráfico. 5.5. Gráfico de Control (15 u. de color)

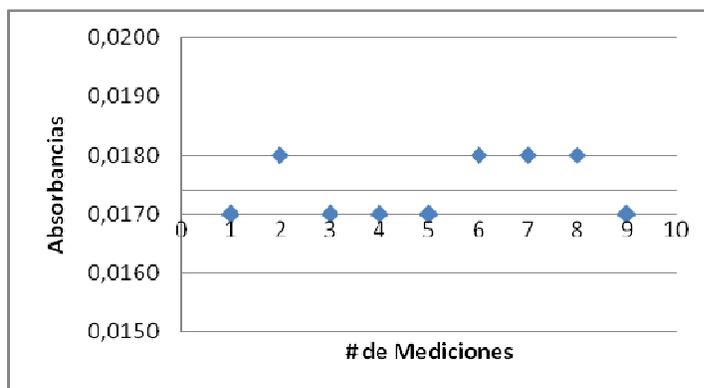


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 20 unidades de color

Tabla. 5.15.

Est. (u. de color)	20
$\bar{X}$	0,0174
$\sigma$	0,0005
$\bar{X} + 3\sigma$	0,0190
$\bar{X} + 2\sigma$	0,0185
$\bar{X} + 1\sigma$	0,0180
$\bar{X} - 1\sigma$	0,0169
$\bar{X} - 2\sigma$	0,0164
$\bar{X} - 3\sigma$	0,0159

Gráfico. 5.6. Gráfico de Control (20 u. de color)

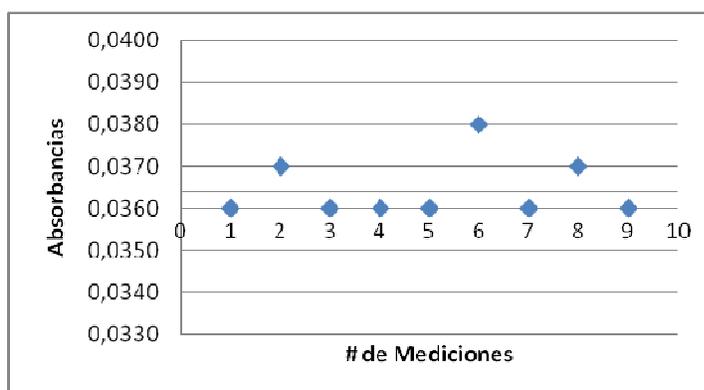


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 50 unidades de color

Tabla. 5.16.

Est. (u. de color)	50
$\bar{X}$	0,0364
$\sigma$	0,0007
$\bar{X} + 3\sigma$	0,0386
$\bar{X} + 2\sigma$	0,0379
$\bar{X} + 1\sigma$	0,0372
$\bar{X} - 1\sigma$	0,0357
$\bar{X} - 2\sigma$	0,0350
$\bar{X} - 3\sigma$	0,0343

Gráfico. 5.7. Gráfico de Control (50 u. de color)

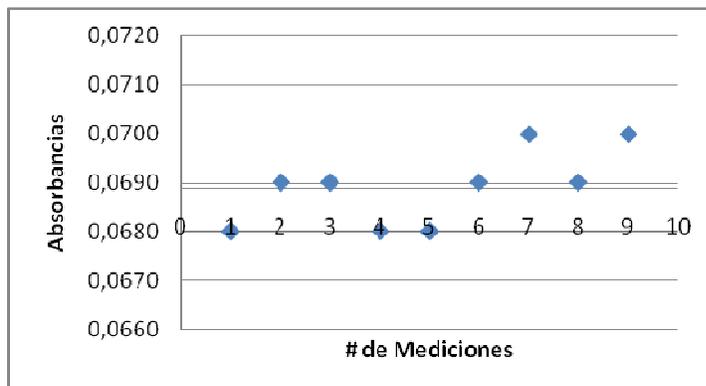


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 100 unidades de color

Tabla. 5.17.

Est. (u. de color)	100
$\bar{X}$	0,0689
$\sigma$	0,0008
$\bar{X} + 3\sigma$	0,0712
$\bar{X} + 2\sigma$	0,0705
$\bar{X} + 1\sigma$	0,0697
$\bar{X} - 1\sigma$	0,0681
$\bar{X} - 2\sigma$	0,0673
$\bar{X} - 3\sigma$	0,0665

Gráfico. 5.8. Gráfico de Control (100 u. de color)

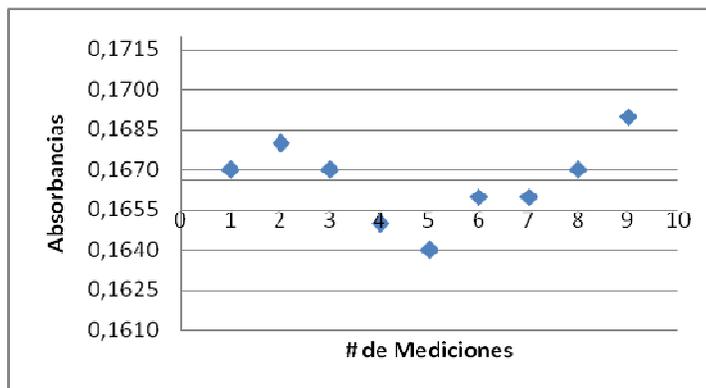


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 250 unidades de color

Tabla. 5.18.

Est. (u. de color)	250
$\bar{X}$	0,1666
$\sigma$	0,0015
$\bar{X} + 3\sigma$	0,1711
$\bar{X} + 2\sigma$	0,1696
$\bar{X} + 1\sigma$	0,1681
$\bar{X} - 1\sigma$	0,1650
$\bar{X} - 2\sigma$	0,1635
$\bar{X} - 3\sigma$	0,1620

Gráfico. 5.9. Gráfico de Control (250 u. de color)

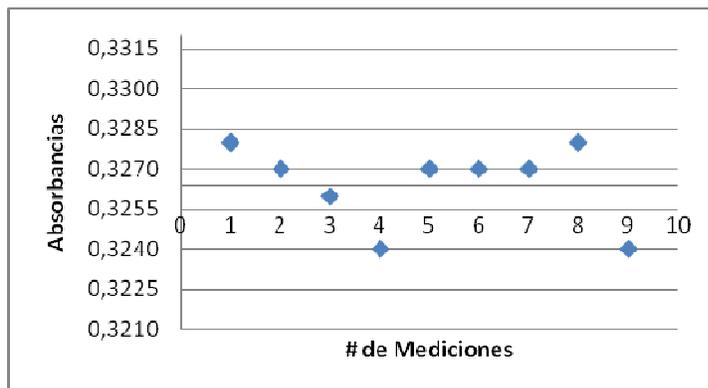


## Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 500 unidades de color

Tabla. 5.19.

Est. (u. de color)	500
$\bar{X}$	0,3264
$\sigma$	0,0015
$\bar{X} + 3\sigma$	0,3310
$\bar{X} + 2\sigma$	0,3295
$\bar{X} + 1\sigma$	0,3280
$\bar{X} - 1\sigma$	0,3249
$\bar{X} - 2\sigma$	0,3234
$\bar{X} - 3\sigma$	0,3219

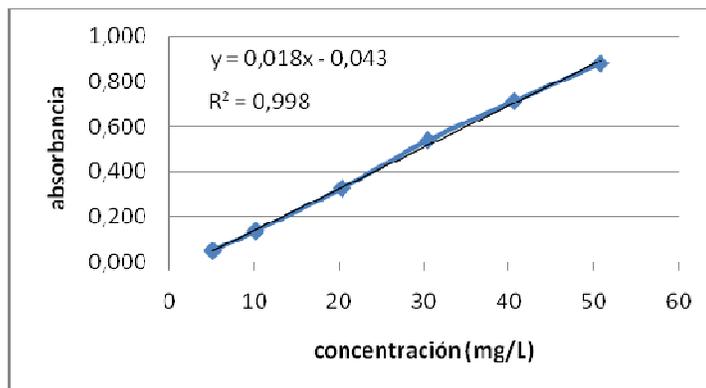
Gráfico. 5.10. Gráfico de Control (500 u. de color)



## 5.2 RESULTADOS PARA SULFATOS (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

### 5.2.1 Determinación del Límite de Detección para sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

Gráfico. 5.11. Absorbancia vs. concentración para sulfatos



**Tabla. 5.12. Mediciones de los 10 blancos independientes de sulfatos**

Conc. (mg/L)	Mediciones (absorbancias)										Media $\bar{X}_{(B)}$	Desv. Est. $s_{(B)}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
0	0,021	0,010	0,007	0,011	0,017	0,014	0,009	0,026	0,015	0,022	0.015	0.006

**Tabla. 5.13. Resultados de los cálculos del Límite de detección para sulfatos**

$\bar{X}_{(B)}$	0.015
$s_{(B)}$	0.006
$X_{(LoD)}$	0.034
$m$	0.018
$b$	-0.043
<b>LoD (mg/L)</b>	<b>4.185</b>

### 5.2.2 Determinación del Límite de Cuantificación para sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Reemplazando los valores de la media  $\bar{X}_{(B)}$  de las lecturas de los blancos y su desviación estándar  $s_{(B)}$  (ver Tabla. 5.12.) en la ecuación (10), se tiene:

$$X_{(LoQ)} = 0.015 + (5 \times 0.006) = 0.046$$

Y reemplazando  $X_{(LoQ)}$  en la ecuación (8), tenemos que:

$$LoQ_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0.046 + 0.043}{0.018} = 4.863 \text{ mg / L}$$

**Tabla. 5.14. Resultados de los cálculos del Límite de cuantificación para sulfatos**

$\bar{X}_{(B)}$	0.015
$s_{(B)}$	0.006
$X_{(LoQ)}$	0.046
$m$	0.018
$b$	-0.043
<b>LoQ (mg/L)</b>	<b>4.863</b>

### 5.2.3 Determinación del Rango de Trabajo para sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) obtenido de la curva de calibración promedio fue de 0.998, es decir, que se puede confirmar la linealidad del método ya que cumple con la condición de ser mayor o igual que 0.995.

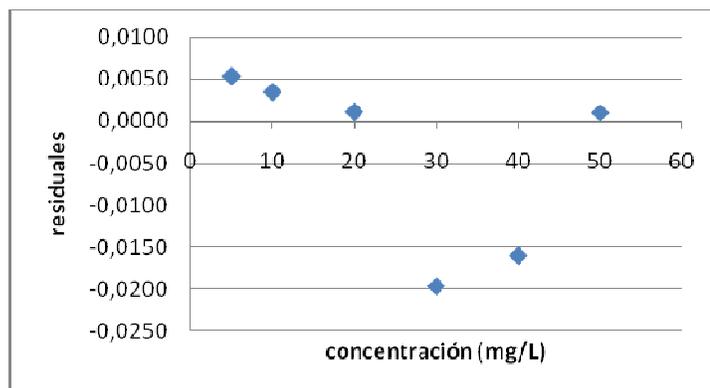
Se estableció un rango de trabajo de 4.863 – 50 mg/L.

Dentro de este rango se determinó la linealidad del método preparando 6 estándares de concentraciones de sulfatos de 5, 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L, realizando tres réplicas de lecturas/día en tres días distintos para cada estándar, de las cuales se escogió una réplica distinta por cada día de trabajo, es decir, tres curvas de calibración cuyas lecturas de absorbancias se muestran a continuación:

**Tabla. 5.15. Mediciones de absorbancias para tres curvas de calibración de sulfatos**

Conc. Est. mg/L	Absorbancias			Promedio Absorbancias	Valores Predichos	Residuales
	Curva 1	Curva 2	Curva 3			
5	0,053	0,047	0,031	0,0437	0,0490	0,0053
10	0,130	0,151	0,132	0,1377	0,1411	0,0035
20	0,333	0,316	0,324	0,3243	0,3254	0,0011
30	0,543	0,541	0,504	0,5293	0,5097	-0,0196
40	0,717	0,701	0,712	0,7100	0,6940	-0,0160
50	0,884	0,877	0,871	0,8773	0,8783	0,0010

**Gráfico. 5.12. Residuales para sulfatos**



Con los datos de la Tabla. 5.15. se obtiene la gráfica de residuales, que para este caso, indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

#### 5.2.4 Determinación de la Veracidad para sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Tabla. 5.16. Concentraciones calculadas de sulfatos

Conc. Est.	Vol. aforo Est.	Conc. sol. madre	Vol. tomado sol. madre	Abs. prom.	Conc. promedio calculada	Factor dil.	Conc. x factor dil.	
mg/L	mL	mg/L	mL		mg/L		mg/L	
5	100	100	5	0.049	5.025	20	100.504	
10	100	100	10	0.137	9.758	10	97.578	
20	100	100	20	0.326	20.019	5	100.094	
30	100	100	30	0.538	31.540	3.333	105.133	
40	100	100	40	0.711	40.933	2.5	102.332	
50	100	100	50	0.878	49.976	2	99.952	
							<b>Prom.</b>	100.932

Reemplazando en la ecuación (15) los datos ilustrados en la Tabla. 5.16., tenemos que:

$$\% \text{ de error}_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{100.932 - 100}{100} \times 100 = 0.932$$

Tabla. 5.17. Resultados de los cálculos de la veracidad para sulfatos

$\mu$	Concentración conocida de la solución madre (mg/L)	100
$\bar{X}$	Promedio concentración calculada final (mg/L)	100.932
<b>Sesgo</b>	<b>% error</b>	<b>0.932</b>

#### 5.2.5 Determinación de la Precisión para sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Se trabajó con las tres curvas de calibración (una por día de trabajo), que se escogieron para comprobar la linealidad del método en el inciso 5.2.3., y se calcularon los valores residuales al cuadrado para cada estándar.

## Curva 1

**Tabla. 5.18. Resultados de valores residuales al cuadrado  $e_i^2$  (Curva 1 –  $\text{SO}_4^{2-}$ )**

Conc. Est. mg/L	Absorbancias	Valores Predichos	Residuales al cuadrado $e_i^2$
5	0,053	0,0490	1,616E-05
10	0,130	0,1411	0,0001
20	0,333	0,3254	5,730E-05
30	0,543	0,5097	0,0011
40	0,717	0,6940	0,0005
50	0,884	0,8783	3,215E-05

Reemplazando los datos de la Tabla. 5.18., en la ecuación (17) obtenemos la varianza residual para la curva 1 de sulfatos.

$$Sr^2_{1\text{SO}_4^{2-}} = 0.0005$$

## Curva 2

**Tabla. 5.19. Resultados de valores residuales al cuadrado  $e_i^2$  (Curva 2 -  $\text{SO}_4^{2-}$ )**

Conc. Est. mg/L	Absorbancias	Valores Predichos	Residuales al cuadrado $e_i^2$
5	0,047	0,0490	3,920E-06
10	0,151	0,1411	9,742E-05
20	0,316	0,3254	8,892E-05
30	0,541	0,5097	0,0010
40	0,701	0,6940	4,858E-05
50	0,877	0,8783	1,769E-06

Reemplazando los datos de la Tabla. 5.19., en la ecuación (17) obtenemos la varianza residual para la curva 2 de sulfatos.

$$Sr^2_{2SO_4^{2-}} = 0.0003$$

### Curva 3

**Tabla. 5.20. Resultados de valores residuales al cuadrado  $e_i^2$  (Curva 3 -  $SO_4^{2-}$ )**

Conc. Est. mg/L	Absorbancias	Valores Predichos	Residuales al cuadrado $e_i^2$
5	0,031	0,0490	0,0003
10	0,132	0,1411	8,336E-05
20	0,324	0,3254	2,045E-06
30	0,504	0,5097	3,283E-05
40	0,712	0,6940	0,0003
50	0,871	0,8783	5,373E-05

Reemplazando los datos de la Tabla. 5.20., en la ecuación (17) obtenemos la varianza residual para la curva 3 de sulfatos.

$$Sr^2_{3SO_4^{2-}} = 0.0002$$

### Prueba F de Fisher

**Tabla. 5.21. Resultados de la prueba F para  $SO_4^{2-}$**

Comparación entre curvas	$Sr^2$	$F_{exp}$	$F_{lab}$
1/2	0,0005	1.53	5.05
	0,0003		
1/3	0,0005	2.28	5.05
	0,0002		
2/3	0,0003	1.49	5.05
	0,0002		

Para todos los casos de comparaciones entre curvas se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en el rango de concentraciones de trabajo.

### 5.2.6 Gráficos de Control para sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Los gráficos de control para sulfatos se determinaron preparando 6 soluciones estándar con concentraciones de 5, 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L más el blanco, realizando tres réplicas en tres días distintos, es decir, 9 lecturas en total.

**Tabla. 5.22. Mediciones de absorbancias para cada estándar con su respectiva media y desviación estándar para  $\text{SO}_4^{2-}$**

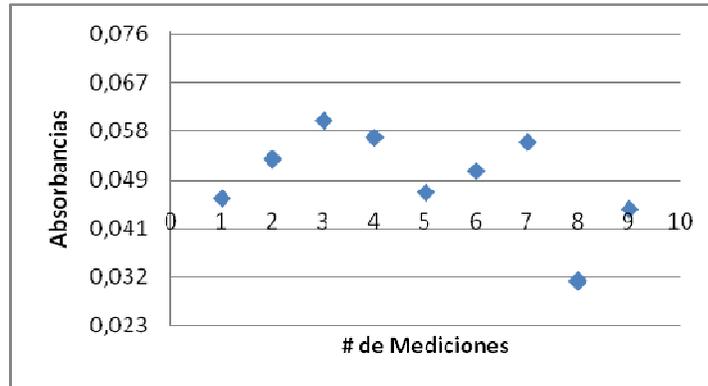
Est. (mg/L)	Mediciones (absorbancias)									Media $\bar{X}$	Desv. Est. $\sigma$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
5	0,046	0,053	0,060	0,057	0,047	0,051	0,056	0,031	0,044	0,049	0,009
10	0,133	0,130	0,134	0,141	0,151	0,139	0,141	0,132	0,129	0,137	0,007
20	0,337	0,333	0,331	0,330	0,316	0,321	0,326	0,324	0,314	0,326	0,008
30	0,550	0,543	0,538	0,535	0,541	0,527	0,547	0,504	0,558	0,538	0,016
40	0,705	0,717	0,697	0,703	0,701	0,708	0,732	0,712	0,726	0,711	0,012
50	0,876	0,884	0,873	0,882	0,877	0,874	0,890	0,871	0,874	0,878	0,006

**Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 5 mg/L ( $\text{SO}_4^{2-}$ )**

**Tabla. 5.23.**

Est. (mg/L)	5
$\bar{X}$	0,049
$\sigma$	0,009
$\bar{X} + 3\sigma$	0,076
$\bar{X} + 2\sigma$	0,067
$\bar{X} + 1\sigma$	0,058
$\bar{X} - 1\sigma$	0,041
$\bar{X} - 2\sigma$	0,032
$\bar{X} - 3\sigma$	0,023

**Gráfico. 5.13. Gráfico de control (5 mg/L)**

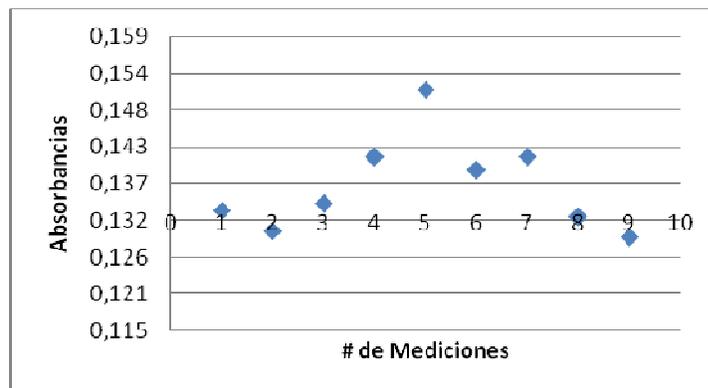


**Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 10 mg/L ( $\text{SO}_4^{2-}$ )**

**Tabla. 5.24.**

Est. (mg/L)	10
$\bar{X}$	0,137
$\sigma$	0,007
$\bar{X} + 3\sigma$	0,158
$\bar{X} + 2\sigma$	0,151
$\bar{X} + 1\sigma$	0,144
$\bar{X} - 1\sigma$	0,130
$\bar{X} - 2\sigma$	0,123
$\bar{X} - 3\sigma$	0,116

**Gráfico. 5.14. Gráfico de control (10 mg/L)**

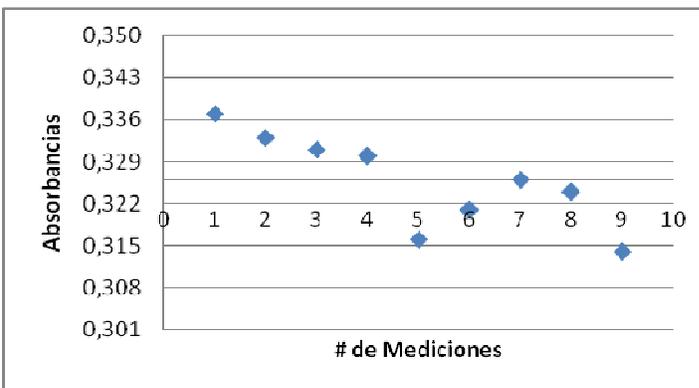


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 20 mg/L ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Tabla. 5.25.

Est. (mg/L)	20
$\bar{X}$	0,326
$\sigma$	0,008
$\bar{X} + 3\sigma$	0,349
$\bar{X} + 2\sigma$	0,341
$\bar{X} + 1\sigma$	0,334
$\bar{X} - 1\sigma$	0,318
$\bar{X} - 2\sigma$	0,310
$\bar{X} - 3\sigma$	0,302

Gráfico. 5.15. Gráfico de control (20 mg/L)

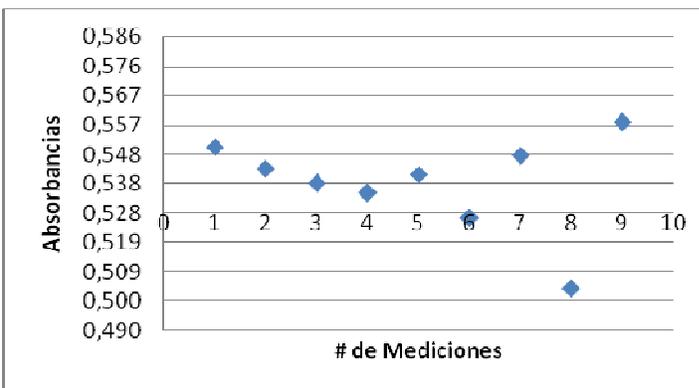


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 30 mg/L ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Tabla. 5.26.

Est. (mg/L)	30
$\bar{X}$	0,538
$\sigma$	0,016
$\bar{X} + 3\sigma$	0,585
$\bar{X} + 2\sigma$	0,569
$\bar{X} + 1\sigma$	0,554
$\bar{X} - 1\sigma$	0,523
$\bar{X} - 2\sigma$	0,507
$\bar{X} - 3\sigma$	0,491

Gráfico. 5.16. Gráfico de control (30 mg/L)

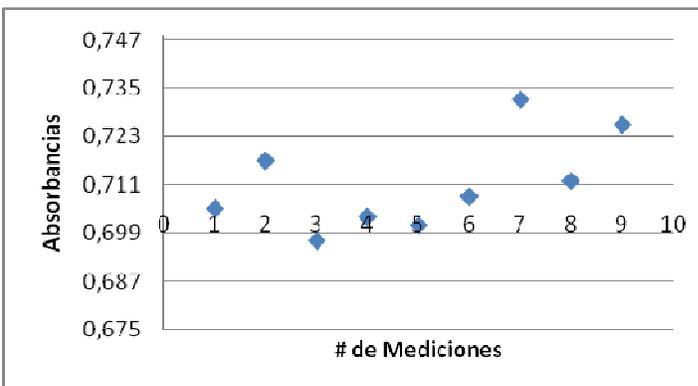


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 40 mg/L ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Tabla. 5.27.

Est. (mg/L)	40
$\bar{X}$	0,711
$\sigma$	0,012
$\bar{X} + 3\sigma$	0,747
$\bar{X} + 2\sigma$	0,735
$\bar{X} + 1\sigma$	0,723
$\bar{X} - 1\sigma$	0,699
$\bar{X} - 2\sigma$	0,688
$\bar{X} - 3\sigma$	0,676

Gráfico. 5.17. Gráfico de control (40 mg/L)

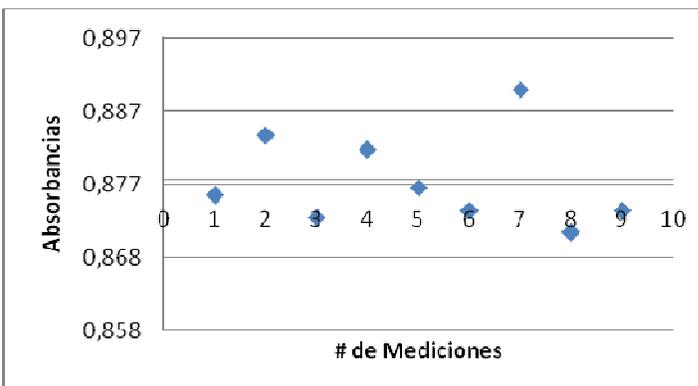


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 50 mg/L ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Tabla. 5.28.

Est. (mg/L)	50
$\bar{X}$	0,878
$\sigma$	0,006
$\bar{X} + 3\sigma$	0,896
$\bar{X} + 2\sigma$	0,890
$\bar{X} + 1\sigma$	0,884
$\bar{X} - 1\sigma$	0,872
$\bar{X} - 2\sigma$	0,866
$\bar{X} - 3\sigma$	0,859

Gráfico. 5.18. Gráfico de control (50 mg/L)



### 5.3 RESULTADOS PARA NITRATOS (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

#### 5.3.1 Determinación del Límite de Detección para nitratos

Gráfico. 5.19. Absorbancia vs. concentración para nitratos

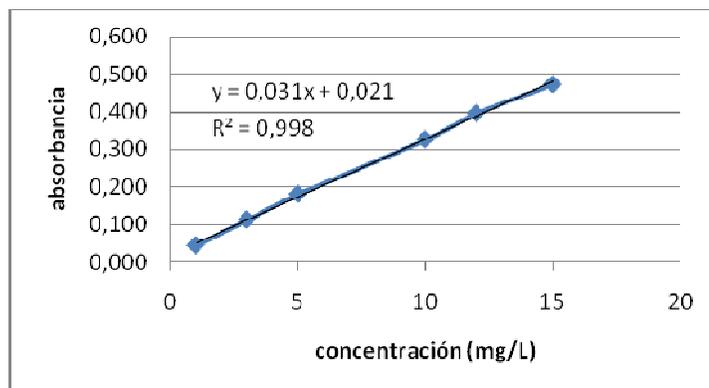


Tabla. 5.20. Mediciones de los 10 blancos independientes de nitratos

Conc. (mg/L)	Mediciones (absorbancias)										Media $\bar{X}_{(B)}$	Desv. Est. $S_{(B)}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
0	0,029	0,040	0,027	0,034	0,033	0,034	0,026	0,045	0,029	0,030	0,033	0,006

Tabla. 5.21. Resultados de los cálculos del Límite de detección para nitratos

$\bar{X}_{(B)}$	0.033
$S_{(B)}$	0.006
$X_{(LoD)}$	0.051
$m$	0.031
$b$	0.021
<b>LoD (mg/L)</b>	<b>0.976</b>

#### 5.3.2 Determinación del Límite de Cuantificación para nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Reemplazando los valores de la media  $\bar{X}_{(B)}$  de las lecturas de los blancos y su desviación estándar  $s_{(B)}$  (ver Tabla. 5.20.) en la ecuación (10), se tiene:

$$X_{(LoQ)} = 0.033 + (5 \times 0.006) = 0.063$$

Y reemplazando  $X_{(LoQ)}$  en la ecuación (8), tenemos que:

$$LoQ_{NO_3^-} = \frac{0.063 - 0.021}{0.031} = 1.365 \text{ mg/L}$$

**Tabla. 5.22. Resultados de los cálculos del Límite de cuantificación para nitratos**

$\bar{X}_{(B)}$	0.033
$s_{(B)}$	0.006
$X_{(LoQ)}$	0.063
$m$	0.031
$b$	0.021
<b>LoQ (mg/L)</b>	<b>1.365</b>

### 5.3.3 Determinación del Rango de Trabajo para nitratos ( $NO_3^-$ )

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) obtenido de la curva de calibración promedio fue de 0.998, es decir, que se puede confirmar la linealidad del método ya que cumple con la condición de ser mayor o igual que 0.995.

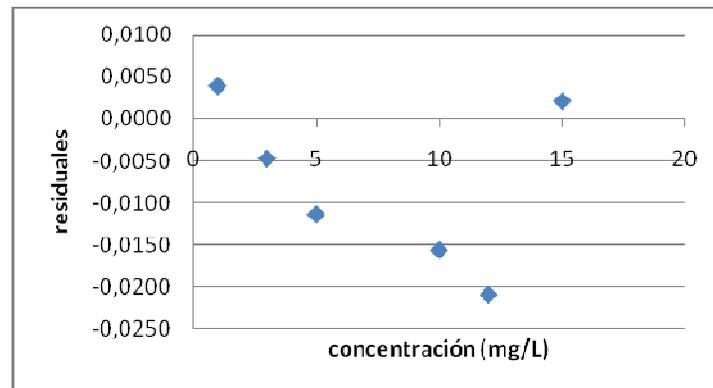
Se estableció un rango de trabajo de 1.365 – 15 mg/L.

Dentro de este rango se determinó la linealidad del método preparando 6 estándares de concentraciones de nitratos de 1, 3, 5, 10, 12 y 15 mg/L, realizando tres réplicas de lecturas/día en tres días distintos para cada estándar, de las cuales se escogió una réplica distinta por cada día de trabajo, es decir, tres curvas de calibración cuyas lecturas de absorbancias se muestran a continuación:

**Tabla. 5.23. Mediciones de absorbancias para tres curvas de calibración de nitratos**

Conc. Est. mg/L	Absorbancias			Promedio Absorbancias	Valores Predichos	Residuales
	Curva 1	Curva 2	Curva 3			
1	0,045	0,054	0,043	0,0473	0,0513	0,0040
3	0,112	0,124	0,116	0,1173	0,1127	-0,0047
5	0,189	0,201	0,166	0,1853	0,1740	-0,0113
10	0,358	0,349	0,322	0,3430	0,3274	-0,0156
12	0,424	0,429	0,376	0,4097	0,3888	-0,0209
15	0,492	0,498	0,446	0,4787	0,4808	0,0022

**Gráfico. 5.20. Residuales para nitratos**



Con los datos de la Tabla. 5.23. se obtiene la gráfica de residuales, que para este caso, indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

#### 5.3.4 Determinación de la Veracidad para nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )

Tabla. 5.24. Concentraciones calculadas de nitratos

Conc. Est.	Vol. aforo Est.	Conc. sol. madre	Vol. tomado sol. madre	Abs. prom.	Conc. promedio calculada	Factor dil.	Conc. x factor dil.
mg/L	mL	mg/L	mL		mg/L		mg/L
1	100	100	1	0,045	0,787	100	78,676
3	100	100	3	0,113	3,018	33,33	100,589
5	100	100	5	0,181	5,220	20	104,392
10	100	100	10	0,327	9,971	10	99,712
12	100	100	12	0,396	12,246	8,33	102,046
15	100	100	15	0,474	14,763	6,67	98,417
<b>Prom.</b>							97,305

Reemplazando en la ecuación (15) los datos ilustrados en la Tabla. 5.24., tenemos que:

$$\% \text{ de error}_{NO_3^-} = \frac{97.305 - 100}{100} \times 100 = 2.695$$

Tabla. 5.25. Resultados de los cálculos de la veracidad para nitratos

$\mu$	Concentración conocida de la solución madre (mg/L)	100
$\bar{X}$	Promedio concentración calculada final (mg/L)	97.305
Sesgo	% error	2.695

### 5.3.5 Determinación de la Precisión para nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Se trabajó con las tres curvas de calibración (una por día de trabajo), que se escogieron para comprobar la linealidad del método en el inciso 5.3.3, y se calcularon los valores residuales al cuadrado para cada estándar.

#### Curva 1

**Tabla. 5.26. Resultados de valores residuales al cuadrado  $e_i^2$  (Curva 1 – NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

Conc. Est. mg/L	Absorbancias	Valores Predichos	Residuales al cuadrado $e_i^2$
1	0,045	0,0513	3,994E-05
3	0,112	0,1127	4,624E-07
5	0,189	0,1740	0,0002
10	0,358	0,3274	0,0009
12	0,424	0,3888	0,0012
15	0,492	0,4808	0,0001

Reemplazando los datos de la Tabla. 5.26., en la ecuación (17) obtenemos la varianza residual para la curva 1 de nitratos.

$$Sr^2_{1NO_3^-} = 0.0006$$

## Curva 2

**Tabla. 5.27. Resultados de valores residuales al cuadrado  $e_i^2$  (Curva 2 - NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

Conc. Est. mg/L	Absorbancias	Valores Predichos	Residuales al cuadrado $e_i^2$
1	0,054	0,0513	7,182E-06
3	0,124	0,1127	0,0001
5	0,201	0,1740	0,0007
10	0,349	0,3274	0,0005
12	0,429	0,3888	0,0016
15	0,498	0,4808	0,0003

Reemplazando los datos de la Tabla. 5.27., en la ecuación (17) obtenemos la varianza residual para la curva 2 de nitratos.

$$Sr^2_{2NO_3^-} = 0.0008$$

### Curva 3

Tabla. 5.28. Resultados de valores residuales al cuadrado  $e_i^2$  (Curva 3 -  $\text{NO}_3^-$ )

Conc. Est. mg/L	Absorbancias	Valores Predichos	Residuales al cuadrado $e_i^2$
1	0,043	0,0513	0,0003
3	0,116	0,1127	8,336E-05
5	0,166	0,1740	2,045E-06
10	0,322	0,3274	3,283E-05
12	0,376	0,3888	0,0003
15	0,446	0,4808	5,373E-05

Reemplazando los datos de la Tabla. 5.28., en la ecuación (17) obtenemos la varianza residual para la curva 3 de nitratos.

$$S_{r^2_{3\text{NO}_3^-}} = 0.0004$$

### Prueba F de Fisher

Tabla. 5.29. Resultados de la prueba F para  $\text{NO}_3^-$

Comparación entre curvas	$S_{r^2}$	$F_{exp}$	$F_{tab}$
1/2	0,0006	1.26	5.05
	0,0008		
1/3	0,0006	1.65	5.05
	0,0004		
2/3	0,0008	2.09	5.05
	0,0004		

Para todos los casos de comparaciones entre curvas se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en el rango de concentraciones de trabajo.

### 5.3.6 Gráficos de Control para nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Los gráficos de control para nitratos se determinaron preparando 6 soluciones estándar con concentraciones de 1, 3, 5, 10, 12 y 15 mg/L más el blanco, realizando tres réplicas en tres días distintos, es decir, 9 lecturas en total.

**Tabla. 5.30. Mediciones de absorbancias para cada estándar con su respectiva media y desviación estándar para NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**

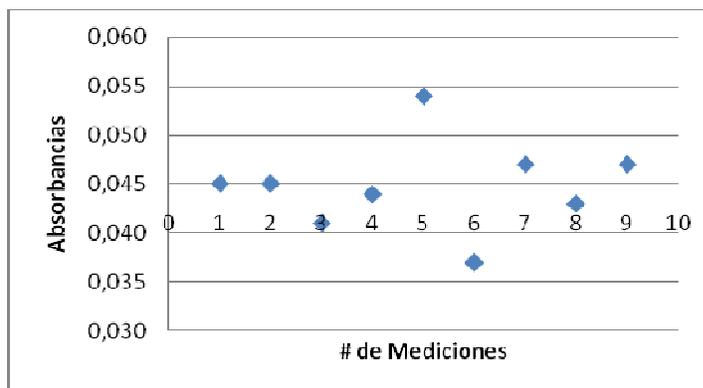
Est. (mg/L)	Mediciones (absorbancias)									Media $\bar{X}$	Desv. Est. $\sigma$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
1	0,045	0,045	0,041	0,044	0,054	0,037	0,047	0,043	0,047	0,045	0,005
3	0,109	0,112	0,117	0,109	0,124	0,101	0,113	0,116	0,118	0,113	0,007
5	0,162	0,189	0,169	0,195	0,201	0,182	0,175	0,166	0,188	0,181	0,014
10	0,293	0,358	0,340	0,333	0,349	0,321	0,314	0,322	0,309	0,327	0,020
12	0,373	0,424	0,415	0,404	0,429	0,388	0,381	0,376	0,377	0,396	0,022
15	0,468	0,492	0,480	0,494	0,498	0,487	0,446	0,446	0,451	0,474	0,021

### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 1 mg/L (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

**Tabla. 5.31.**

Est. (mg/L)	1
$\bar{X}$	0,045
$\sigma$	0,005
$\bar{X} + 3\sigma$	0,059
$\bar{X} + 2\sigma$	0,054
$\bar{X} + 1\sigma$	0,049
$\bar{X} - 1\sigma$	0,040
$\bar{X} - 2\sigma$	0,035
$\bar{X} - 3\sigma$	0,031

**Gráfico. 5.21. Gráfico de control (1 mg/L)**

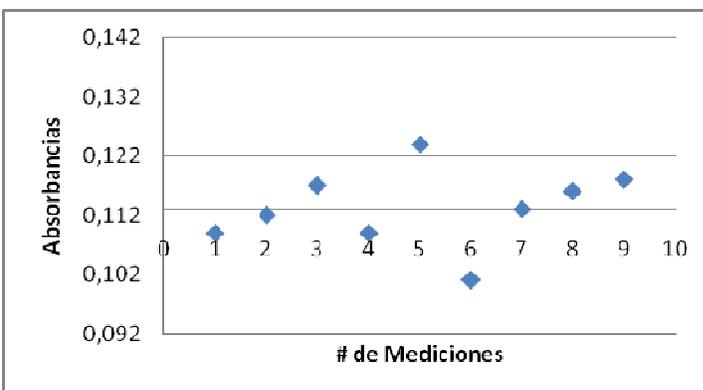


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 3 mg/L (NO<sub>3</sub>)

Tabla. 5.32.

Est. (mg/L)	3
$\bar{X}$	0,113
$\sigma$	0,007
$\bar{X} + 3\sigma$	0,133
$\bar{X} + 2\sigma$	0,126
$\bar{X} + 1\sigma$	0,120
$\bar{X} - 1\sigma$	0,107
$\bar{X} - 2\sigma$	0,100
$\bar{X} - 3\sigma$	0,093

Gráfico. 5.22. Gráfico de control (3 mg/L)

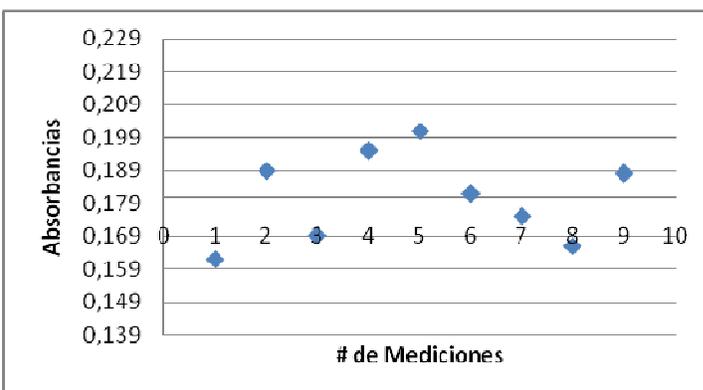


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 5 mg/L (NO<sub>3</sub>)

Tabla. 5.33.

Est. (mg/L)	5
$\bar{X}$	0,181
$\sigma$	0,014
$\bar{X} + 3\sigma$	0,222
$\bar{X} + 2\sigma$	0,208
$\bar{X} + 1\sigma$	0,194
$\bar{X} - 1\sigma$	0,167
$\bar{X} - 2\sigma$	0,154
$\bar{X} - 3\sigma$	0,140

Gráfico. 5.23. Gráfico de control (5 mg/L)

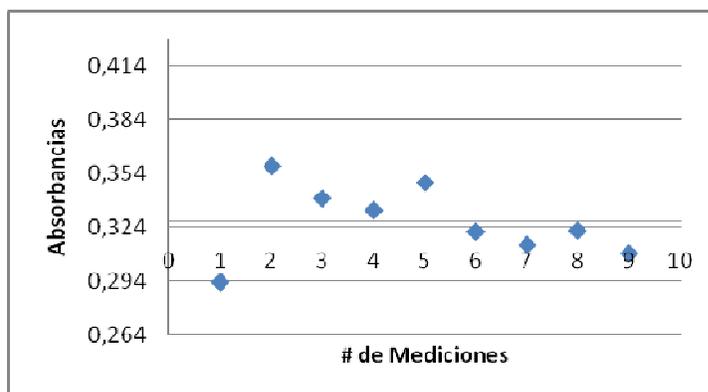


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 10 mg/L (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Tabla. 5.34.

Est. (mg/L)	10
$\bar{X}$	0,327
$\sigma$	0,020
$\bar{X} + 3\sigma$	0,388
$\bar{X} + 2\sigma$	0,368
$\bar{X} + 1\sigma$	0,347
$\bar{X} - 1\sigma$	0,306
$\bar{X} - 2\sigma$	0,286
$\bar{X} - 3\sigma$	0,265

Gráfico. 5.24. Gráfico de control (10 mg/L)

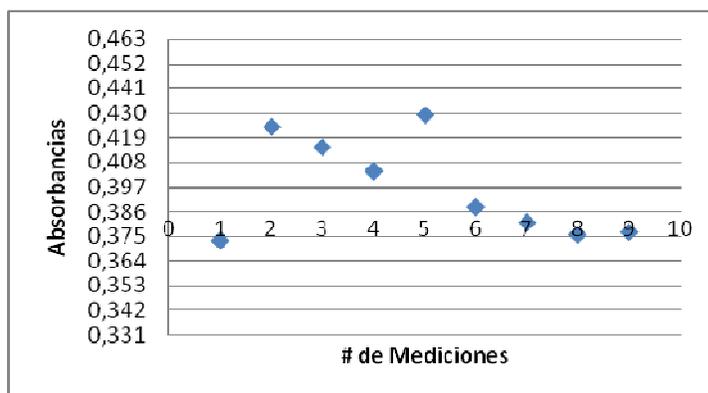


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 12 mg/L (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Tabla. 5.35.

Est. (mg/L)	12
$\bar{X}$	0,396
$\sigma$	0,022
$\bar{X} + 3\sigma$	0,462
$\bar{X} + 2\sigma$	0,440
$\bar{X} + 1\sigma$	0,418
$\bar{X} - 1\sigma$	0,374
$\bar{X} - 2\sigma$	0,352
$\bar{X} - 3\sigma$	0,330

Gráfico. 5.25. Gráfico de control (12 mg/L)

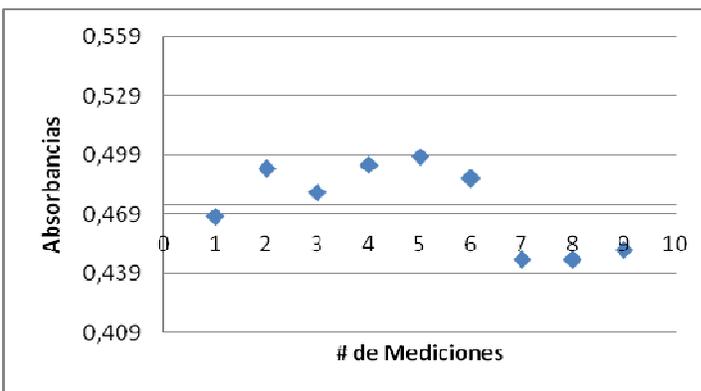


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 15 mg/L (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Tabla. 5.36.

Est. (mg/L)	15
$\bar{X}$	0,474
$\sigma$	0,021
$\bar{X} + 3\sigma$	0,538
$\bar{X} + 2\sigma$	0,516
$\bar{X} + 1\sigma$	0,495
$\bar{X} - 1\sigma$	0,452
$\bar{X} - 2\sigma$	0,431
$\bar{X} - 3\sigma$	0,410

Gráfico. 5.26. Gráfico de control (15 mg/L)



## 5.4 RESULTADOS PARA pH

### 5.4.1 Determinación del Límite de Detección para pH

En el caso de la determinación del pH, se obtuvo valores en unidades de pH leídos por el equipo. Por lo que no se efectuaron mediciones de 10 blancos libres del analito, como en el resto de parámetros. Para obtener un valor que nos ayude a estimar cuál es el valor mínimo detectable por el medidor de pH, se calculó un valor teórico del Límite de Detección (LoD) reemplazando la resolución de equipo medidor de pH THERMO ORION 3-STAR en la ecuación (9).

El equipo detecta lecturas de pH con una resolución de 0.01 unidades de pH. Entonces tenemos que:

$$LoD_{pH} = 3 \times 0.01 = 0.03 \text{ unidades de pH}$$

Tabla. 5.37. Resultados del Límite de detección de pH

Resolución del pH metro THERMO ORION 3-STAR (u. de pH)	0.01
<b>LoD (unidades de pH)</b>	<b>0.03</b>

#### 5.4.2 Determinación del Límite de Cuantificación para pH

Se obtuvo un valor teórico del Límite de Cuantificación que nos permita conocer cuál es el valor mínimo cuantificable que el medidor de pH puede obtener, para lo cual se utilizó la ecuación (11).

**Tabla. 5.38. Resultados del Límite de cuantificación de pH**

<i>Resolución del pH metro</i> THERMO ORION 3-STAR (u. de pH)	0.01
<b><i>LoQ (unidades de pH)</i></b>	<b>0.05</b>

Entonces el valor mínimo de pH que el equipo THERMO ORION 3-STAR puede obtener será de 0.05 unidades de pH.

#### 5.4.3 Determinación del Rango de Trabajo para pH

De acuerdo al Límite de Cuantificación calculado y al valor máximo del buffer que fue medido, determinamos el extremo menor y el extremo mayor, respectivamente, del Rango de Trabajo para el pH metro THERMO ORION 3-STAR en este estudio de validación.

$$\text{Rango de trabajo}_{pH} = 0.05 - 10.01 \text{ (unidades de pH)}$$

#### 5.4.4 Determinación de la Veracidad para pH

Para efectuar las mediciones de pH se utilizaron las siguientes soluciones buffer EE.UU./ORION con valores de unidades de pH certificados por el NIST (*National Institute of Standards and Technology*):

**Tabla. 5.39. Soluciones buffer de pH**

<b>Solución buffer EE.UU./ORION</b>	<b>Valor de fábrica (u. de pH)</b>
pH 4	4.01
pH 7	7.01
pH 10	10.01

Se efectuaron 3 grupos de mediciones tres veces al día por tres días distintos de trabajo para cada solución buffer de pH. Cada grupo de medición comprende 9 lecturas de pH, con su respectiva media. De esta manera se obtuvieron en total 9 medias, las cuales a

su vez fueron promediadas para así tener un valor estimativo de las unidades de pH que lee el equipo para cada solución buffer certificada.

**Tabla. 5.40. Mediciones de pH**

	n <sup>o</sup>	Est.	4	7	10
<b>medias de cada grupo de medición</b> $\bar{x}$ <b>(u. de pH)</b>	1		4.06	6.96	9.92
	2		4.00	6.93	9.88
	3		4.02	7.00	9.95
	4		3.94	7.00	9.97
	5		3.90	6.94	9.93
	6		4.03	6.93	9.96
	7		4.07	7.05	9.98
	8		4.01	7.02	10.01
	9		4.06	7.03	9.95
<b>Media final <math>\bar{X}</math></b> <b>(u. de pH)</b>			<b>4.01</b>	<b>6.98</b>	<b>9.95</b>

Reemplazando los valores de la Tabla. 5.40., en la ecuación (15), obtenemos los sesgos para cada solución buffer de pH certificada.

**Tabla. 5.41. Resultados de los cálculos de veracidad para pH**

<b>pH 4</b>		
$\mu$	Valor de fábrica de la solución buffer (unidades de pH)	4.01
$\bar{X}$	Media final calculada (unidades de pH)	4.01
<b>Sesgo</b>	<b>% error</b>	<b>0.012</b>
<b>pH 7</b>		
$\mu$	Valor de fábrica de la solución buffer (unidades de pH)	7.01
$\bar{X}$	Media final calculada (unidades de pH)	6.98
<b>Sesgo</b>	<b>% error</b>	<b>0.358</b>
<b>pH 10</b>		
$\mu$	Valor de fábrica de la solución buffer (unidades de pH)	10.01
$\bar{X}$	Media final calculada (unidades de pH)	9.95
<b>Sesgo</b>	<b>% error</b>	<b>0.593</b>

### 5.4.5 Gráficos de Control para pH

Los gráficos de control para pH se determinaron de las 9 medias ( $\bar{x}$ ) obtenidas de cada grupo de medición, realizados tres veces al día por tres días de trabajo distintos. Con estos 9 datos se calculó la media final ( $\bar{X}$ ) y la desviación estándar ( $\sigma$ ) para cada buffer de pH.

Tabla. 5.42. Mediciones de valores de pH para cada buffer

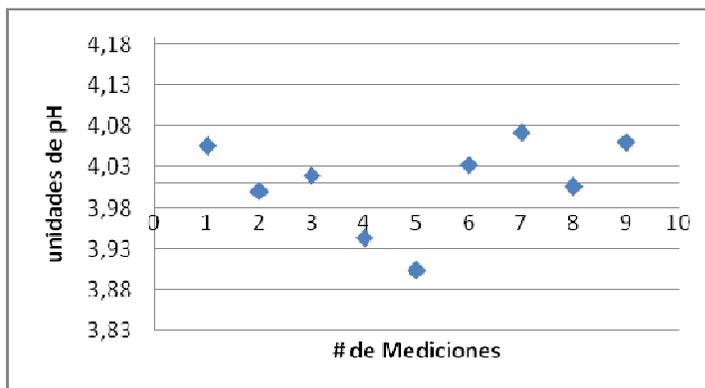
	n°	Est.		
		4	7	10
medias de cada grupo de medición $\bar{x}$ (u. de pH)	1	4.06	6.96	9.92
	2	4.00	6.93	9.88
	3	4.02	7.00	9.95
	4	3.94	7.00	9.97
	5	3.90	6.94	9.93
	6	4.03	6.93	9.96
	7	4.07	7.05	9.98
	8	4.01	7.02	10.01
	9	4.06	7.03	9.95
Media final $\bar{X}$ (u. de pH)		4.01	6.98	9.95
Desv. Est. $\sigma$ (u. de pH)		0.06	0.04	0.04

### Valores de los Límites y Gráfico de control para el buffer de pH 4

Tabla. 5.43.

Est. (u. de pH)	4,01
$\bar{X}$	4,01
$\sigma$	0,06
$\bar{X} + 3\sigma$	4,18
$\bar{X} + 2\sigma$	4,12
$\bar{X} + 1\sigma$	4,07
$\bar{X} - 1\sigma$	3,95
$\bar{X} - 2\sigma$	3,90
$\bar{X} - 3\sigma$	3,84

Gráfico. 5.27. Gráfico de control (4 u. de pH)

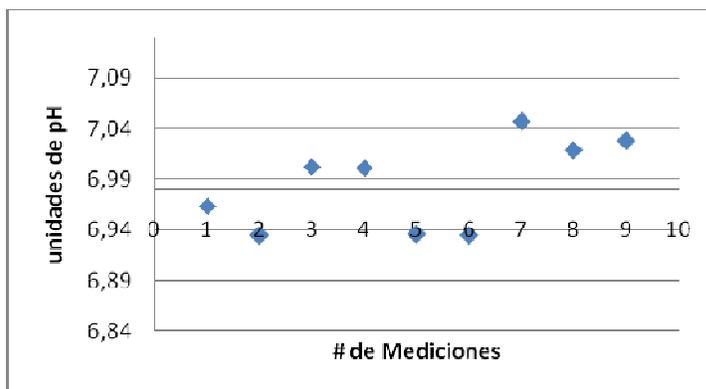


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el buffer de pH 7

Tabla. 5.44.

Est. (u. de pH)	7,01
$\bar{X}$	6,98
$\sigma$	0,04
$\bar{X} + 3\sigma$	7,12
$\bar{X} + 2\sigma$	7,07
$\bar{X} + 1\sigma$	7,03
$\bar{X} - 1\sigma$	6,94
$\bar{X} - 2\sigma$	6,90
$\bar{X} - 3\sigma$	6,85

Gráfico. 5.28. Gráfico de control (7 u. de pH)

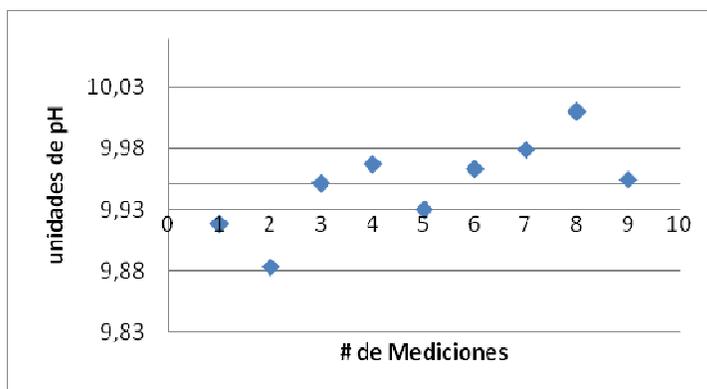


### Valores de los Límites y Gráfico de control para el buffer de pH 10

Tabla. 5.45.

Est. (u. de pH)	10,01
$\bar{X}$	9,95
$\sigma$	0,04
$\bar{X} + 3\sigma$	10,06
$\bar{X} + 2\sigma$	10,02
$\bar{X} + 1\sigma$	9,99
$\bar{X} - 1\sigma$	9,91
$\bar{X} - 2\sigma$	9,88
$\bar{X} - 3\sigma$	9,84

Gráfico. 5.29. Gráfico de control (10 u. de pH)



## 5.5 RESULTADOS PARA CONDUCTIVIDAD

### 5.5.1 Determinación del Límite de Detección para conductividad

De la misma manera que el pH, se obtuvieron los valores de conductividad leídos por el equipo en unidades de  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Por lo que, para obtener un valor que nos ayude a estimar cuál es el valor mínimo detectable por el medidor de conductividad CO 150 HACH, se calculó un valor teórico del Límite de Detección (LoD) con la ecuación (9).

La máxima resolución con la que el equipo detecta lecturas de conductividad es  $0.001 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

**Tabla. 5.46. Resultados del Límite de detección de conductividad**

<i>Resolución máxima del equipo</i> CO 150 HACH ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	0.001
<b><i>LoD</i></b> ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	<b>0.003</b>

### 5.5.2 Determinación del Límite de Cuantificación para Conductividad

Se obtuvo un valor teórico del Límite de Cuantificación que nos permita conocer cuál es el valor mínimo cuantificable que el conductivímetro puede obtener, utilizando la ecuación (11).

**Tabla. 5.47. Resultados del Límite de cuantificación de conductividad**

<i>Resolución máxima del equipo</i> CO 150 HACH ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	0.001
<b><i>LoQ</i></b> ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	<b>0.005</b>

Entonces establecemos que el valor mínimo de conductividad en  $\mu\text{S}/\text{cm}$  que registrará el medidor de conductividad CO 150 HACH, será de  $0.005 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

### 5.5.3 Determinación del Rango de Trabajo para Conductividad

En este caso, se determinó que el rango de trabajo válido en el cual se observarán las lecturas de conductividad, será el mismo rango de lecturas para el cual el equipo fue calibrado.

$$\text{Rango de trabajo}_{\text{Cond}} = 200 - 1999 \mu\text{S} / \text{cm}$$

#### 5.5.4 Determinación de la Veracidad para conductividad

Para las mediciones de conductividad se dispuso únicamente de la solución estándar HACH de 491,0 mg/L de cloruro de sodio, material de referencia del NIST (*National Institute of Standards and Technology*), con un valor de conductividad certificado de 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C.

De la misma manera que para el pH, se realizaron tres grupos de medición tres veces al día en tres días distintos de trabajo y se obtuvo los siguientes resultados:

**Tabla. 5.48. Mediciones de conductividad**

	Est. n°	1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
<b>medias de cada grupo de medición</b> $\bar{x}$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1	1110
	2	1103
	3	1080
	4	1079
	5	1079
	6	1076
	7	1075
	8	1073
	9	1077
<b>Media final</b> $\bar{X}$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )		<b>1083</b>

Reemplazando los valores de la Tabla. 5.48., en la ecuación (15), obtenemos el sesgo para la solución estándar de 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

**Tabla. 5.49. Resultados de los cálculos de veracidad para conductividad**

$\mu$	Conductividad estándar ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1000
$\bar{X}$	Media final calculada ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1083
Sesgo	% error	<b>8.337</b>

#### 5.5.5 Gráficos de Control para Conductividad

El gráfico de control para conductividad se determinó de las 9 medias ( $\bar{x}$ ) obtenidas de cada grupo de medición, realizados tres veces al día por tres días de trabajo distintos. Con estos 9 datos se calculó la media final ( $\bar{X}$ ) y la desviación estándar ( $\sigma$ ) para la solución estándar de 1000  $\mu\text{S/cm}$ .

**Tabla. 5.50. Mediciones de valores de conductividad para el estándar de 1000  $\mu\text{S/cm}$**

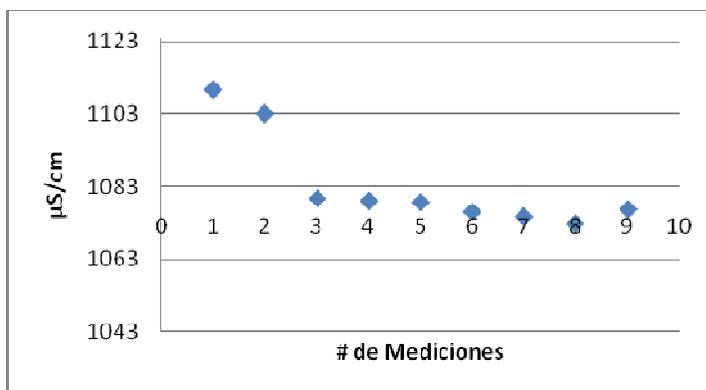
	Est. n°	1000 $\mu\text{S/cm}$
<b>medias de cada grupo de medición</b> $\bar{x}$ ( $\mu\text{S/cm}$ )	1	1110
	2	1103
	3	1080
	4	1079
	5	1079
	6	1076
	7	1075
	8	1073
	9	1077
<b>Media final <math>\bar{X}</math></b> ( $\mu\text{S/cm}$ )		<b>1083</b>
<b>Desv. Est. <math>\sigma</math></b> ( $\mu\text{S/cm}$ )		<b>13</b>

**Valores de los Límites y Gráfico de control para el estándar de 1000  $\mu\text{S/cm}$**

**Tabla. 5.51.**

Est. ( $\mu\text{S/cm}$ )	1000
$\bar{X}$	1083
$\sigma$	13
$\bar{X} + 3\sigma$	1123
$\bar{X} + 2\sigma$	1110
$\bar{X} + 1\sigma$	1097
$\bar{X} - 1\sigma$	1070
$\bar{X} - 2\sigma$	1057
$\bar{X} - 3\sigma$	1044

**Gráfico. 5.30. Gráfico de control (1000  $\mu\text{S/cm}$ )**



## 5.6 RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTALES

### 5.6.1 Determinación del Límite de Detección para Sólidos Totales

Se realizó el análisis de 10 blancos y se obtuvo su respectiva concentración en mg/L.

Con estos datos, se calculó la media  $\bar{X}_{(B)}$  y la desviación estándar  $s_{(B)}$ .

**Tabla. 5.52. Mediciones de los 10 blancos independientes de Sólidos totales**

Est.	Mediciones (mg/L)										Media (mg/L) $\bar{X}_{(B)}$	Desv. Est. (mg/L) $s_{(B)}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Blanco	6	4	2	-2	-2	-2	-2	4	4	6	3,4	1,65

Los datos se obtienen directamente en valores de concentración (mg/L), por lo que para obtener el Límite de Detección, simplemente se reemplazó los datos de la Tabla. 5.52. en la ecuación (7):

$$LoD_{ST} = 3.4 + (3 \times 1.65) = 8.34 \text{ mg / L}$$

**Tabla. 5.53. Resultados de los cálculos del Límite de detección para sólidos totales**

$\bar{X}_{(B)}$ (mg/L)	3.4
$s_{(B)}$ (mg/L)	1.65
<b><math>LoD</math> (mg/L)</b>	<b>8.34</b>

### 5.6.2 Determinación del Límite de Cuantificación para Sólidos Totales

Los datos se obtuvieron directamente en valores de concentración (mg/L), por lo que para obtener el Límite de Cuantificación, simplemente reemplazamos los datos de la Tabla. 5.52. en la ecuación (10):

$$LoQ_{ST} = 3.4 + (5 \times 1.65) = 11.63 \text{ mg / L}$$

**Tabla. 5.54. Resultados de los cálculos del Límite de cuantificación para sólidos totales**

$\bar{X}_{(B)}$ (mg/L)	3.4
$s_{(B)}$ (mg/L)	1.65
<b><math>LoQ</math> (mg/L)</b>	<b>11.63</b>

### 5.6.3 Determinación del Rango de Trabajo para Sólidos Totales

De acuerdo al valor del Límite de Cuantificación calculado y al promedio de los valores recuperados del estándar de mayor concentración, se estableció el extremo inferior y el extremo superior, respectivamente, del Rango de Trabajo para el método validado en este estudio.

$$Rango \text{ de trabajo}_{ST} = 11.63 - 2048 \text{ mg / L}$$

### 5.6.4 Gráficos de Control para sólidos totales

Los gráficos de control para sólidos totales se determinaron realizando 3 análisis de cada una de las 3 soluciones, preparadas mediante la adición de un peso determinado de cloruro de bario ( $BaCl_2$ ) a una solución con un concentración fija de sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ ), más un blanco. De esta forma, los miligramos de  $BaCl_2$  adicionado más los miligramos de  $Na_2SO_4$  por litro de solución de concentración conocida, representan los sólidos totales analizados.

**Tabla. 5.55. Mediciones del análisis de sólidos totales para cada solución preparada con su respectiva media y desviación estándar**

Est.	Mediciones (mg/L)	Media (mg/L)	Desv. Est. (mg/L)

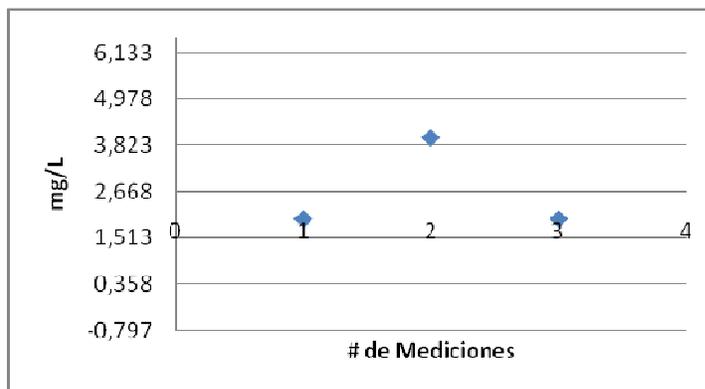
	1	2	3	$\bar{X}_{(B)}$	$S_{(B)}$
Blanco	2	4	2	2,667	1,155
0,1 g BaCl <sub>2</sub> en 10 mg/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	390	416	418	408,000	15,620
0,3 g BaCl <sub>2</sub> en 30 mg/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1168	1230	1246	1214,667	41,199
0,5 g BaCl <sub>2</sub> en 50 mg/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2010	2068	2066	2048,000	32,924

### Valores de los Límites y Gráfico de control para el blanco (sólidos totales)

Tabla. 5.56.

Est. (mg/L)	Blanco
$\bar{X}$	2,667
$\sigma$	1,155
$\bar{X} + 3\sigma$	6,131
$\bar{X} + 2\sigma$	4,976
$\bar{X} + 1\sigma$	3,821
$\bar{X} - 1\sigma$	1,512
$\bar{X} - 2\sigma$	0,357
$\bar{X} - 3\sigma$	-0,797

Gráfico. 5.31. Gráfico de control (Blanco)



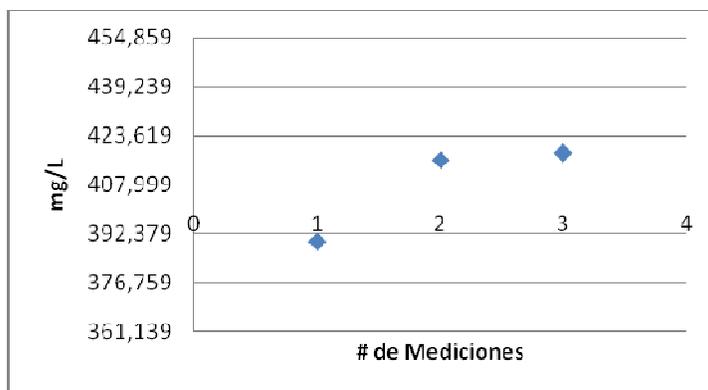
### Valores de los Límites y Gráfico de control para la solución de 0,1 g de BaCl<sub>2</sub> en 10 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sólidos totales)

Tabla. 5.57.

Est. (mg/L)	0,1 g BaCl <sub>2</sub> en 10 mg/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\bar{X}$	408,000
$\sigma$	15,620

Gráfico. 5.32. Gráfico de control (0,1 g de BaCl<sub>2</sub> en 10 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

$\bar{X} + 3\sigma$	454,861
$\bar{X} + 2\sigma$	439,241
$\bar{X} + 1\sigma$	423,620
$\bar{X} - 1\sigma$	392,380
$\bar{X} - 2\sigma$	376,759
$\bar{X} - 3\sigma$	361,139

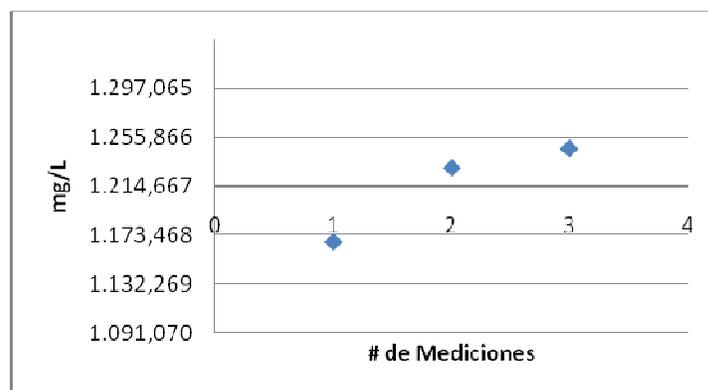


**Valores de los Límites y Gráfico de control para la solución de 0,3 g de BaCl<sub>2</sub> en 30 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sólidos totales)**

**Tabla. 5.58.**

Est. (mg/L)	0,3 g BaCl <sub>2</sub> en 30 mg/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\bar{X}$	1214,667
$\sigma$	41,199
$\bar{X} + 3\sigma$	1338,263
$\bar{X} + 2\sigma$	1297,064
$\bar{X} + 1\sigma$	1255,865
$\bar{X} - 1\sigma$	1173,468
$\bar{X} - 2\sigma$	1132,269
$\bar{X} - 3\sigma$	1091,071

**Gráfico. 5.33. Gráfico de control (0,3 g de BaCl<sub>2</sub> en 30 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

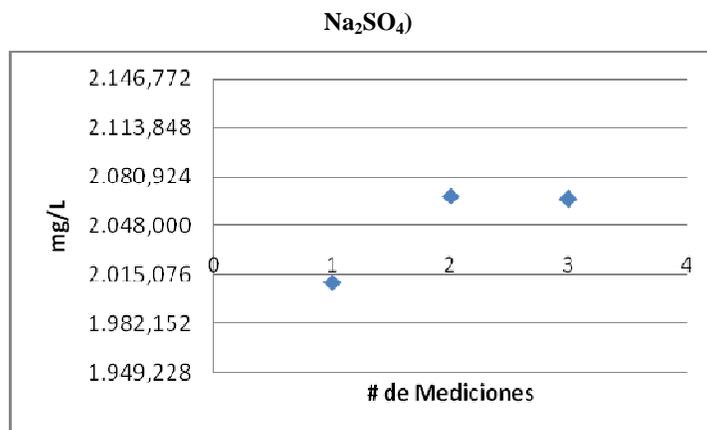


**Valores de los Límites y Gráfico de control para la solución de 0,5 g de BaCl<sub>2</sub> en 50 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sólidos totales)**

**Tabla. 5.59.**

**Gráfico. 5.34. Gráfico de control (0,5 g de BaCl<sub>2</sub> en 50 mg/L de**

Est. (mg/L)	0,5 g BaCl <sub>2</sub> en 50 mg/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\bar{X}$	2048,000
$\sigma$	32,924
$\bar{X} + 3\sigma$	2146,772
$\bar{X} + 2\sigma$	2113,848
$\bar{X} + 1\sigma$	2080,924
$\bar{X} - 1\sigma$	2015,076
$\bar{X} - 2\sigma$	1982,152
$\bar{X} - 3\sigma$	1949,228



## 5.7 RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTALES SUSPENDIDOS

### 5.7.1 Determinación del Límite de Detección para Sólidos Totales Suspendedos

Tabla. 5.60. Mediciones de los 10 blancos independientes de Sólidos Totales Suspendedos

Est.	Mediciones (mg/L)										Media (mg/L) $\bar{X}_{(B)}$	Desv. Est. (mg/L) $S_{(B)}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Blanco	2	0	0	0	2	0	0	2	0	4	1	1,41

Tabla. 5.61. Resultados de los cálculos del Límite de detección para sólidos totales suspendedos

$\bar{X}_{(B)}$ (mg/L)	1
$S_{(B)}$ (mg/L)	1.41
<b>LoD (mg/L)</b>	<b>5.24</b>

### 5.7.2 Determinación del Límite de Cuantificación para Sólidos Totales Suspendedos

Tabla. 5.62. Resultados de los cálculos del Límite de cuantificación para sólidos totales suspendedos

$\bar{X}_{(B)}$ (mg/L)	1
------------------------	---

$S_{(B)}$ (mg/L)	1.41
<b>LoQ (mg/L)</b>	<b>8.07</b>

### 5.7.3 Determinación del Rango de Trabajo para Sólidos Totales Suspendedos

De acuerdo al valor del Límite de Cuantificación calculado y al promedio de los valores recuperados del estándar de mayor concentración, se estableció el extremo inferior y el extremo superior, respectivamente, del Rango de Trabajo para el método validado en este estudio.

$$\text{Rango de trabajo}_{SS} = 8.07 - 130.67 \text{ mg/L}$$

### 5.7.4 Gráficos de Control para Sólidos Totales Suspendedos

Los gráficos de control para sólidos totales suspendedos se determinaron realizando 3 análisis de cada una de las 3 soluciones, preparadas mediante la adición de un peso determinado de cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) a una solución con un concentración fija de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), más un blanco. De esta forma, el precipitado de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) que se formó representa los sólidos totales suspendedos que se analizaron.

**Tabla. 5.63. Mediciones del análisis de sólidos totales suspendedos para cada solución preparada con su respectiva media y desviación estándar**

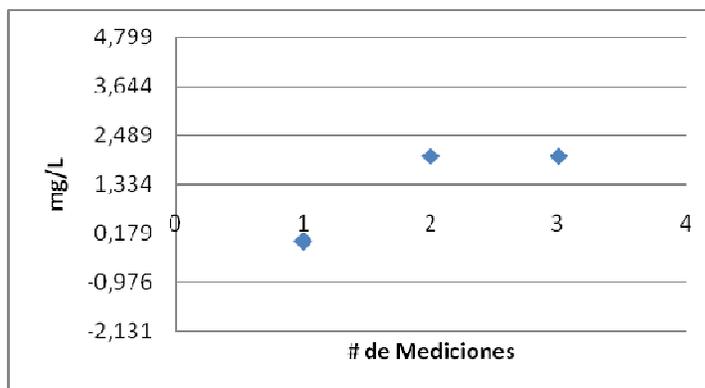
Est.	Mediciones (mg/L)			Media (mg/L) $\bar{X}_{(B)}$	Desv. Est. (mg/L) $S_{(B)}$
	1	2	3		
Blanco	0	-2	-2	1,333	1,155
0,1 g $\text{BaCl}_2$ en 10 mg/L $\text{Na}_2\text{SO}_4$	24	22	16	20,667	4,163
0,3 g $\text{BaCl}_2$ en 30 mg/L $\text{Na}_2\text{SO}_4$	80	78	80	79,333	1,155
0,5 g $\text{BaCl}_2$ en 50 mg/L $\text{Na}_2\text{SO}_4$	136	118	138	130,667	11,015

**Valores de los Límites y Gráfico de control para el blanco (sólidos totales suspendedos)**

Tabla. 5.64.

Est. (mg/L)	Blanco
$\bar{X}$	1,333
$\sigma$	1,155
$\bar{X} + 3\sigma$	4,797
$\bar{X} + 2\sigma$	3,643
$\bar{X} + 1\sigma$	2,488
$\bar{X} - 1\sigma$	0,179
$\bar{X} - 2\sigma$	-0,976
$\bar{X} - 3\sigma$	-2,131

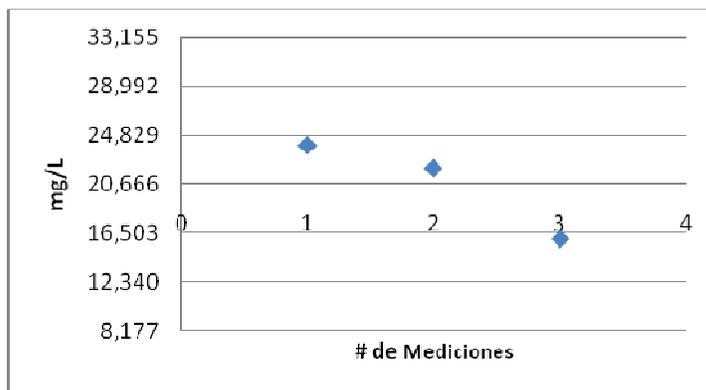
Gráfico. 5.35. Gráfico de control (Blanco)



**Valores de los Límites y Gráfico de control para la solución de 0,1 g de BaCl<sub>2</sub> en 10 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sólidos totales suspendidos)**

Tabla. 5.65.

Est. (mg/L)	0,1 g BaCl <sub>2</sub> en 10 mg/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\bar{X}$	20,667
$\sigma$	4,163
$\bar{X} + 3\sigma$	33,157
$\bar{X} + 2\sigma$	28,993
$\bar{X} + 1\sigma$	24,830
$\bar{X} - 1\sigma$	16,503
$\bar{X} - 2\sigma$	12,340
$\bar{X} - 3\sigma$	8,177

Gráfico. 5.36. Gráfico de control (0,1 g de BaCl<sub>2</sub> en 10 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

**Valores de los Límites y Gráfico de control para la solución de 0,3 g de BaCl<sub>2</sub> en 30 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sólidos totales suspendidos)**

Tabla. 5.66.

Gráfico. 5.37. Gráfico de control (0,3 g de BaCl<sub>2</sub> en 30 mg/L de



Blanco	-4	-4	-4	-2	2	-2	-2	2	-2	-2	2,6	0,97
--------	----	----	----	----	---	----	----	---	----	----	-----	------

**Tabla. 5.69. Resultados de los cálculos del Límite de detección para sólidos totales Disueltos**

$\bar{X}_{(B)}$ (mg/L)	2.6
$s_{(B)}$ (mg/L)	0.97
<b>LoD (mg/L)</b>	<b>5.50</b>

### 5.8.2 Determinación del Límite de Cuantificación para Sólidos Totales Disueltos

**Tabla. 5.70. Resultados de los cálculos del Límite de cuantificación para sólidos totales disueltos**

$\bar{X}_{(B)}$ (mg/L)	2.6
$s_{(B)}$ (mg/L)	0.97
<b>LoQ (mg/L)</b>	<b>7.43</b>

### 5.8.3 Determinación del Rango de Trabajo para Sólidos Totales Disueltos

De acuerdo al valor del Límite de Cuantificación calculado y al promedio de los valores recuperados del estándar de mayor concentración, se estableció el extremo inferior y el extremo superior, respectivamente, del Rango de Trabajo para el método validado en este estudio.

$$\text{Rango de trabajo}_{SD} = 7.43 - 1908 \text{ mg / L}$$

### 5.8.4 Gráficos de Control para Sólidos Totales Disueltos

Los gráficos de control para sólidos totales disueltos se determinaron realizando 3 análisis de cada una de las 3 soluciones, preparadas mediante la adición de un peso determinado de cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) a una solución con un concentración fija de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), más un blanco. De esta forma, el cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) que no reaccionó representa los sólidos totales disueltos que se analizaron.

**Tabla. 5.71. Mediciones del análisis de sólidos totales disueltos para cada solución preparada con su respectiva media y desviación estándar**

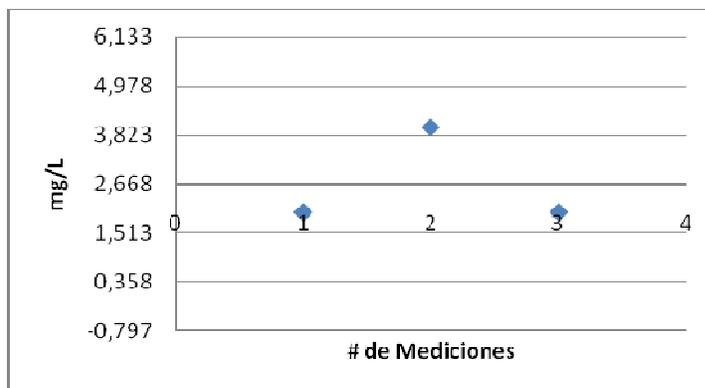
Est.	Mediciones (mg/L)			Media (mg/L) $\bar{X}_{(B)}$	Desv. Est. (mg/L) $S_{(B)}$
	1	2	3		
Blanco	2	-4	-2	2,667	1,155
0,1 g BaCl <sub>2</sub> en 10 ppm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	366	384	388	379,333	11,719
0,3 g BaCl <sub>2</sub> en 30 ppm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1054	1120	1164	1112,667	55,365
0,5 g BaCl <sub>2</sub> en 50 ppm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1870	1914	1940	1908,000	35,384

**Valores de los Límites y Gráfico de control para el blanco (sólidos totales disueltos)**

**Tabla. 5.72.**

Est. (mg/L)	Blanco
$\bar{X}$	2,667
$\sigma$	1,155
$\bar{X} + 3\sigma$	6,131
$\bar{X} + 2\sigma$	4,976
$\bar{X} + 1\sigma$	3,821
$\bar{X} - 1\sigma$	1,512
$\bar{X} - 2\sigma$	0,357
$\bar{X} - 3\sigma$	-0,797

**Gráfico. 5.39. Gráfico de control (Blanco)**



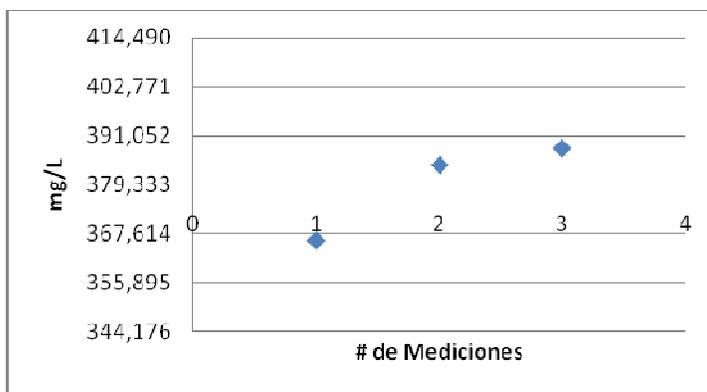
**Valores de los Límites y Gráfico de control para la solución de 0,1 g de BaCl<sub>2</sub> en 10 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sólidos totales disueltos)**

**Tabla. 5.73.**

Est. (mg/L)	0,1 g BaCl <sub>2</sub> en 10 mg/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
-------------	--

**Gráfico. 5.40. Gráfico de control (0,1 g de BaCl<sub>2</sub> en 10 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

$\bar{X}$	379,333
$\sigma$	11,719
$\bar{X} + 3\sigma$	414,490
$\bar{X} + 2\sigma$	402,771
$\bar{X} + 1\sigma$	391,052
$\bar{X} - 1\sigma$	367,614
$\bar{X} - 2\sigma$	355,895
$\bar{X} - 3\sigma$	344,176

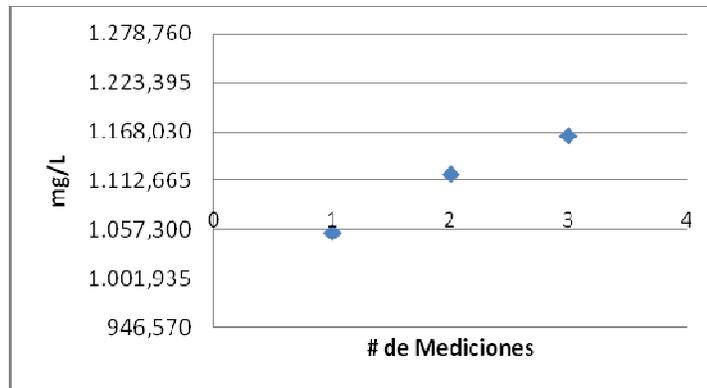


**Valores de los Límites y Gráfico de control para la solución de 0,3 g de BaCl<sub>2</sub> en 30 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sólidos totales disueltos)**

**Tabla. 5.74.**

Est. (mg/L)	0,3 g BaCl <sub>2</sub> en 30 mg/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\bar{X}$	1112,667
$\sigma$	55,365
$\bar{X} + 3\sigma$	1278,763
$\bar{X} + 2\sigma$	1223,398
$\bar{X} + 1\sigma$	1168,032
$\bar{X} - 1\sigma$	1057,301
$\bar{X} - 2\sigma$	1001,936
$\bar{X} - 3\sigma$	946,570

**Gráfico. 5.41. Gráfico de control (0,3 g de BaCl<sub>2</sub> en 30 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

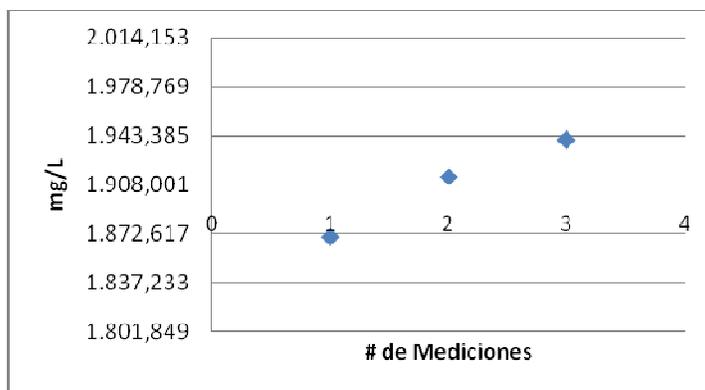


**Valores de los Límites y Gráfico de control para la solución de 0,5 g de BaCl<sub>2</sub> en 50 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sólidos totales disueltos)**

**Tabla. 5.75.**

**Gráfico. 5.42. Gráfico de control (0,5 g de BaCl<sub>2</sub> en 50 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

Est. (mg/L)	0,5 g BaCl <sub>2</sub> en 50 mg/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\bar{X}$	1908,000
$\sigma$	35,384
$\bar{X} + 3\sigma$	2014,151
$\bar{X} + 2\sigma$	1978,767
$\bar{X} + 1\sigma$	1943,384
$\bar{X} - 1\sigma$	1872,616
$\bar{X} - 2\sigma$	1837,233
$\bar{X} - 3\sigma$	1801,849



## 5.9 RESULTADOS PARA ACEITES Y GRASAS

### 5.9.1 Determinación del Límite de Detección para Aceites y Grasas

Tabla. 5.76. Mediciones de los 10 blancos independientes de aceites y grasas

Est.	Mediciones (mg/L)										Media (mg/L) $\bar{X}_{(B)}$	Desv. Est. (mg/L) $S_{(B)}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Blanco	1,2	1,6	0,8	0,8	1,2	0,8	0,8	0,4	1,6	0,4	1,0	0,4

Tabla. 5.77. Resultados de los cálculos del Límite de detección para aceites y grasas

$\bar{X}_{(B)}$ (mg/L)	1.0
$S_{(B)}$ (mg/L)	0.4
<b>LoD (mg/L)</b>	<b>2.2</b>

### 5.9.2 Determinación del Límite de Cuantificación para Aceites y Grasas

Tabla. 5.78. Resultados de los cálculos del Límite de cuantificación para aceites y grasas

$\bar{X}_{(B)}$ (mg/L)	1.0
$S_{(B)}$ (mg/L)	0.4
<b>LoQ (mg/L)</b>	<b>3.1</b>

### 5.9.3 Gráficos de Control para aceites y grasas

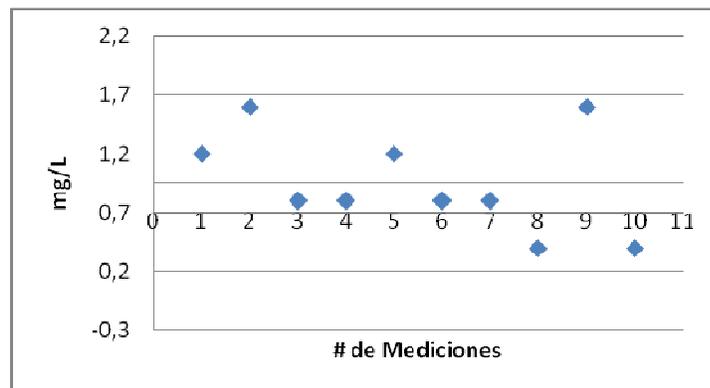
Se realizó un control de blancos con las 10 mediciones independientes del blanco realizadas para calcular el límite de detección y el límite de cuantificación. Entonces con los datos de la Tabla. 5.76. se obtuvo el siguiente gráfico de control:

#### Valores de los Límites y Gráfico de control para el blanco

Tabla. 5.79.

Est. (mg/L)	0
$\bar{X}$	1,0
$\sigma$	0,4
$\bar{X} + 3\sigma$	2,2
$\bar{X} + 2\sigma$	1,8
$\bar{X} + 1\sigma$	1,4
$\bar{X} - 1\sigma$	0,5
$\bar{X} - 2\sigma$	0,1
$\bar{X} - 3\sigma$	-0,3

Gráfico. 5.43. Gráfico de control (0 mg/L - blanco)



## 5.10 RESULTADOS PARA COLIFORMES FECALES

### 5.10.1 Determinación del Límite de Detección para Coliformes Fecales

Los blancos analizados no produjeron colonias de coliformes fecales en la membrana cultivada, por lo tanto, se reportó un Límite de Detección de  $\leq 1$  colonia de coliformes fecales en 100 mL de muestra.

### 5.10.2 Determinación del Límite de Cuantificación para Coliformes Fecales

Para este caso, tomaremos el Límite de Cuantificación como el límite inferior del rango ideal de colonias de Coliformes Fecales que se deberían obtener por membrana recomendado en el *Standard Methods*. Entonces, se estableció un Límite de Cuantificación de 20 colonias de Coliformes Fecales por membrana en 100 mL de muestra.

### **5.10.3 Determinación del Rango de Trabajo para Coliformes Fecales**

El Rango de Trabajo será entonces el rango ideal de número de colonias que se debe contar sobre la membrana cultivada. Para Coliformes Fecales se establece que el Rango de Trabajo dentro del cual se pueden obtener los análisis es de 20 a 60 colonias de Coliformes fecales por membrana en 100 mL de muestra.<sup>16</sup>

---

<sup>16</sup> *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenberg y otros, Publication office American Public Health Association, 20th Ed, U.S.A, 1998.

## CAPÍTULO 6

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 6.1 RESULTADOS PARA COLOR VERDADERO

En la Tabla. 6.1. se recopilan los valores correspondientes a los parámetros de calidad obtenidos del proceso de validación y a los límites máximos permisibles señalados en el TULAS (Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria) para color verdadero, sus respectivas unidades y cómo están expresados.

**Tabla. 6.1. Carta de Validación para color verdadero**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>
Límite de Detección	3.546	color verdadero	unidades de color
Límite de Cuantificación	5.623	color verdadero	unidades de color
Rango de Trabajo	5.623 – 500	color verdadero	unidades de color
Veracidad (% de error)	6.10	%	%
Precisión (repetibilidad)	Sí es repetible		
Sensibilidad	0.001	pendiente de la curva	

Límite permisible (consumo humano y uso doméstico que requieran únicamente tratamiento convencional)	100	color verdadero	unidades de color
Límite permisible (consumo humano y uso doméstico que requieran únicamente desinfección)	20	color verdadero	unidades de color
Curva de calibración promedio	$y=0.001x+0.003$		

En el método APHA Platino-Cobalto para el análisis de color verdadero se reportó un Límite de Detección de 3.546 unidades de color y un Límite de Cuantificación de 5.623 unidades de color. Ambos indicadores se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente que consta en el anexo 1 del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria, en donde se indica que el límite máximo permisible para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran tratamiento convencional es de 100 unidades de color y el límite máximo permisible para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección es de 20 unidades de color.

El rango de trabajo fue de 5.623 a 500 unidades de color, es decir, que el método puede reportar concentraciones de color verdadero desde 5.623 hasta 500 unidades de color.

El porcentaje de error del método es del 6.10 %, el cual se encuentra bajo el 15 % de error aceptable para la recuperación de concentraciones de color verdadero.

Para todos los casos de comparaciones entre curvas se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , es decir que según la prueba F con un nivel de confianza del 95 %, no existen diferencias significativas entre las curvas de calibración que se están comparando. Por lo que se confirma que el método APHA Platino-Cobalto para el análisis de color verdadero es repetible en el rango de trabajo establecido.

El método es sensible en 0.001 unidades de absorbancia, este es un valor mínimo que corresponderá a una pequeña diferencia entre concentraciones de color verdadero.

La curva de calibración promedio obtenida fue  $y = 0.001x + 0.003$ , donde 0.001 es la pendiente de la curva (sensibilidad) y 0.003 es la intercepción con el eje de ordenadas.

Los resultados obtenidos anteriormente, demuestran que el método APHA Platino-Cobalto para el análisis de color verdadero es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

## 6.2 RESULTADOS PARA SULFATOS ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

En la Tabla. 6.2. se recopilan los valores correspondientes a los parámetros de calidad obtenidos del proceso de validación y a los límites máximos permisibles señalados en el TULAS (Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria) para sulfatos, sus respectivas unidades y cómo están expresados.

**Tabla. 6.2. Carta de Validación para sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )**

Parámetro	Valor	Expresado como	Unidad
Límite de Detección	4.185	$\text{SO}_4^{2-}$	mg/L
Límite de Cuantificación	4.863	$\text{SO}_4^{2-}$	mg/L
Rango de Trabajo	4.863 - 50	$\text{SO}_4^{2-}$	mg/L4
Veracidad (% de error)	0.932	%	%
Precisión (repetibilidad)	Sí es repetible		
Sensibilidad	0.018	pendiente de la curva	
Límite permisible (descarga al sistema de alcantarillado público)	400	$\text{SO}_4^{2-}$	mg/L
Límite permisible (descarga a un cuerpo de agua dulce)	1000	$\text{SO}_4^{2-}$	mg/L
Curva de calibración promedio	$y=0.018x-0.043$		

El método turbidimétrico para el análisis de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) reportó un Límite de Detección de 4.185 mg/L y un Límite de Cuantificación de 4.863 mg/L. Ambos

indicadores se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente que consta en el anexo 1 del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria, en donde se indica que el límite máximo permisible de descarga al sistema de alcantarillado público es de 400 mg/L y el límite máximo permisible de descarga a un cuerpo de agua dulce es de 1000 mg/L.

El rango de trabajo fue de 4.863 a 50 mg/L, es decir, que el método puede reportar concentraciones desde 4.863 hasta 50 mg/L de sulfatos.

El porcentaje de error del método es del 0.932 %, el cual se encuentra bajo el 15 % de error aceptable para la recuperación de concentraciones de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Para todos los casos de comparaciones entre curvas se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , es decir que según la prueba F con un nivel de confianza del 95 %, no existen diferencias significativas entre las curvas de calibración que se están comparando. Por lo que se confirma que el método turbidimétrico para el análisis de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) es repetible en el rango de trabajo establecido.

El método es sensible en 0.018 unidades de absorbancia, que equivale al valor mínimo de absorbancia que corresponderá a una pequeña diferencia entre concentraciones de sulfatos.

La curva de calibración promedio obtenida fue  $y = 0.018x - 0.043$ , donde 0.018 es la pendiente de la curva (sensibilidad) y 0.043 es la intercepción con el eje de ordenadas.

Los resultados obtenidos demuestran que el método turbidimétrico para el análisis de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

### **6.3 RESULTADOS PARA NITRATOS ( $\text{NO}_3^-$ )**

En la Tabla. 6.3. se recopilan los valores correspondientes a los parámetros de calidad obtenidos del proceso de validación y a los límites máximos permisibles señalados en el TULAS (Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria) para nitratos, sus respectivas unidades y cómo están expresados.

**Tabla. 6.3. Carta de Validación para nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>
Límite de Detección	0.976	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L
Límite de Cuantificación	1.365	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L
Rango de Trabajo	1.365 - 15	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L
Veracidad (% de error)	2.695	%	%
Precisión (repetibilidad)	Sí es repetible		
Sensibilidad	0.031	pendiente de la curva	
Límite permisible (consumo humano y uso doméstico que requieran únicamente tratamiento convencional)	10	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L
Límite permisible (consumo humano y uso doméstico que requieran únicamente desinfección)	10	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L
Curva de calibración promedio	$y=0.031x+0.021$		

El método de reducción con cadmio para el análisis de nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) reportó un Límite de Detección de 0.976 mg/L y un Límite de Cuantificación de 1.365 mg/L. Ambos indicadores se encuentran por debajo del límite máximo permisible especificado en la legislación nacional vigente que consta en el anexo 1 del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria, en donde se indica que el límite máximo permisible para aguas de consumo humano y uso doméstico es de 10 mg/L.

El rango de trabajo fue de 1.365 a 15 mg/L.

El porcentaje de error del método es del 2.695 %, el cual se encuentra bajo el 15 % de error aceptable para la recuperación de concentraciones de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ).

Para todos los casos de comparaciones entre curvas se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , es decir que según la prueba F con un nivel de confianza del 95 %, no existen diferencias significativas entre las curvas de calibración que se están comparando. Por lo que se confirma que el método de reducción con cadmio para el análisis de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) es repetible en el rango de trabajo establecido.

El método es sensible en 0.031 unidades de absorbancia, que equivale al valor mínimo de absorbancia que corresponderá a una pequeña diferencia entre concentraciones de nitratos.

La curva de calibración promedio obtenida fue  $y = 0.031x + 0.021$ , donde 0.031 es la pendiente de la curva (sensibilidad) y 0.021 es la intercepción con el eje de ordenadas.

Los resultados obtenidos demuestran que el método de reducción con cadmio para el análisis de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

#### 6.4 RESULTADOS PARA pH

En la Tabla. 6.4. se indican los valores correspondientes a: Límite de Detección, Límite de Cuantificación, Rango de Trabajo, y, Veracidad, obtenidos del proceso de validación de pH, sus respectivas unidades y cómo están expresados.

**Tabla. 6.4. Carta de Validación para pH**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>
Límite de Detección	0.03	pH	unidades de pH
Límite de Cuantificación	0.05	pH	unidades de pH
Rango de Trabajo	0.05 – 10.01	pH	unidades de pH

Veracidad (% de error)	pH 4	0.012	%	%
	pH 7	0.358	%	%
	pH 10	0.593	%	%

El método directo para la determinación de pH con el medidor THERMO ORION 3-STAR reportó un Límite de Detección de 0.03 unidades de pH, y un Límite de Cuantificación de 0.05 unidades de pH. Entonces se puede estimar que el valor mínimo detectable por el equipo será de 0.03 unidades de pH, y el valor mínimo de pH que el equipo fijará cuantitativamente será de 0.05 unidades de pH.

Se llegó a comprobar que el método podrá obtener resultados desde 0.05 hasta 10.01 unidades de pH, sin embargo, se realizaron los análisis para la determinación de pH dentro del rango de 4.01 a 10.01 unidades de pH.

Los análisis con el buffer de pH 4 obtuvieron un porcentaje de error del 0.012 %; con el buffer de pH 7 obtuvieron 0.358 % de error; y, con el buffer de pH 10 se calculó un error del 0.593 %. Estos tres valores se encuentran dentro del límite aceptable de error del 15 %, y por lo tanto, los resultados obtenidos demuestran que el método directo para la determinación de pH es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

## 6.5 RESULTADOS PARA CONDUCTIVIDAD

En la Tabla. 6.5. se indican los valores correspondientes a: Límite de Detección, Límite de Cuantificación, Rango de Trabajo, y, Veracidad, obtenidos del proceso de validación de conductividad, sus respectivas unidades y cómo están expresados.

**Tabla. 6.5. Carta de Validación para Conductividad electrolítica**

Parámetro	Valor	Expresado como	Unidad
Límite de Detección	0.003	CE	μS/cm
Límite de Cuantificación	0.005	CE	μS/cm
Rango de Trabajo	200 – 1999	CE	μS/cm

Veracidad (% de error)	Solución estándar de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	8.337	%	%
------------------------	--	-------	---	---

El método directo para la determinación de conductividad electrolítica con el conductímetro CO 150 HACH reportó un Límite de Detección de 0.003  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , y un Límite de Cuantificación de 0.005  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Entonces se puede estimar que el valor mínimo detectable por el equipo será de 0.003  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , y el valor mínimo de conductividad que el equipo fijará cuantitativamente será de 0.005  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

El rango de trabajo será el rango de lecturas para el cual el equipo fue calibrado, en este caso, se realizaron los análisis en el rango de 200 a 1999  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Los análisis realizados con la solución estándar de conductividad con un valor fijo de conductividad de 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25° C, obtuvieron un porcentaje de error del 8.337 %. Este valor se encuentra dentro del límite aceptable de error del 15 %, y por lo tanto, los resultados obtenidos demuestran que el método directo para la determinación de conductividad electrolítica es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

## 6.6 RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTALES

En la Tabla. 6.6. se indican los valores correspondientes a: Límite de Detección, Límite de Cuantificación y Rango de Trabajo. Además, se señalan los límites máximos permisibles señalados en el TULAS (Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria) para sólidos totales con sus respectivas unidades de medida.

**Tabla. 6.6. Carta de Validación para sólidos totales**

Parámetro	Valor	Expresado como	Unidad
Límite de Detección	8.34		mg/L
Límite de Cuantificación	11.63		mg/L
Rango de Trabajo	11.63 – 2048		mg/L

Límite permisible (descarga al sistema de alcantarillado público)	1600		mg/L
Límite permisible (descarga a un cuerpo de agua dulce)	1600		mg/L

El método de análisis para la determinación de sólidos totales reportó un Límite de Detección de 8.34 mg/L y un Límite de Cuantificación de 11.63 mg/L. Ambos indicadores se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente que consta en el anexo 1 del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria, en donde se indica que el límite máximo permisible de descarga al sistema de alcantarillado público y el límite máximo permisible de descarga a un cuerpo de agua dulce es de 1600 mg/L.

El rango de trabajo establecido fue de 11.63 a 2048 mg/L, es decir, se comprobó que el método puede reportar concentraciones desde 11.63 hasta 2048 mg/L de sólidos totales.

Los resultados obtenidos demuestran que el método de análisis para la determinación de sólidos totales es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

## 6.7 RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTALES SUSPENDIDOS

En la Tabla. 6.7. se indican los valores correspondientes a: Límite de Detección, Límite de Cuantificación y Rango de Trabajo. Además, se señalan los límites máximos permisibles señalados en el TULAS (Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria) para sólidos totales suspendidos con sus respectivas unidades de medida.

**Tabla. 6.7. Carta de Validación para sólidos totales suspendidos**

Parámetro	Valor	Expresado como	Unidad
Límite de Detección	5.24		mg/L
Límite de Cuantificación	8.07		mg/L
Rango de Trabajo	8.07 – 130.67		mg/L

Límite permisible (descarga al sistema de alcantarillado público)	220		mg/L
Límite permisible (descarga a un cuerpo de agua dulce)	100		mg/L

El método de análisis para la determinación de sólidos totales suspendidos reportó un Límite de Detección de 5.24 mg/L y un Límite de Cuantificación de 8.07 mg/L. Ambos indicadores se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente que consta en el anexo 1 del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria, en donde se indica que el límite máximo permisible de descarga al sistema de alcantarillado público es de 220 mg/L y el límite máximo permisible de descarga a un cuerpo de agua dulce es de 100 mg/L.

El rango de trabajo establecido fue de 8.07 a 130.67 mg/L, es decir, se comprobó que el método puede reportar concentraciones desde 8.07 hasta 130.67 mg/L de sólidos totales suspendidos.

Los resultados obtenidos demuestran que el método de análisis para la determinación de sólidos totales suspendidos es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

## 6.8 RESULTADOS PARA SÓLIDOS TOTALES DISUELTOS

En la Tabla. 6.8. se indican los valores correspondientes a: Límite de Detección, Límite de Cuantificación y Rango de Trabajo. Además, se señalan los límites máximos permisibles señalados en el TULAS (Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria) para sólidos totales disueltos con sus respectivas unidades de medida.

**Tabla. 6.8. Carta de Validación para sólidos totales disueltos**

Parámetro	Valor	Expresado como	Unidad
Límite de Detección	5.50		mg/L
Límite de Cuantificación	7.43		mg/L

Rango de Trabajo	7.43 – 1908		mg/L
Límite permisible (consumo humano y uso doméstico que requieran únicamente tratamiento convencional)	1000		mg/L
Límite permisible (consumo humano y uso doméstico que requieran únicamente desinfección)	500		mg/L

El método de análisis para la determinación de sólidos totales disueltos reportó un Límite de Detección de 5.50 mg/L y un Límite de Cuantificación de 7.43 mg/L. Ambos indicadores se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles especificados en la legislación nacional vigente que consta en el anexo 1 del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria, en donde se indica que el límite máximo permisible para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran tratamiento convencional es de 1000 mg/L y el límite máximo permisible para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieran desinfección es de 500 mg/L.

El rango de trabajo establecido fue de 7.43 a 1908 mg/L, es decir, se comprobó que el método puede reportar concentraciones desde 7.43 hasta 1908 mg/L de sólidos totales disueltos.

Los resultados obtenidos demuestran que el método de análisis para la determinación de sólidos totales disueltos es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

## 6.9 RESULTADOS PARA ACEITES Y GRASAS

En la Tabla. 6.9. se indican los valores correspondientes a: Límite de Detección y Límite de Cuantificación, además del límite máximo permisible señalado en el TULAS (Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria) para aceites y grasas, sus respectivas unidades de medida y cómo están expresados.

**Tabla. 6.9. Carta de Validación para aceites y grasas**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>
Límite de Detección	2.2	Sustancias solubles en hexano	mg/L
Límite de Cuantificación	3.1	Sustancias solubles en hexano	mg/L
Límite permisible (descarga al sistema de alcantarillado público)	100	Sustancias solubles en hexano	mg/L

El método de partición gravimétrica para el análisis de aceites y grasas reportó un Límite de Detección de 2.2 mg/L y un Límite de Cuantificación de 3.1 mg/L. Ambos indicadores se encuentran por debajo del límite máximo permisible especificado en la legislación nacional vigente que consta en el anexo 1 del libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria, en donde se indica que el límite máximo permisible de descarga al sistema de alcantarillado público es de 100 mg/L.

Los resultados obtenidos demuestran que el método de partición gravimétrica para el análisis de aceites y grasas es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

#### **6.10 RESULTADOS PARA COLIFORMES FECALES**

En la Tabla. 6.10. se indican los valores correspondientes a: Límite de Detección y Límite de Cuantificación, el límite máximo permisible señalado en el Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Carburíferas en el Ecuador, y el Rango de Trabajo para Coliformes Fecales, sus respectivas unidades de medida y cómo están expresados.

**Tabla. 6.10. Carta de Validación para Coliformes fecales**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>
Límite de Detección	$\leq 1$	colonias	n° de colonias/100mL
Límite de Cuantificación	20	colonias	n° de colonias/100mL
Rango de Trabajo	20 - 60	colonias	n° de colonias/100mL

Límite permisible para descargas de aguas negras y grises (Reglamento Ambiental para Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador)	<1000	colonias	n° de colonias/100mL
---	-------	----------	----------------------

El método de filtrado de membrana para el análisis de Coliformes Fecales reportó un Límite de Detección de  $\leq 1$  colonias/100 mL. Se tomó como Límite de Cuantificación el límite inferior del rango ideal de colonias determinado para Coliformes Fecales. Ambos indicadores se encuentran por debajo del límite máximo permisible especificado en la Tabla. 5 del Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Carburíferas en el Ecuador, en donde se indica que el límite máximo permisible de descarga a aguas negras y grises es de  $< 1000$  colonias/100 mL de muestra.

El Rango ideal de Trabajo fue de 20 a 60 colonias de Coliformes fecales en 100 mL de muestra.

Los resultados obtenidos demuestran que el método de filtrado de membrana para el análisis de Coliformes Fecales es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas limpias y residuales.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 7.1 CONCLUSIONES

- Los datos de los Límites de Detección y Límites de Cuantificación obtenidos en el proceso de validación de métodos para el análisis de: color verdadero, sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), sólidos totales, sólidos totales suspendidos, sólidos totales disueltos, y, aceites y grasas; se encuentran bajo los límites máximos permisibles señalados en la legislación nacional vigente. Por tanto, los métodos desarrollados son adecuados para su aplicación en aguas limpias y residuales bajo las condiciones de trabajo realizadas.
- Los valores de veracidad, expresados como porcentaje de error (%), calculados en el análisis de color verdadero, sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), pH y conductividad, no exceden del 15 %, lo que implica que se encuentran bajo el porcentaje de error aceptable. Por consiguiente, estos métodos son considerados exactos en las condiciones de trabajo empleadas para este estudio.
- En los rangos de trabajo establecidos para color verdadero, sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), se comprobó la linealidad del método, ya que en todos los casos se obtuvo una relación lineal al graficar los valores de las lecturas promedio de las absorbancias vs. las concentraciones con un coeficiente de determinación mayor a 0.995.

- El análisis de varianza (ANOVA) que se realizó comparando entre sí tres curvas de calibración efectuadas en días de trabajo distintos, demostró que los métodos de ensayo para el análisis de color verdadero, sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) cumplen con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo y en el rango de concentraciones establecidas con un nivel de confianza del 95% para cada parámetro, debido a que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración comparadas.
- Los gráficos de control obtenidos con las mediciones de los estándares de: color verdadero, sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), pH, conductividad, sólidos totales, sólidos totales suspendidos, sólidos totales disueltos y, aceites y grasas, siguen una distribución normal, ya que la fluctuación de las mediciones se debe causas inherentes al proceso, y no a variaciones excesivas que desemboquen en errores groseros. Por consiguiente, se aceptan los límites de control calculados como definitivos, y se aprueba la elaboración de cartas de control con estos límites.
- En el método de partición gravimétrica para aceites y grasas, no se obtuvieron los siguientes criterios de calidad: rango de trabajo, veracidad y precisión; ya que este método de análisis requiere de un material de referencia que garantice la estabilidad en las concentraciones de las soluciones estándar, de las cuales se va a recuperar el analito.
- Debido a que los coliformes fecales son altamente sensibles a cambios en las condiciones ambientales, y su manipulación requiere de condiciones asépticas estrictas, es muy difícil lograr una estabilidad en el número de colonias de coliformes fecales a determinar. Por este motivo, no se logró determinar la exactitud de método.
- Todos los métodos se realizaron con procedimientos analíticos adecuados al propósito del laboratorio, es decir, que son procesos específicos que se desarrollan en trabajos rutinarios de muestreo y análisis. Por lo que cada uno de dichos procedimientos constan en un Manual de Procedimientos Analíticos el cual formará parte del Manual de Calidad del Laboratorio de Medio Ambiente.

## 7.2 RECOMENDACIONES

- Para realizar mediciones de pH y conductividad fiables, se deben calibrar los equipos de medición: pH metro y conductivímetro, respectivamente. Se recomienda calibrar ambos equipos con cada uso, en cualquier caso, se debe consultar los manuales del fabricante para obtener una información más específica sobre el mantenimiento y buen funcionamiento de estos equipos.
- Para mejorar la exactitud de las mediciones, se deben calibrar el material volumétrico (balones, matraces y pipetas) tanto emisor como contenedor, así como también las balanzas analíticas. Lo recomendable es contratar los servicios de calibración de volumen y de balanzas del INEN.
- En el análisis de aceites y grasas, la solución patrón preparada manualmente no permitió recuperar los valores de concentraciones conocidas debido a su alta inestabilidad. Por lo que es estrictamente necesario la adquisición de material de referencia certificado para la validación de aceites y grasas en lo posterior.
- Antes de empezar un análisis de coliformes fecales, primero se debe establecer qué tipo de agua es la muestra que se va a tratar, para así saber cuál es la densidad bacteriana que determina el volumen de muestra. El volumen ideal de la muestra para los coliformes fecales rinde de 20 a 60 colonias coliformes y no más de 200 colonias de todo tipo por membrana. Para lograr estas situaciones ideales, se recomienda seguir los volúmenes de muestra sugeridos en el *Standard Methods*.
- Antes de proceder a realizar un análisis, se recomienda seguir las instrucciones de manejo y recolección de muestras y poner especial atención a las interferencias de cada método. Estas consideraciones se encuentran especificadas en el Manual de Procedimientos para el análisis de parámetros físico-químicos.

## **GLOSARIO**

### **ACREDITACIÓN**

Proceso mediante el cual un organismo autorizado otorga a un laboratorio, con base en prácticas internacionales, un reconocimiento de su competencia técnica, mostrando evidencias de la credibilidad de los servicios que realiza y eliminando la necesidad de múltiples evaluaciones realizadas por sus clientes.

### **AGUAS LIMPIAS**

Agua nacional para centros de población o asentamientos humanos, destinada para el uso y consumo humano, previa potabilización. (TULAS).

### **AGUAS RESIDUALES**

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, que hayan sufrido degradación en su calidad original. (TULAS).

### **ANALITO**

Cantidad o magnitud particular sujeta a medición. (VIM 1993).

### **ANALIZADO**

Véase analito.

**ANOVA**

Análisis de la varianza.

**AOAC**

*Association of Analytical Communities.*

**APHA**

*American Public Health Association.*

**AWWA**

*American Water Works Association.*

**BLANCO**

Valor obtenido cuando el analito no está presente en la muestra durante la medición.

**CALIBRACION**

Conjunto de operaciones que bajo condiciones específicas establece la relación entre los valores de un material de referencia indicados por un instrumento o sistema de medida y sus valores conocidos correspondientes.

**CITAC**

*Co - Operation on International Traceability in Analytical Chemistry.*

**COEFICIENTE DE CORRELACIÓN (R)**

Número ubicado entre  $-1$  y  $+1$  que mide la dependencia recíproca entre dos variables que se observan al mismo tiempo. Un valor de  $+1$  significa que las variables tienen una relación lineal directa perfecta; un valor de  $-1$  significa que existe una relación lineal inversa perfecta; y un valor de  $0$  significa que no existe una relación lineal. Se define como la covarianza de las dos variables dividida por el producto de sus desviaciones estándar.

**COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN (R<sup>2</sup>)**

Proporción de la variación total en la variable dependiente (Y) que está explicada por o se debe a la variación en la variable independiente (X). El coeficiente de determinación es el cuadrado del coeficiente de correlación, y toma valores de 0 a 1.

**CONTROL DE CALIDAD**

Técnicas y actividades operativas que se usan para cumplir con los requisitos de calidad. (ISO 8402: 1994).

**CUERPO RECEPTOR O CUERPO DE AGUA**

Todo río, lago, laguna, aguas subterráneas, cauce, depósito de agua, corriente, zona marina, estuarios, que sea susceptible de recibir directa o indirectamente la descarga de aguas residuales.

**CURVA DE CALIBRACION**

Representación gráfica bidimensional que muestra la variación de la señal analítica en función de la variación de la concentración de la solución estándar.

**DESVIACION ESTANDAR**

Medida de cómo se dispersan los valores alrededor de la media en la distribución de valores. La desviación estándar  $\sigma$  para toda la población de valores  $N$  está dada por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - X_i)^2}{N}}$$

**EFLUENTE**

Líquido proveniente de un proceso de tratamiento, proceso productivo o de una actividad. (TULAS).

**ERROR ALEATORIO**

Resultado de una medición menos la media que podría resultar de un número infinito de mediciones del mismo analizado, llevado a cabo bajo condiciones de repetibilidad. (IUPAC Orange Book).

### **ERROR SISTEMÁTICO**

Media que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo analizado, llevado a cabo bajo condiciones de repetibilidad, menos el valor verdadero del analizado. (VIM 1993).

### **EXACTITUD**

Proximidad entre el resultado de una medición y el valor verdadero del mesurando.

### **FACTOR DE COBERTURA**

Factor numérico utilizado como multiplicador de la incertidumbre combinada, para obtener una incertidumbre expandida. (Guía Eurachem).

### **FACTOR DE DILUCIÓN**

El factor de dilución es igual al volumen de aforo dividido para el volumen tomado de la solución madre.

$$\text{Factor de dilución} = \frac{Vol_{\text{aforo}}}{Vol_{\text{tomado de la sol madre}}}$$

### **INCERTIDUMBRE (DE MEDIDA)**

Parámetro, asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mesurando. (VIM 1993).

### **ISO**

*International Standardization Organization.*

### **IUPAC**

*International Union for Pure and Applied Chemistry.*

### **LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (O DE DETERMINACIÓN)**

Concentración menor del analito que puede cuantificarse con un grado especificado de certeza aplicando un determinado método de análisis.

Contenido igual o mayor que el menor punto de concentración de la curva de calibración. (AOACPVMC).

### **LÍMITE DE DETECCIÓN**

La concentración menor del analito que puede detectarse con un grado especificado de certeza aplicando un determinado método de análisis.

Contenido más bajo que se puede medir con seguridad estadística razonable. (AOACPVMC).

### **LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE**

Cantidad máxima que puede ser aceptada en la descarga a un cuerpo receptor o a un sistema de alcantarillado.

### **LINEALIDAD**

Define la capacidad del método para obtener los resultados de los análisis proporcionales a la concentración de la sustancia. *Nota:* El Rango Lineal es por inferencia del rango de concentraciones de la sustancia en la cual el método da resultados del análisis proporcional a la concentración de la sustancia. (AOACPVMC).

### **MANUAL DE CALIDAD**

Documento que establece las políticas de calidad y describe al sistema de calidad de un organismo.

### **MATERIAL DE REFERENCIA**

Material o sustancia en la cual, uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y bien definidos, para ser utilizados para la calibración de un instrumento, la evaluación de un método de medición o para asignar valores a los materiales. (ISO/IEC Guide 3019922.1).

### **MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO**

Material de referencia, acompañado de un certificado, con una o más propiedades cuyos valores están certificados por un procedimiento que establece su trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de las propiedades, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre a un determinado nivel de confianza.

### **MATRIZ**

Es el tipo de muestra natural o sintética en la que viene el analito de interés a determinar.

### **MESURANDO**

Véase analito.

### **MÉTODO ANALÍTICO**

Conjunto de operaciones específicas para caracterizar cualitativamente y cuantitativamente a un analito en una determinada muestra. Adaptación variada de una técnica, para llevar a cabo una medida determinada. (Pueden existir varios métodos analíticos distintos para determinar el mismo analito).

### **NIST**

*National Institute of Standards and Technology.*

### **PARÁMETRO**

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

### **PARÁMETROS DE CALIDAD**

Características de validación que necesitan ser evaluadas y que típicamente corresponden a la siguiente lista: exactitud, precisión, límite de detección, límite de Cuantificación, linealidad, rango de linealidad e incertidumbre.

### **PATRÓN DE REFERENCIA**

Véase material de referencia.

### **PRECISIÓN**

Grado de coincidencia entre los resultados de ensayos independientes. La precisión depende exclusivamente de la distribución de los errores aleatorios y no está relacionada con el valor de referencia aceptado.

### **PROCEDIMIENTO O PROCESO ANALÍTICO**

Conjunto de operaciones analíticas intercaladas que se realizan entre la muestra y el resultado.

### **QUAM**

*Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.*

### **RANGO (MEDICIÓN Y TRABAJO)**

Es una serie de valores analizados para los que se pretende que el error de un instrumento de medida, esté dentro de los límites especificados. (IUPAC Orange Book).

### **REPETIBILIDAD (REPETITIVIDAD) DE LOS RESULTADOS DE LAS MEDICIONES**

Proximidad entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mesurando, realizadas bajo las mismas condiciones de medición. (Aplicación de un mismo procedimiento, a la misma muestra homogénea, por el mismo operador, en intervalos cortos de tiempo, con el mismo equipamiento instrumental, en el mismo lugar).

### **REPRODUCIBILIDAD**

Proximidad entre los resultados de mediciones de un mismo mesurando, realizadas bajo distintas condiciones de medición. Expresa la precisión entre laboratorios como resultado de estudios interlaboratoriales diseñados para estandarizar la metodología.

### **ROBUSTEZ**

Capacidad de un método de mantener constantes los resultados cuando se realizan desvíos menores en las condiciones experimentales descritas en un método de ensayo dado.

### **SENSIBILIDAD**

Capacidad del método para discriminar entre pequeñas diferencias en la concentración del analito.

### **SESGO**

Error sistemático en un estudio que produce resultados que se desvían de los valores reales, son sistemáticamente diferentes de la verdad o incorrectas.

### **SISTEMA DE CALIDAD**

Estructura organizacional, conjunto de recursos, responsabilidades y procedimientos establecidos para asegurar que los productos, procesos o servicios cumplan satisfactoriamente con el fin a que están destinados y que están dirigidos hacia la gestión de la calidad.

### **TRAZABILIDAD**

Propiedad del resultado de una medición o de un patrón tal que pueda relacionarse con referencias determinadas, generalmente a patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

### **TULAS**

Texto unificado de legislación ambiental secundaria.

### **UNIÓN LÍQUIDA**

Cualquier tipo de contacto entre dos disoluciones de electrolitos de composiciones diferentes.

### **VALIDACIÓN**

Acción de probar que un procedimiento, proceso, sistema, equipo o método usado en la producción o control de un producto funciona de acuerdo a lo esperado y logra el resultado propuesto.

### **VALOR PREDICHO**

En un ajuste de regresión, se define como el valor teórico obtenido para la variable dependiente Y en función de una variable independiente X.

### **VERACIDAD**

Grado de concordancia entre el valor promedio obtenido de una gran serie de resultados de análisis y un valor de referencia aceptado. (ISO 35341).

### **VIM**

*International Vocabulary of basic and general terms in Metrology.*

### **WEF**

*Water Environment Federation.*

## ANEXOS

### ANEXO 1: LEGISLACIÓN AMBIENTAL VIGENTE

#### TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACIÓN AMBIENTAL SECUNDARIA (TULAS): “NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES: RECURSO AGUA”

**TABLA 1. Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional.**

<b>Parámetro</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite máximo permisible</b>
Color real	color real	unidades de color	100
Nitratos	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	10
Sólidos totales disueltos		mg/L	1000

**TABLA 2. Límites máximos permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieran desinfección.**

<b>Parámetro</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite máximo permisible</b>
------------------	-----------------------	---------------	---------------------------------

Color real	color real	unidades de color	20
Nitratos	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	10
Sólidos totales disueltos		mg/L	500

**TABLA 11. Límites de descarga al sistema de alcantarillado público.**

<b>Parámetro</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite máximo permisible</b>
Sulfatos	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	400
pH	pH	unidades de pH	5 – 9
Sólidos totales		mg/L	1600
Sólidos totales suspendidos		mg/L	220
Aceites y grasas	Sustancias solubles en hexano	mg/L	100
Sólidos sedimentables		mL/L	20

**TABLA 12. Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce.**

<b>Parámetro</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite máximo permisible</b>
Sulfatos	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	1000
pH	pH	unidades de pH	5 – 9

Sólidos totales		mg/L	1600
Sólidos totales suspendidos		mg/L	100
Sólidos sedimentables		mL/L	1,0

## REGLAMENTO SUSTITUTIVO DEL REGLAMENTO AMBIENTAL PARA LAS OPERACIONES CARBURÍFERAS EN EL ECUADOR

**TABLA 4.a. Límites permisibles para el monitoreo ambiental permanente de aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados, inclusive lavado y mantenimiento de tanques y vehículos en el punto de descarga de efluentes (descargas líquidas).**

<b>Parámetro</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite máximo permisible</b>
Conductividad electrolítica	CE	μS/cm	<2500

**TABLA 4.b. Límites permisibles para el monitoreo ambiental permanente de aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados, inclusive lavado y mantenimiento de tanques y vehículos en el punto de control en el cuerpo receptor (inmisión).**

<b>Parámetro</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite máximo permisible</b>
Conductividad electrolítica	CE	μS/cm	<170

TABLA 5. Límites permisibles para descargas de aguas negras y grises.

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Coliformes fecales	colonias	n° de colonias/100mL	<1000

**ANEXO 2: TABLA DE LA DENSIDAD DEL AGUA DESTILADA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA**

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
0	0.9998425	21	0.9979955
4	0.999975	22	0.9977735
5	0.9999668	23	0.9975415
10	0.9997026	24	0.9972995
11	0.9996084	25	0.9970479
12	0.9995004	26	0.9967867
13	0.9993801	27	0.9962365
14	0.9992474	28	0.9962365
15	0.9991026	29	0.9959478
16	0.998946	30	0.9956502
17	0.9987779	35	0.9940349
18	0.9985986	37	0.9933316
19	0.9984082	40	0.9922187
20	0.9982071	100	0.9583665

Fuente: BLATT, Frank, *Fundamentos de Física*.

### ANEXO 3: CALIBRACIÓN DEL MATERIAL VOLUMÉTRICO

Material		Balón aforado	
volumen (mL)		25	
n°	Temperatura (° C)	Lecturas (g)	Volumen equivalente (mL)
1	17	24.8348	24.8652
2	16	24.8190	24.8452
3	16	24.8904	24.9167
4	16	24.9112	24.9375
5	18	24.9115	24.9465
6	17	24.9027	24.9332
7	17	24.9046	24.9351
8	17	24.8930	24.9235
9	17	24.8959	24.9264
10	17	24.8575	24.8879
<b>Media <math>\bar{X}</math></b>		<b>24.8821</b>	<b>24.9117</b>
<b>Desv. Est. <math>\sigma</math></b>		<b>0.0331</b>	<b>0.0340</b>

Material		Balón aforado	
volumen (mL)		50	
temperatura (° C)		17	
densidad (g/mL)		0.9987779	
n°	Lecturas (g)	Volumen equivalente (mL)	
1	49.7364	49.7973	
2	49.7573	49.8182	
3	49.8044	49.8653	
4	49.7336	49.7945	
5	49.7277	49.7885	
6	49.7695	49.8304	
7	49.7631	49.8240	
8	49.7563	49.8172	
9	49.7477	49.8086	
10	49.7989	49.8598	
<b>Media <math>\bar{X}</math></b>		<b>49.7595</b>	<b>49.8204</b>
<b>Desv. Est. <math>\sigma</math></b>		<b>0.0259</b>	<b>0.0260</b>

Material		Balón aforado
volumen (mL)		100
temperatura (° C)		18
densidad (g/mL)		0.9985986
n°	Lecturas (g)	Volumen equivalente (mL)
1	99.8338	99.9739
2	99.6604	99.8003
3	99.6978	99.8377
4	99.7422	99.8822
5	99.7101	99.8500
6	99.6555	99.7954
7	99.7459	99.8859
8	99.7237	99.8636
9	99.7478	99.8878
10	99.6622	99.8021
Media $\bar{X}$	99.7179	99.8579
Desv. Est. $\sigma$	0.0515	0.0543

Material		Pipeta automática
volumen (mL)		0.5
temperatura (° C)		17
densidad (g/mL)		0.9987779
n°	Lecturas (g)	Volumen equivalente (mL)
1	0.5015	0.5021
2	0.5018	0.5024
3	0.5025	0.5031
4	0.5017	0.5023
5	0.5014	0.5020
6	0.5011	0.5017
7	0.5012	0.5018
8	0.5016	0.5022
9	0.5013	0.5019
10	0.5027	0.5033
Media $\bar{X}$	0.5017	0.5023
Desv. Est. $\sigma$	0.0005	0.0005

Material		Pipeta automática <i>Accumax</i>
rango (µL)		200 - 1000
volumen (mL)		1
temperatura (° C)		16
densidad (g/mL)		0.998946
n°	Lecturas (g)	Volumen equivalente (mL)
1	1.0006	1.0017
2	1.0002	1.0013
3	1,0389	1,0400
4	1,0034	1,0045
5	1,0060	1,0071
6	1,0052	1,0063
7	1,0055	1,0066
8	1,0086	1,0097

9	1,0074	1,0085
10	1,0063	1,0074
<b>Media</b> $\bar{X}$	<b>1,0082</b>	<b>1,0093</b>
<b>Desv. Est.</b> $\sigma$	<b>0,0111</b>	<b>0,0111</b>

<b>Material</b>		<b>Pipeta automática Accumax</b>
<b>rango (<math>\mu\text{L}</math>)</b>		100 - 1000
<b>volumen (mL)</b>		<b>1</b>
<b>temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>		16
<b>densidad (g/mL)</b>		0.998946
<b>n<sup>o</sup></b>	<b>Lecturas (g)</b>	<b>Volumen equivalente (mL)</b>
1	1,0034	1,0045
2	0,9922	0,9932
3	0,9914	0,9924
4	0,9924	0,9934
5	0,9928	0,9938
6	0,9947	0,9957
7	0,9947	0,9957
8	0,9944	0,9954
9	0,9955	0,9966
10	0,9962	0,9973
<b>Media</b> $\bar{X}$	<b>0,9948</b>	<b>0,9958</b>
<b>Desv. Est.</b> $\sigma$	<b>0,0034</b>	<b>0,0034</b>

<b>Material</b>		<b>Pipeta automática Mettler Toledo</b>
<b>volumen (mL)</b>		<b>1</b>
<b>temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>		16
<b>densidad (g/mL)</b>		0.998946
<b>n<sup>o</sup></b>	<b>Lecturas (g)</b>	<b>Volumen equivalente (mL)</b>
1	1,0033	1,0044
2	1,0032	1,0043
3	1,0036	1,0047
4	1,0042	1,0053
5	1,0051	1,0062
6	1,0041	1,0052
7	1,0044	1,0055
8	1,0011	1,0022
9	1,0053	1,0064
10	1,0024	1,0035
<b>Media</b> $\bar{X}$	<b>1,0037</b>	<b>1,0047</b>
<b>Desv. Est.</b> $\sigma$	<b>0,0013</b>	<b>0,0013</b>

<b>Material</b>		<b>Pipeta volumétrica</b>
<b>volumen (mL)</b>		<b>2</b>
<b>temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>		19
<b>densidad (g/mL)</b>		0.9984082
<b>n<sup>o</sup></b>	<b>Lecturas (g)</b>	<b>Volumen equivalente (mL)</b>
1	2.0070	2.0102

2	2.0167	2.0199
3	2.0018	2.0050
4	2.0211	2.0243
5	2.0178	2.0210
6	2.0142	2.0174
7	2.0065	2.0097
8	2.0155	2.0187
9	2.0194	2.0226
10	2.0180	2.0212
<b>Media <math>\bar{X}</math></b>	<b>2.0138</b>	<b>2.0170</b>
<b>Desv. Est. <math>\sigma</math></b>	<b>0.0064</b>	<b>0.0065</b>

Material		Pipeta volumétrica
volumen (mL)		<b>5</b>
temperatura (° C)		19
densidad (g/mL)		0.9984082
n°	Lecturas (g)	Volumen equivalente (mL)
1	4.9937	5.0017
2	4.9965	5.0045
3	4.9931	5.0011
4	5.0010	5.0090
5	4.9985	5.0065
6	4.9913	4.9993
7	4.9920	5.0000
8	4.9941	5.0021
9	5.0017	5.0097
10	4.9916	4.9996
<b>Media <math>\bar{X}</math></b>	<b>4.9954</b>	<b>5.0033</b>
<b>Desv. Est. <math>\sigma</math></b>	<b>0.0039</b>	<b>0.0039</b>

Material		Pipeta volumétrica
volumen (mL)		<b>10</b>
temperatura (° C)		19
densidad (g/mL)		0.9984082
n°	Lecturas (g)	Volumen equivalente (mL)
1	9.9933	10.0092
2	9.9969	10.0128
3	9.9945	10.0104
4	9.9916	10.0075
5	10.0095	10.0255
6	9.9956	10.0115
7	9.9947	10.0106
8	10.001	10.0169
9	9.994	10.0099
10	9.9972	10.0131
<b>Media <math>\bar{X}</math></b>	<b>9.9968</b>	<b>10.0128</b>
<b>Desv. Est. <math>\sigma</math></b>	<b>0.0051</b>	<b>0.0052</b>

Material		Pipeta volumétrica
volumen (mL)		25
temperatura (° C)		18
densidad (g/mL)		0.9985986
n°	Lecturas (g)	Volumen equivalente (mL)
1	25,0335	25,0686
2	25,0334	25,0685
3	25,0522	25,0874
4	25,0367	25,0718
5	25,0301	25,0652
6	25,0401	25,0752
7	25,0568	25,0920
8	25,0078	25,0429
9	25,0136	25,0487
10	25,0464	25,0815
<b>Media</b> $\bar{X}$	<b>25,0351</b>	<b>25,0702</b>
<b>Desv. Est.</b> $\sigma$	<b>0,0155</b>	<b>0,0155</b>

### ANEXO 4: TABLA DE LA LEY DE FISHER-SNEDECOR

Inversa de la función de distribución  $F$  de Snedecor:

$$\alpha = 0,95$$

$n \backslash m$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	50	100	$\infty$
1	161.4476	199.5000	215.7073	224.5832	230.1619	233.9860	236.7684	238.8827	240.5433	241.8817	243.9060	245.9499	248.0131	249.0518	250.0951	251.7742	253.0411	254.3144
2	18.5128	19.0000	19.1643	19.2468	19.2964	19.3295	19.3532	19.3710	19.3848	19.3959	19.4125	19.4291	19.4458	19.4541	19.4624	19.4757	19.4857	19.4957
3	10.1280	9.5521	9.2766	9.1172	9.0135	8.9406	8.8867	8.8452	8.8123	8.7855	8.7446	8.7029	8.6602	8.6385	8.6166	8.5810	8.5539	8.5264
4	7.7086	6.9443	6.5914	6.3882	6.2561	6.1631	6.0942	6.0410	5.9988	5.9644	5.9117	5.8578	5.8025	5.7744	5.7459	5.6995	5.6641	5.6281
5	6.6079	5.7861	5.4095	5.1922	5.0503	4.9503	4.8759	4.8183	4.7725	4.7351	4.6777	4.6188	4.5581	4.5272	4.4957	4.4444	4.4051	4.3650
6	5.9874	5.1433	4.7571	4.5337	4.3874	4.2839	4.2067	4.1468	4.0990	4.0600	3.9999	3.9381	3.8742	3.8415	3.8082	3.7537	3.7117	3.6689
7	5.5914	4.7374	4.3468	4.1203	3.9715	3.8660	3.7870	3.7257	3.6767	3.6365	3.5747	3.5107	3.4445	3.4105	3.3758	3.3189	3.2749	3.2298
8	5.3177	4.4590	4.0602	3.8379	3.6875	3.5806	3.5005	3.4381	3.3881	3.3472	3.2839	3.2184	3.1503	3.1152	3.0794	3.0204	2.9747	2.9276
9	5.1174	4.2565	3.8625	3.6331	3.4817	3.3738	3.2927	3.2296	3.1789	3.1373	3.0729	3.0061	2.9365	2.9005	2.8637	2.8028	2.7556	2.7067
10	4.9646	4.1028	3.7083	3.4780	3.3258	3.2172	3.1355	3.0717	3.0204	2.9782	2.9130	2.8450	2.7740	2.7372	2.6996	2.6371	2.5884	2.5379
11	4.8443	3.9823	3.5874	3.3567	3.2039	3.0946	3.0123	2.9480	2.8962	2.8536	2.7876	2.7186	2.6464	2.6090	2.5705	2.5066	2.4566	2.4045
12	4.7472	3.8853	3.4903	3.2592	3.1059	2.9961	2.9134	2.8486	2.7964	2.7534	2.6866	2.6169	2.5436	2.5055	2.4663	2.4010	2.3498	2.2962
13	4.6672	3.8056	3.4105	3.1791	3.0254	2.9153	2.8321	2.7669	2.7144	2.6710	2.6037	2.5331	2.4589	2.4202	2.3803	2.3138	2.2614	2.2064
14	4.6001	3.7389	3.3439	3.1122	2.9582	2.8477	2.7642	2.6987	2.6458	2.6022	2.5342	2.4630	2.3879	2.3487	2.3082	2.2405	2.1870	2.1307
15	4.5431	3.6823	3.2874	3.0556	2.9013	2.7905	2.7066	2.6408	2.5876	2.5437	2.4753	2.4034	2.3275	2.2878	2.2468	2.1780	2.1234	2.0658

## ANEXO 5: ANÁLISIS PARA COLIFORMES FECALES

La observación de coliformes fecales, a diferencia del resto de métodos, se encuentra dentro del análisis microbiológico de aguas. En este caso, no estaremos tratando con elementos físico-químicos sujetos a medición, sino con microorganismos.

Se realizaron una serie de pruebas, a través de las cuales se analizaron distintas muestras de aguas mediante el desarrollo del método MF (filtrado de membrana) para el conteo de colonias de coliformes fecales. De tal manera, de llegar a establecer cuál es el volumen de muestra ideal que genere un conteo entre 20 y 60 colonias de coliformes fecales, y un total de no más de 200 colonias bacterianas de todo tipo (coliformes más no coliformes, coliformes fecales más no fecales) por membrana.

Los resultados de los análisis se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Colonias de coliformes fecales} / 100 \text{ mL} = \frac{\text{colonias de coliformes fecales contadas} \times 100}{\text{mL de muestra filtrados}} \quad (25)$$

### Prueba 1

La primera prueba se realizó tomando una muestra proveniente directamente de las aguas servidas de la ESPE que son descargadas al Río Santa Clara. Esta muestra fue dividida en 20 contenedores estériles que se almacenaron en el congelador, con la finalidad de realizar un análisis por día (con cada uno de ellos), empezando desde el día en que fue colectada la muestra. La finalidad de esta prueba fue comprobar la validez tanto del método como de los reactivos usados y el tiempo de preservación de las muestras.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

**Tabla. 5.97. Número de colonias de coliformes fecales – Prueba 1**

Día \ Vol. muestra	1mL	0.01mL			0.0002mL	0.0001mL		
	1		793	760	744			
2						0	0	1
3						0		
4	547	13			0			

En este día, no se realizaron análisis con este volumen de muestra.

Como se puede observar en la Tabla. 5.97., en el primer día de análisis, se obtuvieron conteos de más de 200 colonias bacterianas por membrana en un volumen de muestra de 0.01 mL. Por lo que, según se indica en el *Standard Methods*, se debe reportar el resultado como “demasiado numerosas para ser contadas” (DNPSC).

Debido al exceso de colonias, el segundo día se utilizó un volumen más diluido al analizar 3 réplicas. Utilizando la ecuación (25), tenemos entonces:

$$\frac{[(0+0+1)\times 100]}{(0.0001+0.0001+0.0001)} = 333333.333 \cong 333333 \text{ colonias de coliformes fecales}/100\text{mL}$$

El tercer día se utilizó la misma dilución de la muestra del día 2, pero esta vez se realizó solo una réplica. Reemplazando los datos de la Tabla. 5.97. en la ecuación (25), tenemos que:

$$\frac{[(0)\times 100]}{0.0001} = 0 \text{ colonias de coliformes fecales}/100\text{mL}$$

Para el día 3, reportamos el resultado como <1 colonias de coliformes fecales/100 mL.

El cuarto día se probó con tres diluciones diferentes de la muestra, y se calculó el siguiente número de colonias:

$$\frac{[(547+13+0)\times 100]}{1+0.01+0.0002} = 55434.57 \cong 55435 \text{ colonias de coliformes fecales}/100\text{mL}$$

**Tabla. 5.98. Resultados expresados como n° de colonias de coliformes fecales/100mL – Prueba 1**

<b>Día \ Vol. muestra</b>	<b>1mL</b>	<b>0.01mL</b>	<b>0.0002mL</b>	<b>0.0001mL</b>
<b>1</b>		DNPSC		
<b>2</b>				333333
<b>3</b>				<1
<b>4</b>	55435			

En este día, no se realizaron análisis con este volumen de muestra.

En la prueba 1 se puede verificar que el tiempo máximo de preservación de la muestra es de 6 horas, debido a la alta sensibilidad de los microorganismos a las condiciones ambientales. Por esta razón se realizaron los análisis sólo hasta el día 4, el resto de contenedores congelados que contenían porciones de la muestra fueron descartados. Además se debe tomar la muestra en el río, y no directamente de la descarga, para obtener una muestra de agua más diluida, y realizar los análisis con la serie de diluciones de muestra adecuada.

## **Prueba 2**

La prueba 2 se realizó tomando una muestra cerca de la descarga de las aguas servidas de la ESPE al Río Santa Clara. Se procedió a analizar dos réplicas de la muestra el mismo día de su recolección probando con la serie de diluciones 1, 0.1, y 0.01 mL de muestra, y se obtuvo el siguiente conteo:

**Tabla. 5.99. Número de colonias de coliformes fecales – Prueba 2**

<b>Réplica \ Vol. muestra</b>	<b>1mL</b>	<b>0.1mL</b>	<b>0.01mL</b>
<b>1</b>	incontable	796	98
<b>2</b>	incontable	692	81

El análisis del primer volumen de la serie de diluciones, en ambas réplicas, resultó en un crecimiento confluyente, es decir, un crecimiento que cubrió la totalidad del área de filtración de la membrana y las colonias no estaban separadas entre sí.

Los análisis del segundo volumen, en ambas réplicas, arrojaron conteos de más de 200 colonias bacterianas por membrana. Por lo tanto, los dos primeros análisis se descartaron,

y se calculó la densidad de coliformes fecales reemplazando el valor correspondiente a 0.01 mL de muestra en la ecuación (25) para ambas réplicas.

**Tabla. 5.100. Resultados de coliformes fecales – Prueba 2**

Réplica	n° de colonias de coliformes fecales/100mL
1	980000
2	810000

Por la excesiva acumulación de colonias obtenidas de 1 mL de muestra, se puede deducir que la muestra tomada debe ser aún más diluida. El conteo obtenido del volumen de 0.01 mL (Tabla. 5.99.) nos indica que estamos cerca de llegar al rango ideal de número de colonias, que es entre 20 y 60 por membrana.

### Prueba 3

Debido a que en la prueba 2 se estableció que la muestra recolectada debe ser aún más diluida, se tomó una muestra puntual del Río Santa Clara. Escogiendo la misma serie de diluciones utilizadas en la prueba anterior, se realizó el análisis de coliformes fecales de dos réplicas de esta muestra, y se obtuvo el siguiente conteo de colonias:

**Tabla. 5.101. Conteo de colonias de coliformes fecales – Prueba 3**

Réplica	Vol. muestra		
	1mL	0.1mL	0.01mL
1	734	94	31
2	611	99	28

En el volumen de muestra 0.01 mL, se llegó a lograr el número de colonias dentro del rango ideal. En consecuencia, se descartaron los conteos obtenidos de 1 y 0.1 mL de muestra, y se calculó la densidad de coliformes reemplazando los resultados de 0.01 mL de muestra en la ecuación (25), de la siguiente manera:

$$\text{Densidad de coliformes fecales (Réplica 1)} = \frac{31 \times 100}{0.01} = 310000 \text{ colonias de coliformes fecales / 100mL}$$

$$\text{Densidad de coliformes fecales (Réplica 2)} = \frac{28 \times 100}{0.01} = 280000 \text{ colonias de coliformes fecales / 100mL}$$

**Tabla. 5.102. Resultados de coliformes fecales – Prueba 3**

<b>Réplica</b>	<b>n° de colonias de coliformes fecales/100mL</b>
<b>1</b>	310000
<b>2</b>	280000

Debido a que ambas réplicas provenían de la misma muestra se puede calcular la media y utilizar este valor para la comparación con el límite permisible.

Con la tercera prueba alcanzamos el objetivo de esta serie de análisis, que era llegar a establecer cuál es la dilución de muestra apropiada para obtener entre 20 y 60 colonias de coliformes fecales.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- EURACHEM/CITAC Guide, *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Segunda Edición, 2000.
- EURACHEM Guide, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, Editor: H. Holcombe, LGC, Teddington, 1998.
- *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenbers y otros, Publication office American Public Health Association, 20th Ed., U.S.A, 1998.
- *Texto Unificado de Legislación Ambiental, Libro VI de la calidad ambiental, título VII, Anexo 1, Norma de Calidad Ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua*. Disponible en:  
[http://www.ambiente.gov.ec/paginas\\_espanol/3normativa/norma\\_ambiental.htm](http://www.ambiente.gov.ec/paginas_espanol/3normativa/norma_ambiental.htm)
- *Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador*, Decreto No. 1215, publicado en el Registro Oficial No. 265 de 13 de Febrero de 2001.
- ARIAS, Cristina, *Desarrollo de procedimiento para la validación de métodos de análisis de metales en agua por espectrometría de absorción atómica*, Escuela

Politécnica del Ejército, Carrera de Ingeniería Geográfica y del Medio Ambiente, Sangolquí, 2008.

- MAROTO, Alicia, *Incertidumbre en métodos analíticos de rutina*, Universitat Rovira i Virgili, Facultat de Química, [www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_URV/AVAILABLE/TDX-0602103-133121//tesis\\_Alicia\\_Maroto.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0602103-133121//tesis_Alicia_Maroto.pdf), Tarragona-España, 2002.
- RIUS, Xavier; MAROTO, Alicia; BOQUÉ, Ricard; RIU, Jordi, La Validación de Métodos Analíticos, Universitat Rovira i Virgili, Departamento de Química Analítica y Química Orgánica, Instituto de Estudios Avanzados, <http://www.quimica.urv.es/quimio/valida.pdf>, Tarragona-España.
- Comisión de Normalización y Acreditación (CNA) de la Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo, Guía para la validación de los métodos de análisis de lodos y suelos, 2007.
- Fundación Centro Nacional del Medio Ambiente-CENMA, *Materiales de Referencia y Comparaciones Interlaboratorios*, editado por Manuel A. Leiva-Guzmán, Santiago de Chile, 2006.
- Organismo Argentino de Acreditación-OAA, Guía para validación de métodos de ensayo, [www.ing.ucv.ve/Coord\\_extension/AcreditacionLaboratorios/validación%20de%20metodos.pdf](http://www.ing.ucv.ve/Coord_extension/AcreditacionLaboratorios/validación%20de%20metodos.pdf), 2003.
- Manual de Calidad del Laboratorio de Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias de la Tierra y la Construcción, Escuela Politécnica del Ejército, 2007.
- *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*, traducción del *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, Publication office American Public Health Association, 17th Ed., Publicado por Ediciones Díaz de Santos, 1992.

- World Health Organization, Pan American Health Organization, *Guías para la calidad del agua potable*, Publicado por Pan American Health Organization, 1985.
- MILLIPORE, Análisis de aguas, Edición 1995/96, Referencia AB323/P, Madrid, 1995.
- Secretaría de Comercio y fomento industrial de los Estados Unidos Mexicanos, *Análisis de agua - Determinación de la Conductividad electrolítica - Método de Prueba (cancela a la NMX-AA-093-1984)*, <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Mexicanas%20vigentes/NMX-AA-093-SCFI-2000.pdf>.
- Secretaría de Comercio y fomento industrial de los Estados Unidos Mexicanos, *Análisis de agua-Determinación de pH - Método de Prueba (cancela a la NMX-AA-088-1980)*, <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Mexicanas%20vigentes/NMX-AA-008-SCFI-2000.pdf>.
- Secretaría de Comercio y fomento industrial de los Estados Unidos Mexicanos, *Norma mexicana NMX-AA-074-1981: Análisis de agua - Determinación del ión sulfato*, <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Mexicanas%20vigentes/NMX-AA-074-1981.pdf>.
- Manual de métodos de análisis del espectrofotómetro HACH DR/2010, 1era. edición en español traducida de la 4ta. edición original en inglés, © Hach Company, EEUU, 1998.
- Manual de análisis de aguas, 2da. edición en español traducida de la 3era. edición en inglés, © Hach Company, EEUU, 2000.
- Manual del usuario del Medidor Serie Orion Star<sup>TM</sup>, Thermo Electron Corporation © Copyright, EEUU, 2006.
- Manual instructivo del conductivímetro HACH CO 150 Modelo 50150, 2da. edición, © Hach Company, EEUU, 1996.

- SAWYER, Clair; McCARTY, Perry; PARKIN, Gene, *Química para Ingeniería Ambiental*, cuarta edición, Editorial McGRAW-HILL, Bogotá, 2001.
- BLATT, Frank, *Fundamentos de Física*, Editorial Pearson Educación, México, 1991.
- FARÍAS, Silvia, “Aseguramiento de la calidad”, *Curso/Taller Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico a nivel trazas*, Lima-Perú, Diciembre 2007.
- *Caracterización y tratabilidad de aguas residuales*, Universidad Complutense, Madrid, 2006.