

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO SM 2540 B PARA EL ANÁLISIS DE
SÓLIDOS TOTALES EN AGUA NATURAL Y RESIDUAL EN EL LABORATORIO DE
AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA.**



LUIS ENRIQUE ATENCIA POLANCO

Estudiante

Director

M.Sc. EDINELDO LANS CEBALLOS

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
MONTERÍA – CÓRDOBA**

2021

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO SM 2540 B PARA EL ANÁLISIS DE
SÓLIDOS TOTALES EN AGUA NATURAL Y RESIDUAL EN EL LABORATORIO DE
AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA.**

LUIS ENRIQUE ATENCIA POLANCO

Estudiante

TRABAJO DE GRADO

Requisito para optar al título de Químico

Director

M.Sc. EDINELDO LANS CEBALLOS

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
MONTERÍA - CÓRDOBA**

2021

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a nuestro Dios que nunca me ha abandonado, me llenó de sabiduría y entendimiento para tomar las mejores decisiones.

Agradezco infinitamente a mi madre de crianza por su lucha constante para que yo fuera un buen hijo y una buena persona en donde yo estuviera. A mi madre biológica le doy las gracias por luchar junto a mí por mis sueños de ser un profesional.

Agradezco a mis compañeros y amigos del Laboratorio de Aguas por ayudarme en todo este proceso de formación.

A Diana Pérez Vergara por ser mi tutora y estar siempre brindándome sus conocimientos para que yo me superara, gracias por brindarme la confianza de que se puede lograr lo que se proponga. Estaré muy agradecido por brindarme tu mano en los últimos momentos de mi carrera.

A Arnaldo Trujillo, Cristian Vega, Liney Negrete, María Villadiego y Karen Peñates por aportar su granito de arena en mi crecimiento espiritual y en mi formación como profesional.

A Yargelys López Arrieta por brindarme su apoyo incondicionalmente.

A la Universidad de Córdoba y al cuerpo de profesores que aportaron sus conocimientos para formarme como profesional.

Al profesor y mi director Edineldo Lans Ceballos por brindarme el espacio y apoyo para que yo realizara mi trabajo de grado en el Laboratorio de Aguas.

A mis jurados Basilio Díaz Pongutá y Roberth Paternina Uribe por permitir que este trabajo se diera a cabalidad.

LISTADO DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

APHA:	American Public Health Association
AWWA:	American Water Works Association
CV (=CV%):	Coefficiente variación
S:	Desviación estándar
IDEAM:	Instituto de hidrología meteorología y estudios ambientales
IEC	International Electrotechnical Commission
ISO	International Organization for Standardization
LDM:	Límite de detección del método
LC	Límite de cuantificación
\bar{x}	Promedio
S^2	Varianza
mg	Miligramos
mL	Mililitros
mg / L	Miligramo sobre litro
U_{exp}	Incertidumbre expandida
U_C	Incertidumbre combinada
μ_{est}	Incertidumbre estándar
IDEAM	Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
NTC	Norma técnica colombiana
SM	Estándar método
% E:	Porcentaje de error
INCONTEC:	Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación.
STD	Estándar
ST	Sólidos Totales
AOAC	Asociación oficial de química analítica

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	¡Error! Marcador no definido.
INTRODUCCIÓN	12
OBJETIVOS.....	¡Error! Marcador no definido.
OBJETIVO GENERAL.....	14
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
MARCO TEÓRICO.....	15
SÓLIDOS.....	15
SÓLIDOS TOTALES	15
IMPORTANCIA DE LA DETERMINACIÓN DE LOS SÓLIDOS TOTALES	15
INTERFERENCIAS	16
MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS TOTALES	16
PARÁMETROS DE VALIDACIÓN	17
LÍMITE DE DETECCIÓN (LD).....	¡Error! Marcador no definido.
LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO (LDM).....	18
PRECISIÓN.....	18
EXACTITUD	19
REPETIBILIDAD	19
REPRODUCIBILIDAD	19
PRECISIÓN INTERMEDIA.....	20
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN	21
INCERTIDUMBRE DE MEDIDA	21
INCERTIDUMBRE.....	21
COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE.....	22
TIPOS DE INCERTIDUMBRE	23

INCERTIDUMBRE COMBINADA (A, B).....	23
INCERTIDUMBRE EXPANDIDA (U).....	23
IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE.....	24
CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA INCERTIUDUMBRE.....	25
METODOLOGÍA.....	26
ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO.....	26
EQUIPOS.....	26
MATERIALES.....	27
REACTIVOS.....	27
PREPARACIÓN DE REACTIVOS.....	27
PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS.....	28
ANÁLISIS DE LA MUESTRA.....	28
EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE VALIDACIÓN.....	28
INTERVALO DE TRABAJO.....	28
LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO (LDM).....	29
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO (LCM).....	29
PRECISIÓN.....	29
REPETIBILIDAD.....	29
REPRODUCIBILIDAD.....	29
EXACTITUD.....	29
INCERTIDUMBRE.....	30
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
LÍMITE DE DETECCIÓN.....	31
TEST DE RECHAZO DE GRUBS.....	31
CÁLCULO DEL LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO.....	32
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.....	33

PRECISIÓN	33
REPETIBILIDAD	33
REPRODUCIBILIDAD	35
EXACTITUD.....	39
PORCENTAJE DE ERROR	39
INCERTIDUMBRE.....	41
IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO.....	42
ANÁLISIS DE RESULTADOS	42
CONCLUSIONES	43
BIBLIOGRAFÍA.....	45
ANEXOS.....	47

LISTAS DE FIGURAS

<i>Figura 1 Representación gráfica del concepto de repetibilidad... ¡Error! Marcador no definido.</i>	
<i>Figura 2 Representación gráfica del concepto de reproducibilidad</i>	<i>20</i>
<i>Figura 3 Diagrama causa – efecto para la determinación de ST.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4 Histograma para nivel bajo</i>	<i>37</i>
<i>Figura 5 Histograma para nivel medio.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 6 Histograma para nivel alto</i>	<i>39</i>

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Funciones de Distribución para cálculo de Incertidumbre (2001):.....	25
Tabla 2: Selección del tamaño de muestra	28
Tabla 3 Límite de detección	31
Tabla 4 Contraste de grubbs para límite detección:	33
Tabla 5 Repetibilidad:	34
Tabla 6 Reproducibilidad:	35
Tabla 7 Test de Cochran para reproducibilidad:	36
Tabla 8 Estadístico W de Shapiro-Wilk para nivel bajo:	36
Tabla 9 Estadístico W de Shapiro-Wilk para nivel medio:	37
Tabla 10 Estadístico W de Shapiro-Wilk para nivel alto:	38
Tabla 11 Porcentaje de error:	39
Tabla 12 Incertidumbre:	41
Tabla 13 Implementación del método:.....	42

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A Incertidumbre	47
ANEXO B Médición de alícuotas	49
ANEXO C Peso en la balanza.....	49
ANEXO D Repetibilidad y reproducibilidad	49
ANEXO E Incertidumbre combinada total	50

RESUMEN

El siguiente trabajo presenta una metodología para la determinación de sólidos totales en agua natural y residual en el Laboratorio de Aguas de la Universidad de Córdoba, siguiendo los procedimientos establecidos en el método 2540-B del libro *Standar Methods For The Examination Of Water And Wastewater 23rd Edition*.

Los parámetros de desempeño determinados fueron límite de detección, límite de cuantificación, precisión, exactitud e incertidumbre. Todos los parámetros de validación evaluados cumplieron con los requisitos normados, lo que garantiza una mayor confiabilidad en el trabajo analítico del laboratorio.

Con los datos obtenidos de la realización de los procedimientos normalizados, se efectuó un análisis estadístico utilizando el método ANOVA, se cuantificó la incertidumbre de medida con un nivel de confianza del 95%, y finalmente se elaboró la documentación respectiva para la declaración del método validado.

Para la validación de Sólidos Totales se determinó un intervalo de trabajo entre 50 a 10000 mg ST/L, el límite de detección del método fue de 55,6 mg ST/L, mientras que el límite de cuantificación fue de 70,8 mg ST/L. La precisión del método evaluada como repetibilidad y expresada como coeficiente de variación fue (2,35% - 3,03% - 1,43%), a su vez también se evaluó como reproducibilidad y expresada como coeficiente de variación arrojando los valores de (3,30% - 3,41% - 1,78%).

La exactitud evaluada como porcentaje de error fue de 4,7% para el rango bajo, 2,06% para el rango medio y 5,1% para el rango alto. A su vez también se determinó la incertidumbre del método, en los niveles bajo, medio y alto $\pm 2,3$, $\pm 145,3$ y $\pm 201,2$ respectivamente.

El método de ensayo analizado para la cuantificación de la concentración de Sólidos Totales, son apto para ser sometidos al proceso de acreditación conforme lo establecido en la norma ISO/IEC 17025, debido a que cumplió con todos los objetivos de validación planteados. El contenido de este módulo está diseñado para ser desarrollado en el Laboratorio de Aguas de la Universidad de Córdoba.

INTRODUCCIÓN

Al mismo tiempo, que los humanos estaban aprendiendo a ejercer un grado de control sobre la cantidad de agua disponible para ellos, encontraron diferentes aguas que variaban en cualidades, como temperatura, color, sabor, olor, etc. Observaron cómo estas cualidades influían en la idoneidad del agua para ciertos fines. El agua salada no era apta para el consumo humano y ganadero ni para el riego. El agua clara fue superior al agua turbia para uso doméstico. Algunas aguas causan enfermedades o incluso la muerte cuando son consumidas por humanos o ganado. Los conceptos de cantidad y calidad del agua se desarrollaron simultáneamente, pero a lo largo de la mayor parte de la historia de la humanidad, hubo pocas formas de evaluar la calidad del agua más allá de la percepción sensorial y las observaciones de sus efectos sobre los seres vivos y los usos del agua.

Cualquier propiedad física, química o biológica del agua que afecte o influya en el uso del agua por parte de los humanos es una variable de calidad del agua. Hay literalmente cientos de variables de calidad del agua, pero para un uso particular del agua, solo algunas variables suelen ser de interés. Los estándares de calidad del agua se han desarrollado para servir como pautas para seleccionar suministros de agua para diversos usos y para proteger los cuerpos de agua de la contaminación (*Boyd, 2020*).

El agua es una sustancia notable que tiene mucho que ver con la singularidad de la tierra. Sin él, no habría vida en este planeta. Como dijo el filósofo estadounidense Loren Eiseley del siglo XX, "hay magia en este planeta, está contenida en el agua". El agua es el requisito más esencial para la vida. El componente más fundamental del desarrollo sostenible es garantizar que los arroyos, ríos, lagos y océanos no se contaminen debido a las actividades humanas. El agua se utiliza ampliamente para diversas operaciones mineras, a saber, perforación húmeda, supresión de polvo, procesamiento de minerales, lavado de maquinaria pesada de movimiento de tierras (*Sahoo, s. f.*).

Las aguas naturales contienen tanto gases como sólidos en solución. Los sólidos se diferencian de los gases en que permanecen como residuo cuando el agua se evapora. Los sólidos se originan principalmente por la disolución de minerales y la suspensión de partículas minerales y orgánicas de suelos y otras formaciones geológicas, microorganismos acuáticos vivos y restos de organismos en descomposición (*Boyd, 2020*). Las aguas residuales se componen de agua y sólidos. Los sólidos totales pueden clasificarse además como sólidos volátiles (orgánicos) o sólidos fijos (inorgánicos).

Normalmente, los sólidos totales y los sólidos volátiles se expresan como porcentajes, mientras que los sólidos en suspensión generalmente se expresan como mg/L (*Spellman, 2014*).

La validación de métodos analíticos es un proceso que permite confirmar que un método analítico tiene las características de desempeño adecuadas para cumplir los requerimientos de la aplicación analítica utilizada; por lo cual, la validación de métodos analíticos es el proceso mediante el cual se confirma y/o demuestra que el método analítico utilizado es técnicamente confiable.

El propósito de este trabajo fue validar una metodología analítica bajo la norma NTC ISO/IEC 17025: 2017, para la determinación del parámetro físico-químico de sólidos totales en agua natural y residuales. El resultado de la validación es probar la capacidad del método y documentar su validez, mediante la determinación de parámetros de calidad. Para el aseguramiento de los datos para una adecuada validación de métodos analíticos y trazabilidad es imprescindible que todo equipo y material volumétrico utilizado esté calibrado.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtener un método estandarizado y validado en la determinación de Sólidos Totales (ST) SM 2540-B, en aguas naturales y residuales en el Laboratorio de Aguas de la Universidad de Córdoba empleando el método gravimétrico con el fin de cumplir con los requisitos requeridos por la Norma NTC: ISO/IEC 17025: 2017.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar los parámetros de validación como lo son: límite de detección, límite de cuantificación, precisión, exactitud e incertidumbre en la validación de Sólidos Totales cumpliendo con los criterios del Standar Methods For The Examination Of Water And Wastewater 23rd Edition.
2. Presentar el plan de validación resumido y adaptado a los procedimientos del Laboratorio de Aguas de la Universidad de Córdoba bajo la norma NTC: ISO/IEC 17025: 2017.
3. Implementar la validación del método analítico para la determinación de sólidos totales en muestras de aguas naturales y residuales.

MARCO TEÓRICO

SÓLIDOS

Los sólidos se refieren a la materia suspendida o disuelta en agua potable, superficie, y aguas salinas, así como aguas residuales domésticas e industriales. Los sólidos pueden afectar negativamente la calidad del agua o del efluente de varias maneras. Los análisis de sólidos son importantes para controlar el agua, los procesos de tratamientos de aguas residuales y evaluar los cumplimientos de los requisitos reglamentarios (*Eaton, 2017*).

SÓLIDOS TOTALES

Es la materia que se obtiene como residuo después de someter al agua un proceso de evaporación a una temperatura entre 103 y 105 °C. Están conformado por sólidos filtrables y sólidos no filtrables (sólidos en suspensión) haciendo pasar un volumen conocido de líquido por un filtro (*Cruz Cortés, E. (2017)*). En el agua corriente, los sólidos disueltos consisten en calcio, cloruros, nitrato, fósforo, hierro, azufre y otras partículas de iones que pasarán a través de un filtro con poros de aproximadamente 2 micrones (0.002 cm) de tamaño. Los sólidos en suspensión incluyen partículas de limo y arcilla, plancton, algas, desechos orgánicos finos y otras partículas. Estas son partículas que no pasarán por un filtro de 2 micrones.

IMPORTANCIA DE LA DETERMINACIÓN DE LOS SÓLIDOS TOTALES

Una alta concentración de sólidos totales hará que el agua potable sea desagradable y podría tener un efecto adverso en las personas que no están acostumbradas a beber dicha agua. Los niveles de sólidos totales demasiado altos o demasiado bajos también pueden reducir la eficiencia de las plantas de tratamiento de aguas residuales, así como la operación de procesos industriales que utilizan agua cruda.

Los sólidos totales también afectan la claridad del agua. Los sólidos más altos disminuyen el paso de la luz a través del agua, lo que ralentiza la fotosíntesis de las plantas acuáticas. El agua se calentará más rápidamente y mantendrá más calor; esto, a su vez, podría afectar negativamente a la vida acuática que se ha adaptado a un régimen de temperaturas más bajas.

Las fuentes de sólidos totales incluyen descargas industriales, aguas residuales, fertilizantes, escorrentías de carreteras y erosión del suelo. Los sólidos totales se miden en miligramos por litro (mg / L) (*US EPA, s. f., p. 8*).

INTERFERENCIAS

Dentro de las interferencias se encuentra la temperatura a la cual el residuo se seca, tiene un efecto importante sobre los resultados, ya que pueden ocurrir pérdidas en el peso de la materia orgánica presente durante la etapa de secado y/o desprendimiento de gases por descomposición química y/o por la oxidación del residuo, así como por la oclusión del agua (*APHA, 2012*).

Se eliminan de la muestra las partículas gruesas flotantes o los aglomerados sumergidos de materiales no homogéneos si se decide que su inclusión no es deseable en el resultado final.

En caso de residuo excesivo, se debe disminuir el volumen de la muestra para que proporcione un residuo no mayor de 200 mg dado que la misma puede formar una capa conteniendo agua no permitiendo su liberación (*Menéndez, 2017*).

MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS TOTALES

En función de la cantidad de sólidos probables, se toma una cantidad de muestra que contenga como mínimo 25 mg de sólidos totales, generalmente, 100 ml de muestra es un volumen adecuado.

- ✓ La muestra se transfiere a la cápsula que previamente ha sido puesta a peso constante a 103 – 105 °C durante una hora.
- ✓ Se procede a una pre-evaporar toda la muestra en la estufa a 100 °C.
- ✓ La muestra pre-evaporada se lleva a un Baño de María a 100 °C hasta sequedad.
- ✓ La cápsula se lleva a lleva al horno a 103 – 105 °C durante una hora.

- ✓ Al transcurrir la hora, se deja enfriar la cápsula en un desecador hasta que esta tenga una temperatura ambiente y se pesa.

NOTA: Con el objeto de abatir el tiempo de la prueba, se recomienda una pre-evaporación, reduciendo a la muestra a un volumen mínimo tal que se eviten proyecciones o pérdidas de la misma. Para tal fin se utiliza una estufa.

PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

La validación es un procedimiento aplicado a los métodos de ensayo que sirve para determinar la eficiencia de los análisis dentro del laboratorio. Además, mide las capacidades tanto de la institución, así como de sus analistas para la obtención de resultados confiables (*Eurachem, 2016*).

La validación establece bajo qué circunstancias debe realizarse un análisis asegurando que los datos obtenidos cumplen con un criterio de calidad, ofreciendo seguridad y respaldo. Este procedimiento es de aplicación a los métodos no normalizados puestos a punto por primera vez en el laboratorio y a los métodos normalizados a los que se haya incorporado alguna modificación o mejora significativa, que pueda afectar su validación.

Los dos objetivos primordiales de una validación son establecer un método y confirmar su desempeño por medio de tratamientos estadísticos y apreciaciones cualitativas por parte del laboratorio en general. La validación proporciona garantía de confiabilidad en las mediciones minimizando el número de fallos y a su vez un ahorro de costos (*Magaly Quishpe, 2017*).

Entre los parámetros estadísticos que se evaluaron durante el desarrollo de esta validación con el fin de garantizar la calidad analítica del método se encuentran:

LÍMITE DE DETECCIÓN (LD)

Es el menor contenido que puede medirse con una certeza estadística razonable.

La menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba (*Vargas, 2016*). Los valores por encima del LD pueden ser atribuidos a la presencia del analito y los valores por debajo del LD son indicativos de la ausencia de analito en cantidades detectables (*IDEAM, 2006*).

LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO (LDM)

Corresponde a la concentración mínima de un compuesto que puede ser detectada en una matriz real, la cual es tratada siguiendo todas las etapas del método completo, incluyendo separaciones y pretratamientos. Esta mínima concentración produce una señal detectable con una fiabilidad definida, estadísticamente diferente a la señal producto del blanco obtenido en las mismas condiciones (*Richter, 2017*). Para siete réplicas de la muestra, la media debe ser $3,14 * S$ veces superior al blanco, donde S es la desviación estándar de siete muestras (*IDEAM, 2006*).

Para hallar el límite de detección del método se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$LDM = \bar{X} + t * S \quad (1)$$

Dónde:

\bar{X} : Promedio experimental

S : desviación estándar

t : Distribución de *t-student* para un nivel de confianza del 95% con $n-1$ grados de libertad

PRECISIÓN

Es una medida de cuán cerca están los resultados entre sí. Por lo general, se expresa mediante parámetros estadísticos que describen la propagación de los resultados, típicamente la desviación estándar (o desviación estándar relativa), calculada a partir de los resultados obtenidos mediante la realización de mediciones repetidas en un material adecuado en condiciones específicas (*Eurachem, 2016*).

$$\%CV = \frac{S}{\bar{X}} * 100 \quad (2)$$

Dónde:

S : desviación estándar

\bar{X} : Media aritmética de los resultados

EXACTITUD

Hace referencia a la proximidad entre una medición y un valor real, por ende, se debe contar con un patrón o un valor de referencia para hablar de exactitud. Se expresa en porcentaje (%) (Fandiño, 2020).

REPETIBILIDAD

Se puede entender como la variación de las mediciones obtenidas con un instrumento de medición, cuando es utilizado varias veces por un operador, al mismo tiempo que mide las mismas características en una misma parte (Muñoz, 2020).

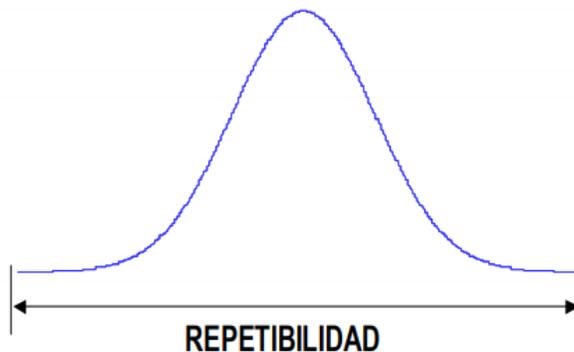


Figura 1: Representación gráfica del concepto de repetibilidad

REPRODUCIBILIDAD

Es la variación, entre promedios de las mediciones hechas por diferentes operadores que utilizan un mismo instrumento de medición cuando miden las mismas características en una misma parte (Muñoz, 2020). Normalmente se expresa en porcentaje.

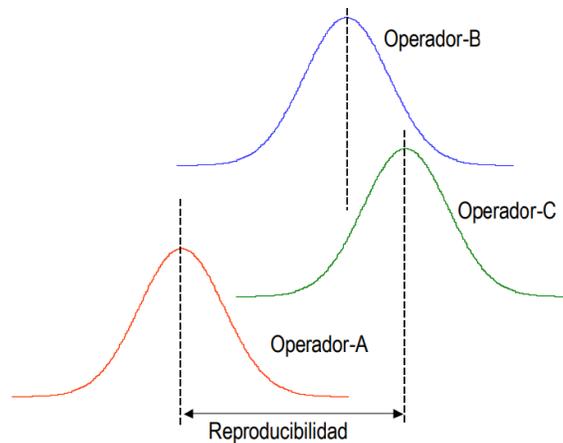


Figura 2: Representación gráfica del concepto de reproducibilidad

Porcentaje de error:

$$\%E = \frac{\text{valor teórico} - \text{valor experimental}}{\text{valor teórico}} \times 100 \quad (3)$$

PRECISIÓN INTERMEDIA

Para algunos casos particulares es más útil una medida intermedia de la precisión, por ejemplo, la precisión medida entre diferentes analistas, en períodos de tiempo prolongados dentro de un solo laboratorio. Esto algunas veces se conoce como “precisión intermedia”, pero las condiciones exactas deberán ser especificadas.

La precisión se evalúa con la desviación estándar (S) y con el coeficiente de variación (CV)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} * 100 \quad (4)$$

Dónde n : número de medidas, \bar{X} = Valor promedio de las medidas, X_i = valor de la i -ésima medida.

Uno de los factores que más puede influir en la repetibilidad del método es la concentración del analito. Ya que la desviación estándar de las respuestas aumenta al disminuir la concentración del analito. Cuando se trabaja a nivel de trazas, se aceptan valores de coeficientes de variación más altos (Miller & IDEAM, 2002).

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Es la mínima cantidad de analito en una muestra que se puede determinar con precisión y exactitud aceptables en las condiciones experimentales indicadas (*Jiang, C., & Stepannie, E. (2020)*).

$$LCM = C_s + K_q \times s \quad (5)$$

Dónde:

C_s : Concentración del analito correspondiente a la desviación estándar

K_q : Factor K_q , el valor por defecto es 10 según IUPAC

S : Desviación estándar

INCERTIDUMBRE DE MEDIDA

Para que un resultado analítico sea apto para su uso, debe ser lo suficientemente fiable, de modo que cualquier decisión basada en él, pueda ser tomada con confianza. Se debe validar el desempeño de un método y estimar la incertidumbre del resultado, para un determinado nivel de confianza, la incertidumbre debe ser evaluada y citada de manera que sea ampliamente reconocida, consistente y fácil de interpretar. Es importante mencionar que la gran mayoría de la información requerida para estimar la incertidumbre se obtiene durante la validación del método (*Eurachem, 2016*).

INCERTIDUMBRE

Es un parámetro vinculado al resultado de la medición y que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente se pueden agregar a la magnitud de la medición (*Nacional Accreditation Board, 2012*). La incertidumbre es un intervalo asociado con un resultado de medida que expresa el intervalo de valores que razonablemente pueden atribuirse a la cantidad que se está midiendo. Una estimación de la incertidumbre debe tener en cuenta todos los efectos reconocidos que operan en el resultado (*Eurachem, 2016*). En la estimación de la incertidumbre global de un método puede ser necesario tratar por separado cada fuente de incertidumbre para obtener su contribución al total, denominada componente de incertidumbre o incertidumbre estándar cuando se expresa como una desviación estándar. Para la mayoría de los propósitos se utiliza la incertidumbre expandida, U , que es un intervalo en el cual se espera encontrar el valor del mensurando con un nivel de confianza dado (*Páez et al, 2017*).

El mesurando, es “la magnitud sujeta a medida”. Es decir, se refiere al analito o a la propiedad fisicoquímica que se va a determinar. Es importante mencionar que el mesurando debe ser interpretado adecuadamente para considerar todas las fuentes de incertidumbre (*Centro Español de Metrología, 2018*).

COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE

Al estimar la incertidumbre global, puede ser necesario tomar cada fuente de incertidumbre y tratarla de forma separada para obtener la contribución de esa fuente. Cada una de las contribuciones separadas a la incertidumbre es un componente de la incertidumbre. Cuando se expresa como desviación estándar, un componente de la incertidumbre se conoce como incertidumbre estándar. Si hay una correlación entre algunos de los componentes entonces esto tiene que tenerse en cuenta mediante la determinación de la covarianza. Sin embargo, a menudo es posible evaluar el efecto combinado de diversos componentes. Esto puede reducir el esfuerzo global y, cuando los componentes cuyas contribuciones se evalúan conjuntamente están correlacionados, puede entonces que no sea necesario considerar la correlación (*EURACHEM, 2019*).

Para un resultado de medida y , la incertidumbre total, expresada como incertidumbre estándar combinada y anotada como $U_{C(y)}$, es una desviación estándar estimada igual a la raíz cuadrada positiva de la varianza total obtenida por combinación de todos los componentes de la incertidumbre, sin importar cómo sea evaluada, utilizando la ley de propagación de la incertidumbre. Para la mayor parte de los propósitos en química analítica, se debería utilizar la incertidumbre expandida U . La incertidumbre expandida proporciona un intervalo en el que se cree que está el valor del mensurando con un mayor nivel de confianza. La U se obtiene multiplicando $U_{C(y)}$, la incertidumbre estándar combinada, por un factor de cobertura k . La elección del factor k se basa en el nivel de confianza que se desea. Para un nivel aproximado de confianza del 95%, k es habitualmente 2 (*Eurolab España, 2016*).

TIPOS DE INCERTIDUMBRE

- ❖ **Tipo A:** componentes que pueden ser evaluados a partir de distribuciones estadísticas de series de resultados que pueden caracterizarse por desviaciones estándar.
- ❖ **Tipo B:** pueden caracterizarse también por desviaciones estándar, pero se evalúan a partir de distribuciones de probabilidad supuestas, basadas en la experiencia o en otro tipo de información (*Pérez, 2012*).

INCERTIDUMBRE COMBINADA (A, B)

Se plantea cuando la magnitud a medir depende de otra o varias magnitudes (medidas indirectas), por lo que la incertidumbre de la variable a medir depende de la de otros parámetros ya que medido de forma directa o indirecta. Para que sea aplicable la teoría que va a exponerse, es necesario que todas las medidas se realicen con las mismas condiciones, por lo que debe utilizarse el mismo instrumento y escala para medir una magnitud dentro de todo el proceso experimental, igualmente en lo posible mantener las condiciones ambientales estables, así como cualquier otro factor que pueda afectar la medición.

La incertidumbre de una medición cuando el resultado se obtiene a partir de la raíz cuadrada positiva de las contribuciones de tipo A y de tipo B.

$$U_{combinada} = \sqrt{\text{Contribuciones del tipo A} + \text{contribuciones del tipo B}} \quad (6)$$

INCERTIDUMBRE EXPANDIDA (U)

Proporciona un intervalo en el cual el valor de la medida es determinado con un alto nivel de confianza. (U) es obtenida por el producto de la incertidumbre estándar combinada con un factor de cobertura K. El valor del factor k está basado en el nivel de confianza requerido. Para un nivel de confianza aproximadamente del 95%, k es 2.

El factor de cobertura k, depende del nivel de confianza requerido para la mayoría de los propósitos se recomienda k igual 2. Sin embargo, este valor puede ser insuficiente cuando la incertidumbre combinada está basada en observaciones estadísticas con pocos grados de libertad. La escogencia de este factor depende del número de grados de libertad efectivos.

La incertidumbre combinada está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{U_o}{C_i} = \sqrt{\left[\frac{U_a}{a}\right]^2 + \left[\frac{U_b}{b}\right]^2 + \left[\frac{U_c}{c}\right]^2 + \dots + \left[\frac{U_n}{n}\right]^2} \quad (7)$$

$$U_C = U * C \quad (8)$$

Donde:

$U_a, U_b, U_c \dots U_n$, corresponden a la incertidumbre o tolerancia de cada una de las fuentes involucradas en el cálculo de la incertidumbre a, b, c...n corresponden a las magnitudes de dichas

fuentes de incertidumbre y C_i corresponde a la concentración para la cual se está determinando la incertidumbre. La incertidumbre expandida está dada por:

$$U = K * UC \quad (9)$$

Donde:

K es el factor de cobertura y U_c es la incertidumbre combinada.

IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE

Una vez determinado el mensurando, el principio, el método y el procedimiento de medición, se identifican las posibles fuentes de incertidumbre. Éstas provienen de los diversos factores involucrados en la medición, por ejemplo:

- Los resultados de la calibración del instrumento.
- La incertidumbre del patrón o del material de referencia.
- La repetibilidad de las lecturas.
- La reproducibilidad de las mediciones por cambio de observadores, instrumentos u otros elementos.
- Características del propio instrumento, como resolución, histéresis, deriva, etc.
- La definición del propio mensurando.
- El modelo particular de la medición.
- Variaciones en las magnitudes de influencia.

No es recomendable desechar alguna de las fuentes de incertidumbre por la suposición de que es poco significativa sin una cuantificación previa de su contribución, comparada con las demás, apoyadas en mediciones. Es preferible la inclusión de un exceso de fuentes que ignorar algunas entre las cuales pudiera detectarse alguna importante, No obstante, siempre estarán presentes efectos que la experiencia, conocimientos y actitud crítica del metrologo permitirán calificar como irrelevantes después de las debidas consideraciones (*Barinas, 2016*).

CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE

Para convertir cada componente de la incertidumbre a su respectiva incertidumbre estándar, $U(x)$, se emplean los siguientes criterios para seleccionar el tipo de función de distribución que presenta el componente en cuestión:

Tabla 1: Funciones de Distribución para cálculo de Incertidumbre (Lesmes, 2001):

Distribución	Significado	Se utiliza cuando:	Incertidumbre
Rectangular	Cada valor en el intervalo tiene la misma probabilidad de suceder	Un certificado u otra especificación establece límites ($\pm a$) sin especificar un nivel de confianza, o cuando se hace un estimado en la forma de un intervalo ($\pm a$) sin conocimiento del tipo de distribución.	$U(x) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (10)$
Triangular	La probabilidad de ocurrencia es mayor para valores en el centro del intervalo y menor hacia los límites	Los valores cercanos a x son más frecuentes que los cercanos a los límites ($\pm a$), o cuando se hace una estimación en la forma de un intervalo ($\pm a$) descrito por una distribución simétrica.	$U(x) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (11)$
	Los datos varían aleatoriamente con distribución normal de probabilidad	Se obtiene un estimado por observaciones repetidas. Se reporta una incertidumbre como	$U(x) = S \quad (12)$ $U(x) = S * U_x = x \left(\frac{S}{\bar{x}} \right) \quad (13)$

Normal		desviación estándar relativa o coeficiente de variación, sin que se especifique la distribución.	$U(x) = x * \frac{CV}{100}$ (14)
--------	--	---	----------------------------------

METODOLOGÍA

ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO

La metodología que se utilizó para el análisis de Sólidos Totales es la 2540-B establecido en el *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater 23rd Edition*.

EQUIPOS,

- Baño de vapor, para evaporación controlada de la muestra.
- Horno de secado, para trabajar a $103 \pm 2^\circ\text{C}$.
- Balanza analítica, capaz de pesar hasta 0,1 mg.
- Agitador magnético, para homogenizar la muestra.

MATERIALES

- Capsulas de evaporación: platos de aproximadamente 90 mm de diámetro y 100 mL de capacidad hechos de porcelana
- Probeta graduada 100 mL, clase A, de vidrio.
- Probeta graduada 50 mL, clase A, de vidrio.
- Probeta graduada 25 mL, clase A, de vidrio.
- Bandeja, para transportar las capsulas de evaporación.
- Pinzas, para manipular las capsulas de evaporación.
- Balón aforado de 1000 mL, clase A, de vidrio.
- Balón aforado de 500 mL, clase A, de vidrio.

- Desecador, que incluye un desecante cuyo color cambia en respuesta a la concentración de humedad.

REACTIVOS

- Celite 545, reactivo no soluble, Merck grado reactivo.
- Cloruro de sodio, NaCl (99% de pureza) Merck grado reactivo.
- Agua destilada

PREPARACIÓN DE REACTIVOS

Solución estándar 50 mg/L. Disolver 0,0125g de Celite 545 + 0,0125g de NaCl en agua destilada y diluir a 500 mL en un balón volumétrico clase A.

Solución estándar de 100 mg/L. Disolver 0,025g de Celite 545 + 0,025g de NaCl en agua destilada y diluir a 500 mL en un balón volumétrico clase A.

Solución estándar de 5000 mg/L. Disolver 2,5g de Celite 545 + 2,5g de NaCl en agua destilada y diluir a 1000 mL en un balón volumétrico clase A.

Solución estándar de 10000 mg/L. Disolver 2,5g de Celite 545 + 2,5g de NaCl en agua destilada y diluir a 500 mL en un balón volumétrico clase A.

PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

Preparación de las cápsulas de evaporación

Seque las capsulas de porcelana con calor a 103-105°C durante >1h. Enfriarlas a temperatura ambiente en el desecador y pesar. Almacene las capsulas de porcelana en el desecador hasta su utilización.

Selección del tamaño de la muestra

Elija el volumen de la muestra para obtener entre 2,5 y 200 mg de residuo seco. Si es necesario, se pueden agregar porciones de muestra sucesivas a la misma capsula después de la evaporación. Identifique cualquier muestra que produzca un residuo <2.5 mg o >200 mg.

Tabla 2: Selección del tamaño de muestra

[ST], mg/L	Celite 545 (g)	NaCl (g)	Aforar a, mL	Alícuota, mL	Residuo, mg
50	0,0125	0,0125	500	500	25
100	0,05	0,05	1000	100	10
5 000	2,5	2,5	1000	35	175
10 000	2,5	2,5	500	15	150

ANÁLISIS DE LA MUESTRA

Se mezcla la muestra y se transfiere cuantitativamente con una pipeta o una probeta graduada a una capsula previamente pesada. Se procede evaporar las muestras a sequedad en un baño de vapor. Hay que asegurarse de que la temperatura de evaporación sea $\geq 2^{\circ}\text{C}$ por debajo de la ebullición para evitar salpicaduras. Luego, se pasa la muestra seca evaporada durante $\geq 1\text{h}$ en un horno a $103\text{--}105^{\circ}\text{C}$. Posteriormente se deja enfriar la capsula en un desecador a temperatura ambiente y se pesa. Por último, se repite el ciclo (secado $\geq 1\text{h}$, enfriamiento, desecación y pesaje) hasta que el cambio de peso sea $< 0,5\text{ mg}$.

EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

INTERVALO DE TRABAJO

El intervalo del trabajo experimental se estableció entre 50-10000 mg/L. Este intervalo se determinó en base al historial de las muestras del laboratorio.

LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO (LDM)

En la evaluación de este parámetro se analizaron 7 alícuotas del nivel de concentración de 50 mg ST/L, posteriormente se calculó el promedio de las réplicas y la desviación estándar y con los valores obtenidos se halló el LDM por medio de la ecuación (1).

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO (LCM)

El LCM se calcula con la concentración del analito correspondiente a la desviación estándar obtenida en el LD, posteriormente es multiplicada por un factor, k_q . El valor por defecto para k_q es 10 según IUPAC y la desviación estándar. Los datos se reemplazan en la ecuación (5).

PRECISIÓN

La precisión se estableció en términos de repetibilidad y reproducibilidad. Se midió en 3 niveles de concentración: 100 mg ST/L para el nivel bajo, 5000 mg ST/L para nivel medio y 10000 mg ST/L para nivel alto. Estos niveles se definen en base al historial de muestras del laboratorio de aguas de la Universidad de Córdoba.

REPETIBILIDAD

Se realizaron 7 réplicas de 3 niveles de concentración que cubren el intervalo lineal (100, 5000 y 10000 mg ST/L) a las cuales se le realizó el procedimiento analítico bajo las mismas condiciones durante 3 días y un analista.

REPRODUCIBILIDAD

Se realizaron 7 réplicas de 3 niveles de concentración que cubren el intervalo lineal (100, 5000 y 10000 mg ST/L) a las cuales se le realizó el procedimiento analítico bajo dos analistas diferentes en un mismo día de trabajo.

EXACTITUD

Se aplicó el método analítico completo de 7 réplicas a 3 niveles de concentración: 100 mg ST/L para el nivel bajo 5000 mg ST/L para nivel medio y 10000 mg ST/L para nivel alto. A estos se les calculó el porcentaje de error dado por la ecuación 3.

INCERTIDUMBRE

Se establecieron todas las fuentes de incertidumbre usadas en todo el proceso, de acuerdo al diagrama de causa – efecto.

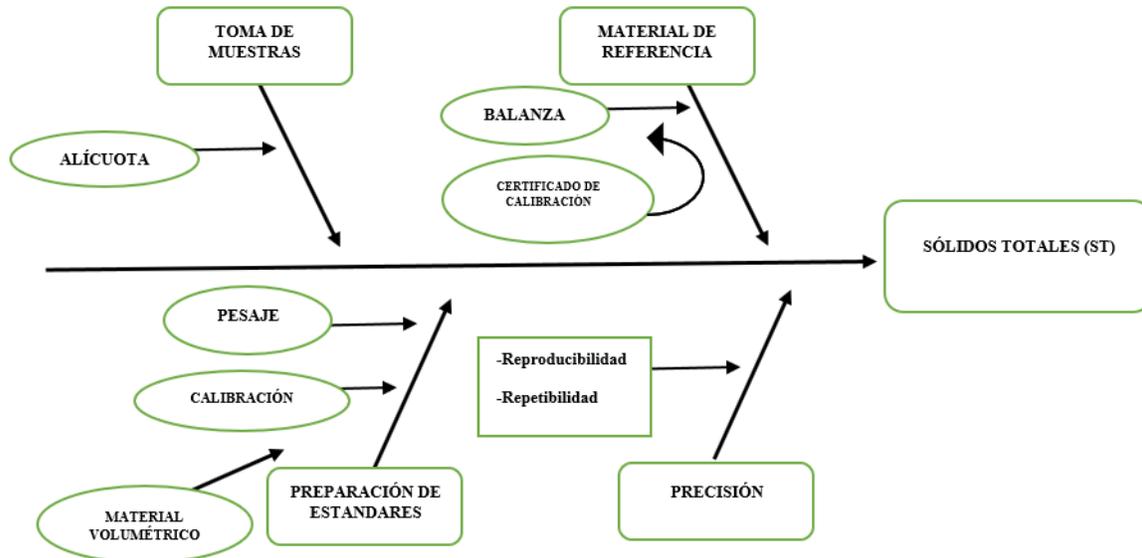


Figura 3: Diagrama causa-efecto para la determinación de ST

Cuantificación de las fuentes de incertidumbre

Se realizaron los cálculos de la incertidumbre del método de análisis de sólidos totales por gravimetría para los estándares de 50, 100, 5000 y 10000 mg/L preparados en el laboratorio.

Para la determinación de la incertidumbre del método de análisis de sólidos totales por gravimetría se tuvieron en cuenta las siguientes variables:

- Preparación estándares bajo, medio y alto
- Peso
- Alícuota
- Reproducibilidad
- Repetibilidad

Se utilizaron las ecuaciones 7, 8, 10 para calcular la incertidumbre de las mediciones que se asociaron a todas las fuentes señaladas. Se calculó el cuadrado de la incertidumbre obtenida,

posteriormente se halló la incertidumbre total combinada con la (Ecuación 8) y finalmente se obtuvo la incertidumbre final expandida, con un nivel de confianza aproximadamente del 95%, con un factor de cobertura $k=2$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

LÍMITE DE DETECCIÓN

Para la determinación del límite de detección se prepararon y analizaron 7 alícuotas de blanco fortificado a un nivel de concentración de 50 mg ST/L. Este Límite de detección aplica para aguas naturales y residuales.

Tabla 1: Límite de detección

PESO RESIDUO	CONCENTRACIÓN (ppm)
0,0250	49,9
0,0251	50,3
0,0230	46,1
0,0243	48,5
0,0235	47,0
0,0261	52,3
0,0236	47,2
Promedio	48,8
Desviación estándar	2,2
Valor mínimo	46,1
Valor máximo	52,3

➤ TEST DE RECHAZO DE GRUBBS

H_0 : No hay datos atípicos

H_a : hay datos atípicos.

Se evalúa si los valores extremos experimentales obtenidos son atípicos;

Se halló el test de grubbs para el valor máximo según la ecuación:

$$T_{M\acute{a}ximo} = \frac{X_0 - \bar{X}}{S} \quad (13)$$

Dónde:

X_0 : valor máximo

\bar{X} : Promedio experimental

S: desviación estándar

También se halló el test de grubbs para el valor mínimo según la ecuación:

$$T_{M\acute{i}nimo} = \frac{\bar{X} - X_0}{S} \quad (14)$$

Dónde:

X_0 : valor máximo

\bar{X} : Promedio experimental

S: desviación estándar

Obteniéndose los valores mostrados en la tabla:

Tabla 2: Contraste de grubbs para límite detección:

	T (calculado valor mínimo)	T (calculado valor máximo)	T (tabla n:7. $\alpha=0,05$)
Contrastes de Grubbs	1,21	1,61	1.94

Se encontró que no existen datos anómalos, debido a que $T_{calculado} < T_{tablas}$, por consiguiente, se acepta la hipótesis nula, H_0 : *No hay datos atípicos en la muestra.*

✓ CÁLCULO DEL LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO

ENSAYOS							X	S	LDM mg ST/L
49,9	50,3	46,1	48,5	47,0	52,3	47,2	48,8	2,2	55,6

Después de realizar el respectivo proceso a las muestras y obtener los resultados se calculó el promedio \bar{X} correspondiente a 48,8; la desviación estándar s correspondiente a 2,2; y se reemplazó en la siguiente ecuación:

$$LDM = \bar{X} + t * S$$

Hallándose el valor de 55,6 mg ST/L como límite de detección del método.

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Para la determinación del límite de cuantificación se calculó el promedio \bar{X} correspondiente a 48,8; la desviación estándar s correspondiente a 2,2; y se reemplazó en la siguiente ecuación:

$$LCM = \bar{X} + K_q \times S$$

Hallándose el valor de 70,8 mg ST/L como límite de cuantificación.

PRECISIÓN

REPETIBILIDAD

Los resultados obtenidos en la validación fueron comparados con los criterios de calidad establecidos en el guía internacional de la AOAC INTERNATIONAL 2016.

ANALISTA 1 Y 2						
	STD-50	STD-100	STD-5000	STD-10000	MUESTRA NATURAL	MUESTRA RESIDUAL
Promedio	48,8	104,7	4854,2	9493,1	282,8	4320,4
Desv	2,19	3,46	165,39	168,56	10,75	79,35
Mínimo	46,1	97,5	4522,9	9180,0	266,0	4182,5
Máximo	52,3	110,0	5275,7	9763,3	300,0	4447,5
T - Min	1,21	2,09	2,00	1,86	1,56	1,74
T - Max	1,61	1,52	2,55	1,60	1,60	1,60
T para rechazo	1,94	2,71	2,71	2,71	2,58	2,58

N° Datos	7	28	28	28	21	21
N° Datos OK	7	28	28	28	21	21

Se hizo el test de rechazo de Grubbs para descartar datos anómalos, tal como muestran los valores de la tabla anterior, obteniéndose que todos los $T_{\text{Calculado}} < T_{\text{TABLAS}}$, por tanto, no hay datos atípicos en los resultados de los estándares, y se procedió a hallar los coeficientes de variación por cada estándar.

Se avaluó a tres niveles de concentración por 7 veces por un solo día, por el mismo analista.

Tabla 5: Repetibilidad:

REPETIBILIDAD DIA 1	STD-50	STD-100	STD-5000	STD-10000	MUESTRA NATURAL	MUESTRA RESIDUAL
Promedio	48,8	105,4	4958,6	9346,7	293,1	4371,8
Desviación estándar	2,19	3,88	169,38	203,04	4,10	65,46
%CV	4,50	3,68	3,42	2,17	1,40	1,50
REPETIBILIDAD DIA 2		STD-100	STD-2000	STD-10000	MUESTRA NATURAL	MUESTRA RESIDUAL
Promedio		106,8	4809,2	9541,4	283,4	4242,1
Desviación estándar		3,40	75,64	173,55	9,36	43,79
%CV		3,19	1,57	1,82	3,30	1,03
REPETIBILIDAD DIA 3		STD-100	STD-2000	STD-10000	MUESTRA NATURAL	MUESTRA RESIDUAL
Promedio		101,9	4921,6	9552,9	271,9	4347,1
Desviación estándar		2,39	149,14	136,21	4,02	61,06
%CV		2,35	3,03	1,43	1,48	1,40

Estándar (mg/L)	%CV obtenido experimentalmente	%CV sugerido por la AOAC
50	4,50	8-16
100	2,35	4
5000	3,03	2-4

10000	1,43	2
-------	------	---

Se definió este parámetro en términos de porcentaje de coeficiente de variación (%CV) para los tres niveles de concentración Bajo – 100 mg/L: 2,35% CV; Medio – 5000 mg/L: 3,03% CV; Alto – 10000 mg/L: 1,3%. Según la tabla, se observa que los coeficientes de variación están por debajo de los límites establecidos por la AOAC. Para un nivel de concentración próximo a 100 ppm se acepta como coeficiente de variación 4%, por tanto, el nivel bajo cumple; para la concentración de 5000 ppm se acepta como límite el valor 2% según la AOAC, de tal modo que también se acepta el coeficiente de variación del nivel medio de 4% y para el nivel alto con porcentaje de coeficiente de variación de 1,3% es menor al 2% para el nivel de 10000 ppm valor establecido por la AOAC.

REPRODUCIBILIDAD

Se evaluaron los tres niveles de concentración para los diferentes días obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 6: Reproducibilidad:

Estándar (mg/L)	%CV obtenido experimentalmente	%CV sugerido por la AOAC
100	3,30	8
5000	3,41	4-8
10000	1,78	4

REPRODUCIBILIDAD ENTRE DIAS	STD-100	STD-5000	STD-10000	MUESTRA NATURAL	MUESTRA RESIDUAL
Promedio	104,7	4896,5	9480,3	282,8	4320,4
Desviación estándar	3,77	145,72	190,71	10,75	79,35
%CV	3,60	2,98	2,01	3,80	1,84

REPRODUCIBILIDAD ENTRE ANALISTAS	STD-100	STD-5000	STD-10000
Promedio	104,7	4854,2	9493,1
Desviación estándar	3,46	165,39	168,56
%CV	3,30	3,41	1,78

La reproducibilidad definida como coeficiente de variación (%CV), evaluada a tres niveles de concentración baja, media y alta con 3,30%, 3,41% y 1,78% respectivamente, cumple con las especificaciones establecidas por la AOAC.

Se hizo un test de *Cochran* para comprobar la homogeneidad de las varianzas el cual muestra que $G_{exp} > G_{tablas}$, lo que prueba que el factor de concentración afecta la variabilidad de los resultados. (Ver anexo D)

Tabla 7: Test de Cochran para reproducibilidad

Analito	G_{exp}	G_{tablas} ($\alpha=0.05$, $k=3$, $n=7$)
ST	0.92	0.677

Se aplicó el test de normalidad de Shapiro Wilks con la ayuda del programa Statgraphics, para los tres niveles de concentración, obteniéndose lo siguiente:

Pruebas de Normalidad para NIVEL BAJO (100 mg/L)

Tabla 8: Estadístico W de Shapiro-Wilk para nivel bajo

Prueba	Estadístico	Valor-P
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,950253	0,224565

Esta ventana muestra los resultados de diversas pruebas realizadas para determinar si el NIVEL BAJO (100 mg/L) puede modelarse adecuadamente con una distribución normal. La prueba de Shapiro-Wilk está basada en la comparación de los cuartiles de la distribución normal ajustada a los datos.

Debido a que el valor-P más pequeño de las pruebas realizadas es mayor o igual a 0,05, no se puede rechazar la idea de que NIVEL BAJO (100 mg/L) proviene de una distribución normal con 95% de confianza.

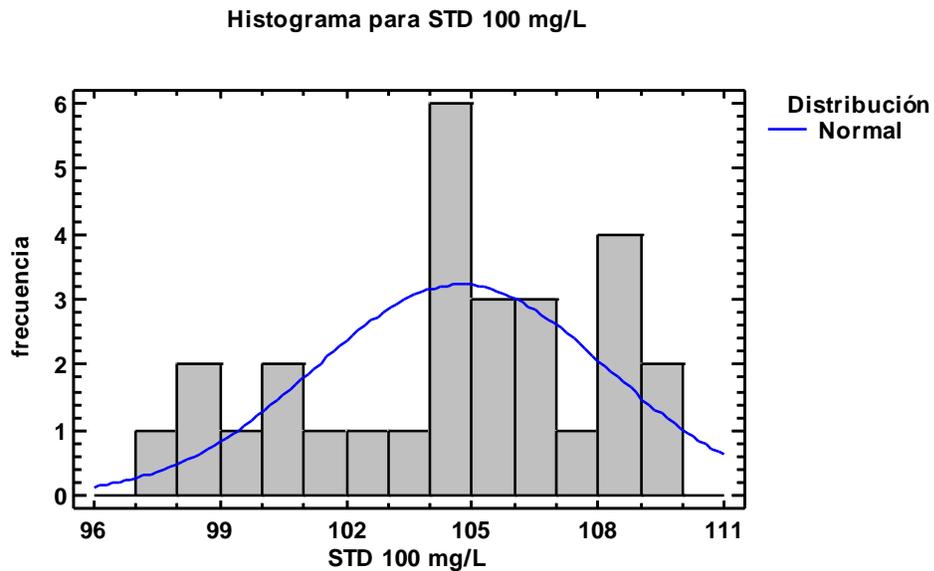


Figura 4: Histograma para nivel bajo

Pruebas de Normalidad para NIVEL MEDIO (5000 mg/L)

Tabla 9: Estadístico W de Shapiro-Wilk para nivel medio

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico</i>	<i>Valor-P</i>
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,948054	0,198297

Esta ventana muestra los resultados de diversas pruebas realizadas para determinar si NIVEL MEDIO (5000 mg/L) puede modelarse adecuadamente con una distribución normal. La prueba de Shapiro-Wilk está basada en la comparación de los cuartiles de la distribución normal ajustada a los datos.

Debido a que el valor-P más pequeño de las pruebas realizadas es mayor o igual a 0,05, no se puede rechazar la idea de que NIVEL MEDIO (5000 mg/L) proviene de una distribución normal con 95% de confianza.

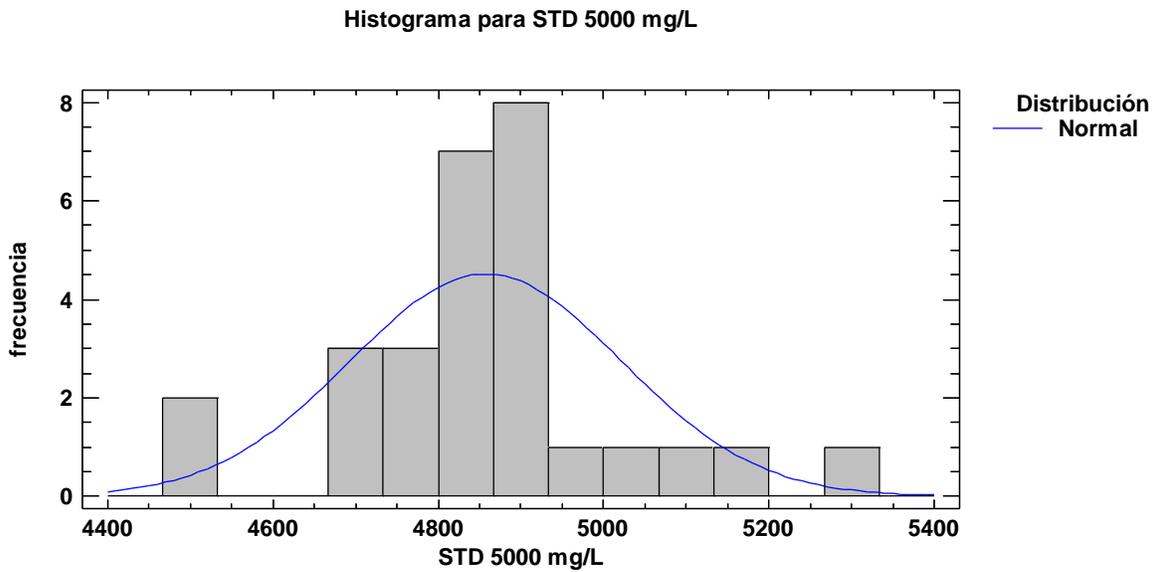


Figura 5: Histograma para nivel medio

Pruebas de Normalidad para NIVEL ALTO (10000 mg/L)

Tabla 10: Estadístico W de Shapiro-Wilk para nivel alto:

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico</i>	<i>Valor-P</i>
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,9718	0,656502

Esta ventana muestra los resultados de diversas pruebas realizadas para determinar si NIVEL ALTO (10000 mg/L) puede modelarse adecuadamente con una distribución normal. La prueba de Shapiro-Wilk está basada en la comparación de los cuartiles de la distribución normal ajustada a los datos. Debido a que el valor-P más pequeño de las pruebas realizadas es mayor o igual a 0,05, no se puede rechazar la idea de que NIVEL ALTO (10000 mg/L) proviene de una distribución normal con 95% de confianza.

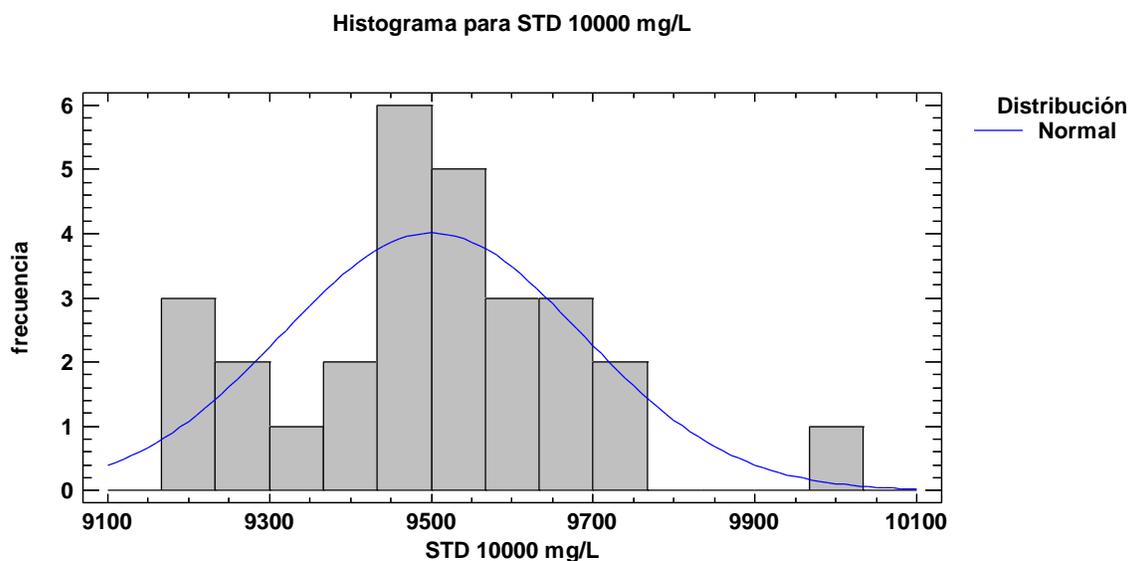


Figura 6: Histograma para nivel alto

EXACTITUD

PORCENTAJE DE ERROR

Los estándares utilizados para evaluar la exactitud para rango bajo corresponden a 100 mg ST/L, rango medio 5000 mg ST/L y rango alto 10000 mg ST/L. El porcentaje de error se calculó usando la ecuación 3.

Tabla 11: Porcentaje de error

EXACTITUD	% ERROR			
	LDM	ST-100	ST-5000	ST-10000
Promedio	2,49	4,7	2,06	5,1

Los porcentajes de error se mantienen menores del 10% para los estándares bajos, medios y altos evaluados, lo que indica una buena exactitud. Estos porcentajes son aceptados, debido a que están por debajo del 10% aceptado por la AOAC.

Peso constante.

Se repitió el ciclo de secado, enfriado, desecado y pesado hasta obtener pesos constantes o cambio en el peso menor de 0,5 mg.

DÍA 1	Diferencia peso 1 y peso 2 (mg)				
	STD-100	STD-500	STD-10000	MUESTRA NATURAL	MUESTRA RESIDUAL
1	-0,3	-0,2	0,2	0,2	0,0
2	-0,4	0,2	0,5	0,2	0,3
3	-0,1	0,5	0,0	0,0	0,5
4	0,4	-0,1	-0,2	-0,2	-0,1
5	-0,3	-0,4	0	0,5	-0,2
6	0,1	0,5	-0,1	0,2	0,3
7	0,3	0,2	0,4	0,3	-0,1
Promedio	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1

DÍA 2	Diferencia peso 1 y peso 2 (mg)				
	STD-100	STD-500	STD-10000	MUESTRA NATURAL	MUESTRA RESIDUAL
1	0,0	-0,1	0,1	0,4	0,3
2	0,0	0,2	0,2	0,5	-0,1
3	0,5	-0,3	0,0	-0,2	0,3
4	0,2	-0,1	0,0	0,5	0,3
5	0,2	-0,2	0,0	0,3	0,1
6	-0,3	-0,3	0,0	0,0	0,3
7	0,3	-0,3	0,4	0,1	0,2
Promedio	0,1	-0,2	0,1	0,2	0,1

DÍA 3	Diferencia peso 1 y peso 2 (mg)				
	STD-100	STD-500	STD-10000	MUESTRA NATURAL	MUESTRA RESIDUAL
1	0,2	-0,4	0,0	0,5	0,1
2	-0,4	-0,1	0,5	0,4	0,2
3	-0,4	-0,3	-0,4	0	0

4	-0,5	-0,5	-0,4	-0,2	0,1
5	-0,2	0	0,3	0	0,3
6	0,2	0,1	0,4	0,1	0,1
7	-0,3	-0,2	-0,3	0,2	0,2
Promedio	-0,2	-0,2	0,0	0,2	0,1

INCERTIDUMBRE

Se realizaron los cálculos de la incertidumbre del método de análisis de sólidos disueltos totales por gravimetría para los estándares de 50, 100, 5000 y 10000 mg/L preparados en el laboratorio.

En la determinación de la incertidumbre de este método se tomaron en cuenta las siguientes variables:

- Preparación estándares bajo, medio y alto
- Peso
- Alícuota
- Reproducibilidad
- Repetibilidad

Con todas estas variables analizadas se obtuvo la incertidumbre para cada uno de los niveles de concentración que se trabajaron durante la validación en el laboratorio.

La expresión de los resultados queda de la siguiente manera:

Tabla 12: Incertidumbre

NIVEL DE CONCENTRACIÓN	INCERTIDUMBRE
LDM (50 mg/L)	±2,1
Rango bajo (100 mg/L)	±2,3
Rango medio (5000 mg/L)	±145,3
Rango alto (10000 mg/L)	±201,2

IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO

Se emplearon muestras de agua natural ((rio) bocatoma CINPIC - universidad de córdoba) y residual (registro vertimiento final- universidad de córdoba). Los resultados arrojados fueron los siguientes:

Tabla 13: Implementación del método

Muestra	Tipo de muestra	mg ST/L
Bocatoma CINPIC	Agua Natural	282,8
Registro vertimiento final- UNICOR	Agua residual	4320,4

CONCLUSIONES

- ✓ El rango de concentraciones que cumple con los criterios de validación, está comprendido de 50 a 10000 mg ST/L.
- ✓ Después de los ensayos realizados del método de análisis de Sólidos Totales 2540-B que se usó en esta validación, se estableció que es capaz de ofrecer resultados confiables con buena exactitud y precisión para la determinación de Sólidos Totales.
- ✓ Con el fin de presentar un plan de validación para la determinación de ST, se propuso un método que cumpliera con los parámetros aplicables en la validación de este método, siendo el límite de cuantificación, límite de detección, exactitud, precisión e incertidumbre, los adecuados para este propósito.
- ✓ Por lo tanto, se concluye que los parámetros de validación determinados cumplen con los requerimientos establecidos para la validación de este método. De tal manera que esta metodología puede ser útil a los laboratorios que quieran validar este método.

REFERENCIAS

- ✓ Boyd, C. E. (2020). *Water Quality: An Introduction*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-23335-8>
- ✓ Sahoo, A. (s. f.). *Assessment of Impact of Mining on Water Quality and it's Modelling*. 73.
- ✓ Spellman, Frank R. - *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations (3rd Edition)-Taylor & Francis (2014).pdf*. (s. f.).
- ✓ Eaton, E. W. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Ed 23. American Water Works Association
- ✓ Cruz Cortés, E. (2017). Evaluación de la temperatura, sólidos totales, nutrientes y tiempo de residencia en la degradación de aguas residuales originadas del despulpado de cartón reciclado con un tratamiento de biorremediación.
- ✓ *5.8 Total Solids | Monitoring & Assessment | US EPA*. (s. f.). Recuperado 29 de noviembre de 2019, de <https://archive.epa.gov/water/archive/web/html/vms58.html>
- ✓ APHA-AWWA-WEF (2012) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22th Edition. 5-42 y 5-44, métodos 5520 D & F.)
- ✓ Ambiental, D. L. (2017). *Manual de Procedimientos Analíticos para Muestras Ambientales*.
- ✓ Eurachem. (2016). *La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos. Una Guía de Laboratorio para Validación de Métodos y Temas Relacionados*. España: Eurolab.
- ✓ Magaly Lucía Quishpe. (2017). Validación del método para determinación de silicio asimilable en suelos mediante absorción atómica en la empresa agrocalidad. Universidad central del ecuador.
- ✓ Vargas Huanca, M. *Validación del método de ensayo de solidos totales suspendidos en matriz de agua residual y cruda en el laboratorio central de la Empresa Pública Social de Agua y Saneamiento (EPSAS) (Doctoral dissertation)*.

- ✓ IDEAM, I. de H. M. y E. A. (2006). Estandarización De Métodos Analíticos.
- ✓ Richter, P. (2017). Validación de métodos analíticos. *Presentación, Santiago de Chile*.
- ✓ Fandiño Palacios, M. A. Determinación de la exactitud y la precisión del método analítico para la separación y cuantificación de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), en crudos extra-pesados y medianos implementado por el laboratorio de texas OILTECH SAS.
- ✓ Muñoz Hernández, R. (2020). Repetibilidad y reproducibilidad.
- ✓ Miller, J.N. Y Miller, J.C., 2002. Estadística y quimiometría para química Analítica. 4ed. España: Prentice Hall. P. 259.
- ✓ Determinación de la estabilidad química de dapagliflozina por cromatografía líquida.
- ✓ National Accreditation Board. (2012). Guide to Method Validation for Quantitative Analysis in Chemical Testing Laboratories.
- ✓ (Páez. M, Betancur M, Muños N, Martínez B. (2017) Conceptos básicos para validación de metodologías analíticas. (P.28). SENA.)
- ✓ (Centro Español de Metrología. (2018). Glosario de términos. Retrieved March 3, 2018, from http://www.cem.es/cem/metrologia/glosario_de_terminos?page=6).
- ✓ EURACHEM, & CITAC. (2019). Establecimiento y Empleo de la Incertidumbre Objetivo en la Medición Química.
- ✓ Pérez, M. del M. (2012). Estimación de incertidumbres. Guía GUM. Revista Española de Metrología.
- ✓ Barinas, J. (2016). *ESTIMACIÓN Y EXPRESIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN MEDIDAS EXPERIMENTALES*. Bogotá.
- ✓ Lesmes, M; (2001) La incertidumbre en Mediciones Químicas. Subdirección de ensayos y Servicios Tecnológicos. INGEOMINAS. Bogotá.

9. ANEXOS

ANEXO A. INCERTIDUMBRE

Peso LDM 50 mg/L:

PESO LDM

	Reporte calibración balanza	U1	s balanza	U2	Uc 1	X1 (peso en gramos)	IER1	
Celite 545	9,30E-05	4,65E-05	0,0001	4,47E-05	6,45E-05	0,0125	5,16E-03	IER1
NaCl	9,30E-05	4,65E-05	0,0001	4,47E-05	6,45E-05	0,0125	5,16E-03	1,03E-02

Dilución LDM 50 mg/L:

DILUCION LDM

		Reporte balón	U3	X3(Vol. Balón)	U4	s del balón	U5	Uc 2	IER2	
Celite 545	50 mg/L	0,25	1,02E-01	500	3,03E-01	0,2681	0,1013	3,35E-01	6,71E-04	IER2
NaCl	50 mg/L	0,25	1,02E-01	500	3,03E-01	0,2681	0,1013	3,35E-01	6,71E-04	1,34E-03

Peso estándar Bajo 100 mg/L:

PESO ESTÁNDAR BAJO

	Reporte calibración balanza	U1	s balanza	U2	Uc 1	X1 (peso en gramos)	IER1	
Celite 545	9,31E-05	4,66E-05	0,0001	4,47E-05	6,46E-05	0,0504	1,28E-03	IER1
NaCl	9,31E-05	4,66E-05	0,0001	4,47E-05	6,46E-05	0,0504	1,28E-03	2,56E-03

Dilución del Estándar bajo 100 mg/L:

DILUCION ESTANDAR BAJO

		Reporte balón	U3	X3(Vol. Balón)	U4	s del balón	U5	Uc 2	IER2	
Celite 545	100 mg/L	0,4	1,63E-01	1000	6,06E-01	0,2686	0,1015	6,36E-01	6,36E-04	IER2
NaCl	100 mg/L	0,4	1,63E-01	1000	6,06E-01	0,2686	0,1015	6,36E-01	6,36E-04	1,27E-03

Peso estándar Medio 5000 mg/L:

PESO ESTÁNDAR MEDIO

	Reporte calibración balanza	U1	s balanza	U2	Uc 1	X1 (peso en gramos)	IER3	
Celite 545	9,95E-05	4,98E-05	0,0001	4,47E-05	6,69E-05	2,5004	2,68E-05	IER3
NaCl	9,95E-05	4,98E-05	0,0001	4,47E-05	6,69E-05	2,5001	2,68E-05	5,35E-05

Dilución del Estándar medio 5000 mg/L:

DILUCION ESTANDAR MEDIO

		Reporte balón	U3	X3(Vol. Balón)	U4	s del balón	U5	Uc 2	IER4	
Celite 545	5000 mg/L	0,4	1,63E-01	1000	6,06E-01	0,2686	0,1015	6,36E-01	6,36E-04	IER4
NaCl	5000 mg/L	0,4	1,63E-01	1000	6,06E-01	0,2686	0,1015	6,36E-01	6,36E-04	1,27E-03

Peso Estándar Alto 10000 mg/L:

PESO ESTÁNDAR ALTO

	Reporte calibración balanza	U1	s balanza	U2	Uc 1	X1 (peso en gramos)	IER5	
Celite 545	9,37E-04	4,68E-04	0,0001	4,47E-05	4,70E-04	2,5000	1,88E-04	IER5
NaCl	9,37E-04	4,68E-04	0,0001	4,47E-05	4,70E-04	2,5000	1,88E-04	3,76E-04

Dilución Estándar Alto 10000 mg/L:

DILUCION ESTANDAR ALTO

		Reporte balón	U3	X3(Vol. Balón)	U4	s del balón	U5	Uc 2	IER6	
Celite 545	10000 mg/L	0,25	1,02E-01	500	3,03E-01	0,2681	0,1013	3,35E-01	6,71E-04	IER6
NaCl	10000 mg/L	0,25	1,02E-01	500	3,03E-01	0,2681	0,1013	3,35E-01	6,71E-04	1,34E-03

ANEXO B. MEDICIÓN DE ALÍCUOTAS

Medición de Alícuotas:

Medición Alícuotas (probeta)									
	Conc	Vol.	Reporte probeta	U6	X5(Vol. probeta)	s probeta	U7	Uc 3	IER
Inc. alícuota LDM	50mg/L	500	0,5	0,2041	100	0,0747	0,0282	2,06E-01	4,12E-04
Inc. alícuota std bajo	100mg/L	100	0,5	0,2041	100	0,0747	0,0282	2,06E-01	2,06E-03
Inc. alícuota std medio	5000 mg/L	35	0,5	0,2041	100	0,1592	0,0602	2,13E-01	6,08E-03
Inc. alícuota std alto	10000 mg/L	15	0,25	0,1021	25	0,1123	0,0424	1,11E-01	7,37E-03
Inc. alícuota muestra natural	50	0,5	0,2041	100	0,2115	0,0799	2,19E-01	4,38E-03
Inc. alícuota muestra residual	50	0,5	0,2041	100	0,2115	0,0799	2,19E-01	4,38E-03

ANEXO C. PESO EN LA BALANZA

Peso en la Balanza:

Balanza							
	Reporte calibración balanza	U8	s balanza	U9	Uc 4	X1 (peso en gramos)	IER1
Inc. peso LDM	9,30E-05	4,65E-05	1,00E-04	4,47E-05	6,45E-05	0,0125	5,16E-03
Inc. peso std bajo	9,31E-05	4,66E-05	1,00E-04	4,47E-05	6,46E-05	0,0504	1,28E-03
Inc. peso std medio	9,95E-05	4,98E-05	1,00E-04	4,47E-05	6,69E-05	2,5003	2,68E-05
Inc. peso std alto	9,37E-04	4,68E-04	1,00E-04	4,47E-05	4,70E-04	2,5000	1,88E-04

ANEXO D. REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD

Tabla D1. Repetibilidad

	STD-50	STD-100	STD-5000	STD-10000	AGUA NATURAL	AGUA RESIDUAL
Promedio	48,76	101,9	4921,6	9552,9	271,9	4347,1
s	2,19	2,39	149,14	136,21	4,02	61,06
%CV	4,50	2,35	3,03	1,43	1,48	1,40
Ucomb	8,29E-01	9,04E-01	5,64E+01	5,15E+01	1,52E+00	2,31E+01
IER	1,70E-02	8,88E-03	1,15E-02	5,39E-03	5,59E-03	5,31E-03

Tabla D2. Reproducibilidad entre analistas

	STD-100	STD-5000	STD-10000
PROM	104,7	4854,2	9493,1
s	3,46	165,39	168,56
%CV	3,30	3,41	1,78
Ucomb	6,53E-01	3,13E+01	3,19E+01
IER	6,24E-03	6,44E-03	3,36E-03

ANEXO E. INCERTIDUMBRE COMBINADA TOTAL**Tabla E1. Incertidumbre combinada total – LDM**

<i>INCERTIDUMBRE COMBINADA TOTAL LDM</i>		
Rango Bajo	cuadrado	
1,03E-02	1,07E-04	IER Peso LDM
1,34E-03	1,80E-06	IER Dilución Estándar
4,12E-04	1,70E-07	IER Medición de alícuota LDM
5,16E-03	2,66E-05	IER Peso Balanza LDM
1,70E-02	2,89E-04	IER Repetib LDM
Sumatoria	4,24E-04	
Raíz	2,06E-02	
INCERTIDUMBRE FINAL EXP		50
2,06E+00		2,1
El valor es reportado como		50 +/- 2,1

Tabla E2. Incertidumbre combinada total – STD BAJO

<i>INCERTIDUMBRE COMBINADA TOTAL RANGO BAJO</i>		
Rango Bajo	cuadrado	
2,56E-03	6,56E-06	IER Peso Estándar Bajo
1,27E-03	1,62E-06	IER Dilución Estándar
2,06E-03	4,25E-06	IER Medición de alícuota patrón bajo
1,28E-03	1,64E-06	IER Peso Balanza patrón
6,24E-03	3,89E-05	IER Reprod entre analistas patrón bajo
8,88E-03	7,88E-05	IER Repetib patrón bajo

Sumatoria	1,32E-04	
Raíz	1,15E-02	
INCERTIDUMBRE FINAL EXP		100
2,30E+00		2,3
El valor es reportado como		100 +/- 2,3

Tabla E3. Incertidumbre combinada total – STD MEDIO

<i>INCERTIDUMBRE COMBINADA TOTAL RANGO MEDIO</i>		
Rango Medio	cuadrado	
5,35E-05	2,86E-09	IER Peso Estándar Medio
1,27E-03	1,62E-06	IER Dilución Estándar
6,08E-03	3,70E-05	IER Medición de alícuota patrón medio
2,68E-05	7,16E-10	IER Peso Balanza patrón
6,44E-03	4,15E-05	IER Reprod entre analistas patrón medio
1,15E-02	1,31E-04	IER Repetib patrón medio
Sumatoria	2,11E-04	
Raíz	1,45E-02	
INCERTIDUMBRE FINAL EXP		5000
1,45,E+02		145,3
El valor es reportado como		5000+/- 145,3

Tabla E4. Incertidumbre combinada total – STD ALTO

<i>INCERTIDUMBRE COMBINADA TOTAL RANGO ALTO</i>		
Rango Alto	cuadrado	
3,76E-04	1,42E-07	IER Peso Estándar alto
1,34E-03	1,80E-06	IER Dilución Estándar
7,37E-03	5,43E-05	IER Medición de alícuota patrón alto
1,88E-04	3,54E-08	IER Peso Balanza patrón
3,36E-03	1,13E-05	IER Reprod entre analistas patrón alto
5,39E-03	2,90E-05	IER Repetib patrón alto

Sumatoria	9,66E-05	
Raíz	9,83E-03	
INCERTIDUMBRE FINAL EXP		10000
1,97,E+02		196,6
El valor es reportado como		10000+/- 196,6

