

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO PARA LA
DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS DISUELTOS (SDT) EN AGUAS
NATURALES Y RESIDUALES, EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**

KAREN VANESSA PEÑATES ÁLVAREZ

Estudiante

Director:

EDINELDO LANS CEBALLOS

M.Sc Ciencias Químicas

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

2020

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO PARA LA
DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS DISUELTOS (SDT) EN AGUAS
NATURALES Y RESIDUALES, EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**



KAREN VANESSA PEÑATES ÁLVAREZ

Estudiante

TRABAJO DE GRADO

Requisito para optar al título de químico

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

2020

DEDICATORIA

*A mis padres Oscar Peñates (QEPD) & Marieth Álvarez, a mis hermanas Yeiny Sofía & Valeria,
a mi sobrina Emma. Esto también es de ustedes.*

Karen Vanessa.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por brindarme sabiduría y discernimiento durante mi carrera.

A la memoria de mi padre, por inculcarme valores, principios, amor por el estudio y guiarme siempre hacia el camino de la superación. Sé que estarías muy orgulloso de esto.

A mi madre, por su sacrificio y esfuerzo, por creer en mis capacidades y su apoyo constante. Gracias a ti he llegado hasta aquí y he logrado convertirme en lo que hoy soy.

A mis hermanas, por estar siempre presentes, por sus consejos y su amor incondicional.

A mi sobrina, por llegar a llenar mi vida de felicidad.

A mi familia y seres queridos por darme un impulso en los momentos difíciles.

A la universidad de Córdoba por haberme formado como un profesional integro.

A todos los miembros del departamento de química que contribuyeron en mi formación académica.

Al profesor Edineldo Lans Ceballos por haberme permitido realizar mi trabajo de grado en el laboratorio de aguas de la Universidad de Córdoba.

A Diana Pérez, Arnaldo Trujillo y Cristián Vega, por todo el apoyo en la realización de mi trabajo de grado y por compartir conmigo sus conocimientos.

A mis compañeros de laboratorio, por soportarme y alegrar mis días.

A mis Amigos Luis Atencia, Karen Hernández, Camilo Mendoza, Luis Flórez, José Berdella, Jhank Osorio, Carmen Seña, Senis Montiel, Jorge Manjarrez, Rosa Pastrana, Luz Mabel Marzola, Marlen Fuentes, Juan Morelo y todos aquellos con los que tuve la oportunidad de compartir a lo largo de mi carrera.

A todos aquellos que aportaron algo directa o indirectamente para que yo pudiera obtener este título.

ABREVIATURAS

SDT: Sólidos disueltos totales

SST: Sólidos suspendidos totales

AOAC: Asociación oficial de química analítica

NaCl: Cloruro de sodio

LD: Límite de detección

LDI: Límite de detección instrumental

LDM: Límite de detección del método

LC: Límite de cuantificación

%R: Porcentaje de recuperación

%E: Porcentaje de error

CV: Coeficiente de variación

\bar{x} : Promedio

S: Desviación estándar

S²: Varianza

mg: Miligramos

mm: Milímetro

mL: Mililitros

μm: Micrómetro

°C: Grado celsius

mg /L: Miligramo sobre litro

U_{exp}: Incertidumbre expandida

U_C: Incertidumbre combinada

μ_{est}: Incertidumbre estándar

LMP: Límite máximo permisible

OMS: Organización mundial de la salud

IDEAM: Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales

OD: Oxígeno disuelto

DBO₅: Demanda biológica de oxígeno

DQO: Demanda química de oxígeno

IUPAC: Unión internacional de química pura y aplicada

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	12
INTRODUCCIÓN	13
OBJETIVOS.....	15
OBJETIVO GENERAL.....	15
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
MARCO TEÓRICO	16
AGUA	16
COMPOSICIÓN DEL AGUA.....	16
PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL AGUA.....	17
DISOLVENTE	17
CONDUCTIVIDAD.....	17
TIPOS DE AGUAS	18
AGUA NATURAL.....	18
AGUA RESIDUAL.....	18
AGUA DE CONSUMO	18
CALIDAD DEL AGUA	18
CLASIFICACIÓN DE PARÁMETROS DE CALIDAD DEL AGUA.	19
SÓLIDOS.....	19
IMPORTANCIA.....	21
PRINCIPIO	22
INTERFERENCIAS	22
MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE SDT	23
VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO.....	23
LÍMITE DE DETECCIÓN.....	24
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN	24

PRECISIÓN.....	25
EXACTITUD	26
INCERTIDUMBRE	27
METODOLOGÍA	32
ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO.....	32
EQUIPOS.....	32
MATERIALES	32
REACTIVOS	33
PREPARACIÓN DE REACTIVOS	33
PROCEDIMIENTO.....	34
EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE VALIDACIÓN	35
INTERVALO DE TRABAJO	35
LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO (LDM)	35
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO (LCM)	35
PRECISIÓN.....	35
REPETIBILIDAD	35
REPRODUCIBILIDAD	35
EXACTITUD.....	35
INCERTIDUMBRE.....	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
LÍMITE DE DETECCIÓN	37
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.....	39
PRECISIÓN	40
REPETIBILIDAD	40
REPRODUCIBILIDAD	41
EXACTITUD.....	44

PORCENTAJE DE ERROR	44
INCERTIDUMBRE.....	45
IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO.....	46
CONCLUSIONES	47
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS.....	51

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 Estructura molecular del agua</i>	16
<i>Figura 2 Interrelación de las fracciones de un sólido</i>	20
<i>Figura 3 Clasificación de los sólidos de acuerdo al tamaño de sus partículas</i>	21
<i>Figura 4 Representación gráfica del concepto de repetibilidad</i>	25
<i>Figura 5 Representación gráfica del concepto de reproducibilidad</i>	26
<i>Figura 6 Diagrama causa-efecto para la determinación de SDT</i>	36
<i>Figura 7 Histograma para nivel bajo</i>	43
<i>Figura 8 Histograma para nivel medio</i>	43
<i>Figura 9 Histograma para nivel alto</i>	44

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de parámetros de calidad del agua:	19
Tabla 2: Funciones de Distribución para cálculo de Incertidumbre (Lesmes, 2001):.....	31
Tabla 3 Límite de detección	37
Tabla 4 Contraste de grubbs para límite detección:	38
Tabla 5 Límite de detección corregido:.....	38
Tabla 6 Contraste de grubbs corregida:.....	39
Tabla 7 Repetibilidad:	40
Tabla 8 Reproducibilidad:	41
Tabla 9 Test de Cochran para reproducibilidad:	42
Tabla 10 Estadístico W de Shapiro-Wilk para nivel bajo:	42
Tabla 11 Estadístico W de Shapiro-Wilk para nivel medio:	43
Tabla 12 Estadístico W de Shapiro-Wilk para nivel alto:	44
Tabla 13 Porcentaje de error:	44
Tabla 14 Incertidumbre:	45
Tabla 15 Implementación del método:	46

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1 Plan de validación para SDT	52
ANEXO 2 Datos de la validación SDT	53
ANEXO 3 Test de rechazo de datos.....	54
ANEXO 4 Peso en la balanza	55
ANEXO 5 Medición de alícuotas.....	55
ANEXO 6 Reproducibilidad entre analistas	55
ANEXO 7 Test de Cochran para reproducibilidad	56
ANEXO 8 Incertidumbre combinada total – LDM.....	58
ANEXO 9 Incertidumbre combinada total – std bajo	58
ANEXO 10 Incertidumbre combinada total – std medio.....	58
ANEXO 11 Incertidumbre combinada total – std alto	59

RESUMEN

Se validó una metodología para la determinación de sólidos disueltos totales en aguas naturales y residuales en el laboratorio de aguas de la universidad de Córdoba, siguiendo los procedimientos establecidos en el método 2540-C del libro *Standar Methods For The Examination Of Water And Wastewater 23rd Edition*. La metodología para el análisis de sólidos disueltos se desarrolló teniendo en cuenta un protocolo que incluye criterios de aceptación y rechazo, de acuerdo al cumplimiento de los requerimientos.

Con el fin de obtener las condiciones óptimas para la realización de este método en el laboratorio se utilizaron varios parámetros como criterio de confianza para evaluar el método analítico anteriormente mencionado tales como: límite de detección, límite de cuantificación, precisión, exactitud e incertidumbre.

Para la validación de sólidos disueltos totales se encontró un intervalo de trabajo entre 50 a 5000 mg/L, el límite de detección del método fue de 55,03 mg SDT/L, mientras que el límite de cuantificación fue de 58,54 mg SDT/L. La precisión del método evaluada como repetibilidad y expresada como coeficiente de variación fue (3,59%- 1,13%- 0,60%), a su vez también se evaluó como reproducibilidad y expresada como coeficiente de variación arrojando los valores de (4,52%- 1,77%- 1,05%).

La exactitud evaluada como porcentaje de error fue de 1,19% para el rango bajo, 0,21% para el rango medio y 0,55% para el rango alto. A su vez también se determinó la incertidumbre del método, la cual fue de $\pm 3,4$ para rango bajo, $\pm 14,2$ para rango medio y $\pm 78,2$ para rango alto.

INTRODUCCIÓN

Dadas las propiedades físico-químicas del agua, esta se comporta como un magnífico disolvente tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos, ya sean de naturaleza polar o apolar; de forma que podemos encontrarnos en su seno una gran cantidad de sustancias sólidas, líquidas y gaseosas diferentes que modifican sus propiedades. La calidad del agua es una de las condiciones ambientales más importantes en el monitoreo actual del país y el mundo; la calidad del agua depende tanto de factores naturales, como de la acción humana, y se determina comparando las características físicas y químicas de una muestra de agua, con unas directrices legales de calidad del agua o estándares técnicos (IDEAM, 2014).

Los Sólidos están establecidos como parámetros de control en varios ramos industriales y sus métodos de determinación son más rigurosos. Todos ellos se determinan gravimétricamente por lo que su resultado se expresa en masa de sólidos por volumen de agua. Los análisis de sólidos son importantes en el control de procesos de tratamiento biológico y físico de aguas, para evaluar el cumplimiento de las limitaciones que regulan su vertido, puesto que, estos pueden afectar negativamente a la calidad del agua o a su suministro de varias maneras (Batis, 2015).

Los sólidos disueltos o salinidad total, es una medida de la cantidad de materia disuelta en el agua, determinada por evaporación de un volumen de agua previamente filtrada. El origen de los sólidos disueltos puede ser múltiple, orgánico e inorgánico, tanto en aguas subterráneas como superficiales. Aunque para las aguas potables se indica un valor máximo de 5000ppm, el valor de los sólidos disueltos no es por si solo suficiente para determinar la calidad del agua. En los usos industriales la concentración elevada de solidos disueltos puede ser debido a las posibles interferencias en procesos de fabricación, o como causa de espuma de calderas. Los procesos de tratamiento son múltiples en función de la composición, incluyendo la precipitación, intercambio iónico, destilación, electrodiálisis y osmosis inversa (Lapeña, 1990).

Las aguas con abundantes sólidos disueltos comprenden las sales inorgánicas y pequeñas cantidades de materia orgánica que están disueltas en el agua, este tipo de aguas suelen ser de inferior potabilidad y pueden inducir una reacción fisiológica desfavorable en el consumidor ocasional, debido a que generalmente tienen un sabor desagradable. Personas no acostumbradas al agua con alto contenido de solidos disueltos pueden experimentar

irritación gastrointestinal al beberla, puede interferir con los equipos de tratamiento. Su remoción puede lograrse con destilación u ósmosis inversa

Esta validación busca proporcionar veracidad y seguridad en los análisis de sólidos disueltos realizados en el laboratorio de aguas de la universidad de Córdoba, con el fin de llevar resultados reales, basados en metodologías y procesos adecuados bajo la norma NTC ISO/IEC 17025: 2017.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Validar el método gravimétrico para la determinación de sólidos disueltos (SDT) en aguas naturales y residuales, en el laboratorio de aguas de la universidad de Córdoba

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer las condiciones óptimas para aplicar el método 2540-C del *Estándar Métodos* por medio de parámetros de validación tales como: límite de detección, límite de cuantificación, precisión, exactitud e incertidumbre.
- 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: 2005.
- Implementar la validación del método analítico para la determinación de sólidos disueltos totales en muestras de aguas naturales y residuales.

MARCO TEÓRICO

AGUA

El agua es el compuesto químico más frecuente, refiere que tres cuartas partes de la Tierra están compuestas por agua, pero solo el 2,53% del total es agua dulce. Los seres humanos no solo necesitan de su disponibilidad para el consumo doméstico, sino también para el funcionamiento y continuidad de las actividades agrícolas e industriales; la necesidad de satisfacer la demanda de agua ante el crecimiento constante de la población, el aumento de contaminación de los cuerpos superficiales y subterráneos debido a las descargas sin tratamiento previo tanto de aguas municipales e industriales, determinan la importancia de abastecer este recurso (Sánchez, 2007).

Es indispensable destacar su importancia como elemento clave para el funcionamiento y mantenimiento de los ecosistemas naturales y su biodiversidad. Sin el agua que garantice su función y mantenimiento, los ecosistemas naturales se degradan, pierden su biodiversidad y con ello dejan de proveer o reducen la calidad de los bienes y servicios ambientales que sostienen a las sociedades (Semarnat, 2012).

COMPOSICIÓN DEL AGUA

El agua está compuesta por un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno. Cada átomo de hidrógeno se encuentra unido covalentemente al oxígeno por medio de un par de electrones de enlace. De esta manera existen cuatro pares de electrones rodeando al átomo de oxígeno; dos pares formando parte de los enlaces covalentes con los átomos de hidrógeno y dos pares no compartidos en el lado opuesto

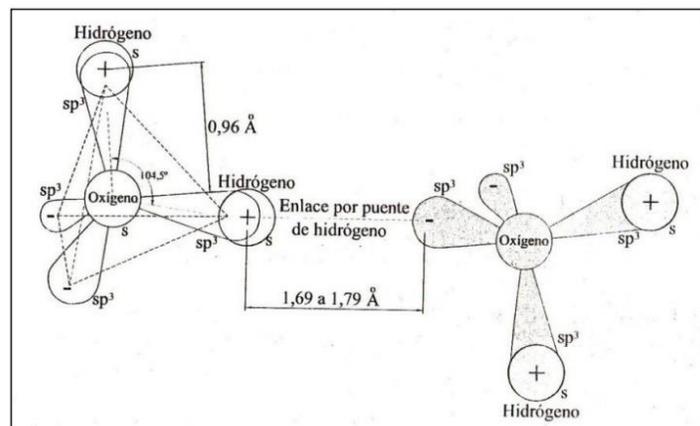


Figura 1 Estructura molecular del agua

La molécula de agua aunque tiene una carga total neutra, presenta una distribución asimétrica de sus electrones, lo que la convierte en una molécula polar. Por ello se dan interacciones dipolo-dipolo entre las propias moléculas de agua, formándose enlaces por puentes de hidrógeno, la carga parcial negativa del oxígeno de una molécula ejerce atracción electrostática sobre las cargas parciales positivas de los átomos de hidrógeno de otras moléculas adyacentes (Toasa, 2012).

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL AGUA.

El agua está formada por dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno unidos por un enlace covalente. La formación de enlaces entre dos o más moléculas de agua se establece por puentes de hidrogeno, el oxígeno debido a su electronegatividad atrae más electrones, logrando de esa manera formar dipolos eléctricos. El agua se caracteriza por tener transformaciones en su estado físico, las temperaturas de transformación de un estado a otro han sido tomadas como puntos fijos pese a que su punto de congelación y ebullición sean anormales. A temperatura ambiente el agua es incolora, inodora e insípida, aunque a veces puede tomar una leve tonalidad azul debido a la facilidad que tiene de absorber longitudes de onda larga. Las transformaciones tanto químicas como físicas que pueden generarse en el agua se llevan a cabo en la industria entre sustancias disueltas en la misma (Félez, 2009).

DISOLVENTE

La polaridad indica la disolución del agua con sustancias iónicas y polares, impidiendo la disolución con sustancias fuertemente apolares, el agua es considerado como casi el disolvente universal debido a la capacidad de formar puentes de hidrogeno con otras sustancias que presentan grupos polares o cargas iónicas. A la vez las moléculas de agua pueden disolver soluciones salinas que al disolverse forman disoluciones iónicas, estas pueden ser atraídas por dipolos de agua formando iones hidratados o solvatados (Félez, 2009).

CONDUCTIVIDAD

La conductividad es una medida de la propiedad que poseen las soluciones acuosas para conducir la corriente eléctrica. Esta propiedad depende de la presencia de iones, su concentración, movilidad, valencia y de la temperatura de la medición. Las soluciones de la mayor parte de los compuestos inorgánicos son buenas conductoras. Las moléculas orgánicas al no disociarse en el agua, conducen la corriente en muy baja escala (IDEAM, 2006).

TIPOS DE AGUAS

AGUA NATURAL

Es el agua obtenida de fuentes naturales, se caracteriza por el contenido de sales minerales, presencia de oligoelementos, recogidas en condiciones que garanticen su pureza bacteriológica (INEN, 2013).

AGUA RESIDUAL

Se definen como las aguas que provienen del sistema de abastecimiento de agua de una población, después de haber sido modificadas por diversos usos en actividades domésticas, industriales y comunitarias (Lizarazo, 2013).

AGUA DE CONSUMO

El agua para consumo humano ha sido definida) como “aquella adecuada para consumo humano y para todo uso doméstico habitual, incluida la higiene personal. En las legislaciones de los diferentes países se consideran entre 80 y 130, a pesar de que se sabe que el número de compuestos sintéticos que el hombre maneja es mayor a 70 000 y para muchos de ellos se desconoce el grado de toxicidad de esta manera, aun cuando un agua pueda cumplir con las normas de potabilización, no se puede asegurar que no exista algún otro contaminante (OMS, 2011).

CALIDAD DEL AGUA

Se define como la composición y el estado de la biota acuática presente en el cuerpo de agua, su calidad presenta variaciones espaciales y temporales debido a factores internos y externos. Al hablar de la calidad del agua sea para su vertido, tratamiento de depuración, potabilización o cualquier otro uso, es imprescindible determinar una serie de parámetros físico-químicos mediante métodos normalizados, con objeto de conocer si el valor de estos parámetros se encuentra dentro del intervalo que marca la legislación vigente. El análisis de los parámetros de calidad se debe realizar a todo tipo de aguas, independientemente de su origen (Aznar, 2012).

Los objetivos de calidad tienen en cuenta los siguientes usos:

- Agua destinada a la producción de agua potable
- Agua destinada al consumo y usos domésticos

- Agua destinada a fines industriales
- Agua destinada a fines agrícolas
- Agua para riego
- Agua para consumo de los animales
- Agua destinada a actividades recreativas

La calidad de un cuerpo de agua puede estar definida no sólo en términos de las características y requerimientos del sistema hídrico que suministra el agua, sino también de acuerdo con los requisitos exigidos a los efluentes que se descargan en el cuerpo receptor (Aznar, 2012).

CLASIFICACIÓN DE PARÁMETROS DE CALIDAD DEL AGUA.

Entre los parámetros que permiten determinar la calidad de agua se encuentran los parámetros físicos, químicos y microbiológicos.

Tabla 1: Clasificación de parámetros de calidad del agua:

PARÁMETROS	CARÁCTERÍSTICAS
Físicos	Turbidez, Temperatura, Sólidos
Químicos	pH, Oxígeno Disuelto, Demanda Química de Oxígeno, Demanda Bioquímica de Oxígeno, Nitrógeno y Fósforo
Biológicos	Patógenos, Fitoplancton, Zoobentos, Ictiofauna

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. Las aguas con alto contenido de sólidos disueltos generalmente son de palatabilidad inferior y puede inducir una fisiología de reacción desfavorable en el consumidor transitorio. Las aguas altamente mineralizadas tampoco son adecuadas para muchas aplicaciones industriales. Las aguas con

alto contenido de sólidos en suspensión pueden ser estéticamente insatisfactorias para bañarse y para otros fines. 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).

Los sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su tamaño y estado (sólidos en suspensión, sólidos coloidales y sólidos disueltos), por las características químicas (sólidos volátiles y fijos) y por la decantabilidad (sólidos en suspensión sedimentables y no sedimentables).

La clasificación de los diferentes tipos de sólidos identificados y la interrelación entre estas fracciones se ilustran en la figura.

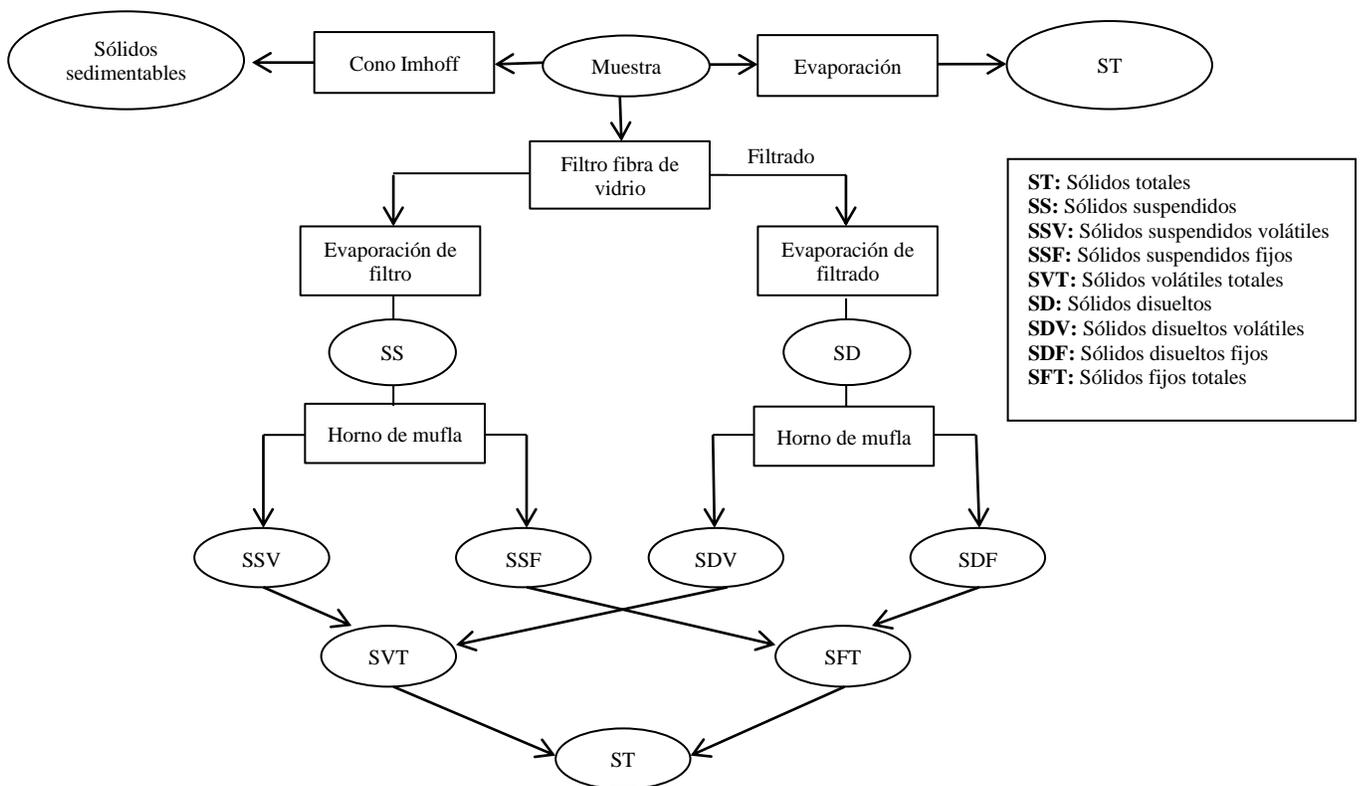


Figura 2 Interrelación de las fracciones de un sólido

La división en cuanto al tamaño de partícula es un fraccionamiento convencional basado en el paso a través de un papel filtro con poros de un tamaño definido; los que pasan este filtro son los sólidos totales disueltos, los que el filtro retenga serán los sólidos totales en suspensión. Los sólidos coloidales están en una franja de tamaño intermedio entre los suspendidos y los disueltos, pero no es posible separarlos por el simple método de filtrado; por ello, la mayor parte entra en los sólidos disueltos y la restante como sólidos totales en suspensión (Eaton, 2017).

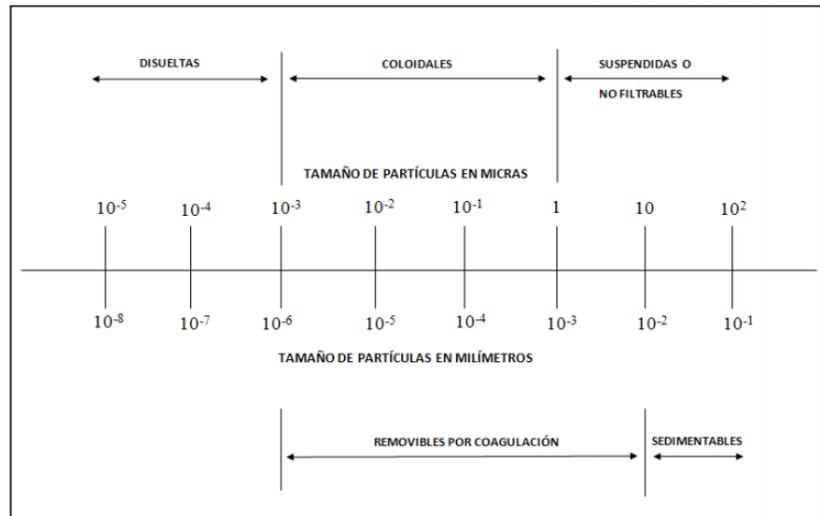


Figura 3 Clasificación de los sólidos de acuerdo al tamaño de sus partículas

Los sólidos disueltos están compuestos por sales inorgánicas (principalmente de calcio, magnesio, potasio y sodio, bicarbonatos, cloruros y sulfatos) y pequeñas cantidades de materia orgánica que pueden estar presentes en forma molecular, ionizada o en suspensión microgranular, estos sólidos atraviesan un filtro con un tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$, de modo que están compuestos por sólidos disueltos y coloidales. Los sólidos disueltos presentes en el agua proceden de fuentes naturales, aguas residuales, escorrentía urbana y aguas residuales industriales, su concentración varía de acuerdo a la presencia de minerales, gases productos de descomposición de materia orgánica, metales, compuestos químicos orgánicos que dan color, olor, sabor y eventualmente toxicidad al agua que lo contiene (Panachlor, 2003).

El agua, con su carácter bipolar, tiene el poder de rodear a un ion de carga positiva con la parte negativa de su molécula (o a la inversa), aislando por tanto a este ion de los que le rodean y neutralizando las fuerzas de atracción que mantienen la integridad de la estructura cristalina. El ion, rodeado con moléculas de agua puede dejar el retículo 11 cristalino y desplazarse hacia la solución, transformándose así en un ion disuelto (Toasa, 2012).

IMPORTANCIA

Las concentraciones elevadas afectan al sabor del agua, aumentan la conductividad eléctrica que está relacionada con los procesos de corrosión, en la industria el empleo de agua mineralizada es inadecuada para la mayor parte de los procesos, para evitar la precipitación en las calderas, o en cualquier otra unidad de transferencia de calor, se debe mantener un bajo

contenido de sólidos disueltos, estas condiciones también es aplicable para procesos de congelación, lavado de utensilios y fabricación de alimentos. La eliminación del material coloidal se lo realiza mediante coagulación u oxidación biológica. Cuando el agua tiene iones como sodio, sulfatos, magnesio, cloruro la reducción de sólidos disueltos requieren métodos de tratamientos más selectivos tal como es la ósmosis inversa, la electrodiálisis, la destilación y el intercambio iónico (Jiménez, 2005).

PRINCIPIO

Filtrar una muestra bien mezclada a través de un filtro estándar de fibra de vidrio. A continuación, trasladar el filtrado a una fuente previamente pesada, evaporarlo hasta que se seque y secarlo hasta alcanzar un peso constante en un horno a $180\pm 2^{\circ}\text{C}$. El aumento en comparación con el peso del plato vacío previamente pesado representa el SDT.

Estos resultados pueden diferir del valor teórico de los sólidos calculado a partir del análisis químico de la muestra. Se dispone de métodos de aproximación para correlacionar los análisis químicos y físicos. El filtrado recogido de la determinación del SST puede utilizarse para determinar el SDT.

INTERFERENCIAS

Aguas altamente mineralizadas con un considerable contenido de calcio, cloruro, magnesio y/o sulfato puede ser higroscópico y requerir un secado prolongado, desecación adecuada y pesaje rápido. Muestras con alto contenido de bicarbonato requieren una cuidadosa, posiblemente prolongada secado a $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ para asegurar que el bicarbonato completamente se convierte en carbonato (Eaton, 2017).

Los residuos secados a $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ perderán casi toda el agua mecánicamente ocluida, pero puede quedar algo de agua de cristalización, especialmente si hay sulfatos presentes. La materia orgánica puede volatilizarse y perderse, pero no eliminarse por completo. La pérdida de CO_2 ocurre cuando los bicarbonatos se convierten en carbonatos, y los carbonatos pueden descomponerse parcialmente en óxidos o sales básicas. Es posible que se pierdan algunas sales de cloruro y nitrato (Eaton, 2017).

En general, las muestras de agua de evaporación y secado a $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ producen valores de SDT más cercanos a los obtenidos mediante la adición de especies minerales determinadas individualmente que los valores de SDT obtenidos en el secado a $103\text{-}105^{\circ}\text{C}$.

Debido a que un residuo excesivo en la cápsula puede formar una costra hidrófila, debe limitarse el tamaño de la muestra para tratar de obtener un residuo ≤ 200 mg (Eaton, 2017).

MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE SDT

El método se basa en la cuantificación de los niveles de impurezas, presentes en una muestra de agua. En estas las partículas se definen por su imposibilidad de ser separadas de la muestra de aguas usando un filtro. Las partículas más pequeñas, incluyendo especies conteniendo cargas iónicas, se refieren como sólidos disueltos. El contaminante más común del mundo es la tierra en forma de sólidos suspendidos.

VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO

Validar un método es básicamente el proceso para definir un requisito analítico, y la confirmación de que cuenta con capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas. Inherente a esto está la necesidad de evaluar el desempeño del método. Es importante la valoración de la idoneidad del método; en el pasado la validación del método se centraba solo en la evaluación de las características de desempeño (EURACHEM, 2016).

Según la norma NTC; ISO/IEC 17025: 2005, los laboratorios deben validar todos los métodos que se utilicen, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrollados por otros laboratorios.

La validación de un método analítico, es un paso fundamental para asegurar que los resultados entregados por dicho método, son confiables. Cuando se realiza la validación de un método por parte del laboratorio, lo que se busca es poder determinar con fundamento estadístico que el método es adecuado para los fines previstos (Miller, 2002).

En este sentido es importante que para el proceso de validación se asigne a un responsable de realizar dicha tarea. De manera que, la validación se efectúe en forma metódica, ordenada, trazable confiable. Es importante que el laboratorio tenga claridad antes de iniciar la validación de cuáles son los requerimientos del método para establecer el alcance de la validación. Es esencial, entonces conocer el método a validar y su aplicabilidad, es decir, el analito, su concentración y la matriz (o matrices) en las cuales se desea utilizar.

PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

Para el proceso de validación se tendrá en cuenta cinco parámetros tales como: límite de detección, límite de cuantificación, precisión, exactitud e incertidumbre.

LÍMITE DE DETECCIÓN

Es la menor concentración de la sustancia en una muestra, que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones de operación establecidas. De esta manera, la prueba de límite solamente fundamenta que la concentración del analito está por encima o por debajo de un nivel de seguridad. Este parámetro hace referencia a la mínima concentración del compuesto en estudio que es posible detectar con certeza, es decir que se puede diferenciar la respuesta dado por un blanco, el cual contiene todos los componentes de la muestra menos el compuesto de estudio (Torralvo, 2017).

LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO (LDM)

Es la menor cantidad que puede ser determinada cuantitativamente con una incertidumbre asociada, para un dado nivel de confianza. Para el análisis cuantitativo debe quedar absolutamente claro que sólo se emplean valores atribuibles al analito (Richter, 2017).

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

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

El límite instrumental de cuantificación, se puede definir como la cantidad más pequeña de un analito que se pueda cuantificar confiablemente por el instrumento.

$$LCM = C_s + K_q \times s \quad (2)$$

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

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).

$$\%CV = \frac{S}{\bar{X}} * 100 \quad (3)$$

Dónde:

S : desviación estándar

\bar{X} : Media aritmética de los resultados

REPETIBILIDAD

Cercanía entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma magnitud por medir, efectuadas en las mismas condiciones de medición, las cuales pueden ser: el mismo procedimiento de medición, el mismo observador, el mismo instrumento de medición utilizado en las mismas condiciones, el mismo lugar y repetición dentro de un período de tiempo corto. La repetibilidad se puede expresar en forma cuantitativa, en función de las características de dispersión de los resultados (Llamosa, 2007).

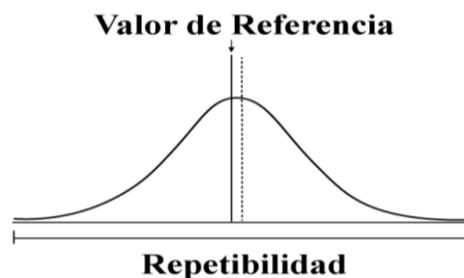


Figura 4 Representación gráfica del concepto de repetibilidad

REPRODUCIBILIDAD (R)

La reproducibilidad es la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando bajo condiciones de medición que cambian, ésta se puede expresar en forma cuantitativa, en función de las características de la dispersión de los resultados. Para que una expresión de la reproducibilidad sea válida, es necesario especificar las condiciones que cambian, estas pueden ser: El principio de medición, el método de medición, el observador, el instrumento de medición, el patrón de referencia, el lugar, las condiciones de uso y el tiempo (Llamosa, 2007).

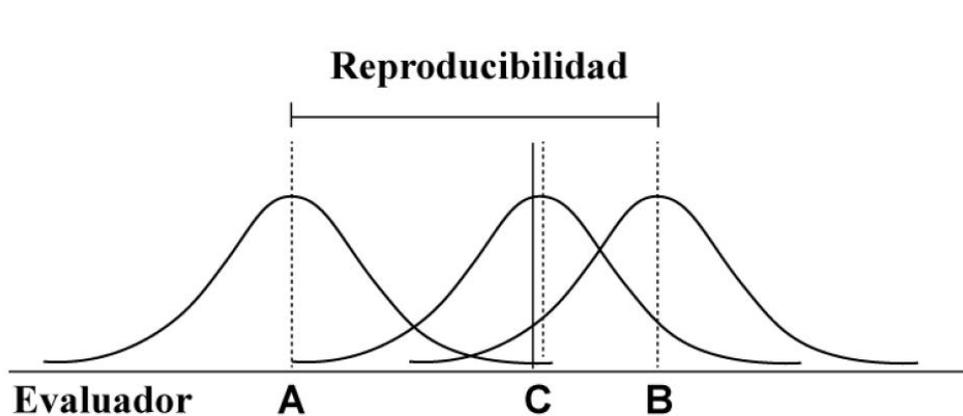


Figura 5 Representación gráfica del concepto de reproducibilidad

De los métodos para determinar la repetibilidad y la reproducibilidad de las mediciones están basados en la evaluación estadística de las dispersiones de los resultados, ya sea en forma de rango o su representación como varianza o desviación estándar. Los métodos que se utilizan son: Rango, Promedio y ANOVA (análisis de Varianza) (Llamosa, 2007).

EXACTITUD

La exactitud es la medición de la diferencia entre los resultados previstos del análisis y el valor de referencia aceptado, debido a un error sistemático del método y del laboratorio. Normalmente se expresa en porcentaje. La exactitud y la precisión determinan el error total del análisis. La exactitud se determina teóricamente utilizando material de referencia certificado (MRC) si es posible, métodos de referencia, estudios en colaboración o mediante comparación con otros métodos (UNODC, 2010).

Porcentaje de error:

$$\%E = \frac{\text{valor teórico} - \text{valor experimental}}{\text{valor teórico}} \times 100 \quad (4)$$

INCERTIDUMBRE

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. Las incertidumbres asociadas con cada efecto se combinan de acuerdo con procedimientos bien establecidos.

Se describen varios enfoques para obtener una estimación de la incertidumbre de los resultados de las mediciones químicas estos tienen en cuenta:

- La precisión a largo plazo global del método (es decir, la precisión intermedia o la reproducibilidad).
- El sesgo y su incertidumbre, incluyendo la incertidumbre estadística que corresponde a las medidas de exactitud, y la incertidumbre en el valor de referencia.
- La calibración de equipos. Las incertidumbres asociadas con la calibración de equipos tales como balanzas, termómetros, pipetas y frascos son a menudo insignificamente pequeña en comparación con la precisión global y la incertidumbre en el sesgo. Si esto se puede verificar entonces las incertidumbres de calibración no necesitan ser incluidas en la estimación de la incertidumbre.
- Cualquier efecto significativo que opera además de lo anterior. Por ejemplo, los intervalos de temperatura o el tiempo permitidos por el método no pueden ejecutarse plenamente en los estudios de validación, y sus efectos pueden necesitar ser añadidos. Tales efectos pueden ser útilmente cuantificados mediante estudios de robustez.

Cuando la contribución de los efectos individuales es importante, por ejemplo, en los laboratorios de calibración, será necesario tener en cuenta las contribuciones individuales de todos los efectos individuales por separado la desviación estándar de reproducibilidad configura una estimación de trabajo de la incertidumbre típica combinada siempre que el sesgo del laboratorio, medido en los materiales aplicables, es pequeño con respecto a la desviación estándar de la reproducibilidad, la

Repetibilidad interna es comparable con la Repetibilidad del método estándar, y la precisión intermedia del laboratorio no es mayor que la desviación estándar de la reproducibilidad publicada (Eurachem, 2016).

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.

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 (Eurachem, 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.

INCERTIDUMBRE COMBINADA (A, B)

Es el resultado de la combinación de las contribuciones de todas las fuentes es la incertidumbre estándar combinada $U_c (y)$, la cual contiene toda la información esencial sobre la incertidumbre del mensurando Y. La contribución $U_i (y)$ de cada fuente a la incertidumbre combinada depende de la incertidumbre estándar $U (x_i)$ de la propia fuente y del impacto de la fuente sobre el mensurando. Es posible encontrar que una pequeña variación de algunas de las magnitudes de influencia tenga un impacto importante en el mensurando y viceversa (Schmid, 2000).

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 entre la incertidumbre estándar combinada con un factor de cobertura k. El valor del factor de K está basado en el nivel de confianza requerido. Para un nivel de confianza aproximadamente del 95%, K es 2 (Lesmes, 2001).

El factor de cobertura K, depende de nivel de confianza requerido. Para la mayoría de los propósitos se recomienda k igual a 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:

$$\frac{U_{Ci}}{C_i} = \sqrt{\left[\frac{U_a}{a}\right]^2 + \left[\frac{U_b}{b}\right]^2 + \left[\frac{U_c}{c}\right]^2 + \dots + \left[\frac{U_n}{n}\right]^2} \quad (5)$$

$$U_c = U * C \quad (6)$$

Dónde:

U_a, U_b, U_c Un 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 corresponden a la concentración para la cual se está determinando la incertidumbre.

La incertidumbre expandida está dada por:

$$U = K * U_c \quad (7)$$

Dónde:

K : es el factor de cobertura

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 2: 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.	$U(x) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (8)$
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.	$U(x) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (9)$
Normal	Los datos varían aleatoriamente con distribución normal de probabilidad	Se obtiene un estimado por observaciones repetidas. Se reporta una incertidumbre	$U(x) = S \quad (10)$ $U(x) = S * U_x = x \left(\frac{S}{\bar{x}} \right) \quad (11)$

		como desviación estándar relativa o coeficiente de variación, sin que se especifique la distribución.	$U(x) = x * \frac{CV}{100}$ (12)
--	--	---	----------------------------------

METODOLOGÍA

ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO

La metodología que se utilizó para el análisis de Sólidos disueltos totales es la 2540-C 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 $180 \pm 2^\circ\text{C}$.
- 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.
- Bandeja, para transportar las capsulas de evaporación.
- Pinzas, para manipular las capsulas de evaporación.

- Balón aforado de 1000 mL, clase A, de vidrio.
- Desecador, que incluye un desecante cuyo color cambia en respuesta a la concentración de humedad.
- Discos filtrantes de fibra de vidrio, de 22 a 125 mm de diámetro, ≤ 2 μm de diámetro nominal tamaño de los poros sin aglutinante orgánico.
- Aparatos de filtración: Uno de los siguientes, adecuado para el filtro seleccionado:
 - Embudo de filtro de membrana, varias capacidades, para ajustarse al filtro seleccionado
 - Crisol de Gooch de 25 a 40 mL de capacidad, con crisol de Gooch adaptador.
 - Aparato de filtración con depósito y basto (de 40 a 60 μm) disco fritado como soporte del filtro.
- Matraz de succión, con capacidad suficiente para el tamaño de muestra seleccionado.

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 de 50 mg/L. Disolver 0,05 g de Celite 545 + 0,05g de NaCl en agua destilada y diluir a 1000 mL en un balón volumétrico clase A.
- Solución estándar de 100 mg/L. Disolver 0,1g de Celite 545 + 0,1g de NaCl en agua destilada y diluir a 1000 mL en un balón volumétrico clase A.
- Solución estándar de 1000 mg/L. Disolver 1g de Celite 545 + 1g de NaCl en agua destilada y diluir a 1000 mL en un balón volumétrico clase A.
- Solución estándar de 5000 mg/L. Disolver 5g de Celite 545 + 5g de NaCl en agua destilada y diluir a 1000 mL en un balón volumétrico clase A

PROCEDIMIENTO

- a. **Preparación del disco filtrante de fibra de vidrio:** Inserte el disco con el lado arrugado hacia arriba en el aparato de filtración. Aplique la aspiradora y el disco de lavado con tres volúmenes sucesivos de ≥ 20 mL de agua de grado reactivo. Continúe la succión para eliminar todo rastro de agua. Si se utilizan discos filtrantes de fibra de vidrio preparados comercialmente, el paso de lavado puede omitirse si el fabricante certifica que los filtros cumplen con los requisitos de este método.
- b. **Preparación de la cápsula de evaporación:** Si se miden sólidos volátiles, encender la cápsula de evaporación limpia a $550 \pm 50^{\circ}\text{C}$ durante ≥ 15 min. en un horno de mufla. Si sólo se está midiendo el SDT, entonces caliente el plato limpio a $180 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante ≥ 1 hora en el horno. Enfríe los platos a temperatura ambiente y péselos. Almacene en el desecador o en el horno hasta que sea necesario.
- c. **Selección de filtros y tamaños de muestra:** Elija un volumen de muestra para obtener entre 2,5 y 200 mg de residuo seco. Si la filtración tarda >10 minutos en completarse, aumente el tamaño del filtro o disminuya el volumen de la muestra. Identifique cualquier muestra que produzca residuos de $< 2,5$ mg o >200 mg, e informe el valor como se describe en las Secciones 1020 y 2020.
- d. **Análisis de muestras:** Agitar o mezclar la muestra y usar una pipeta o cilindro graduado para transferir un volumen medido a una fibra de vidrio filtro con vacío aplicado. Lavar toda la superficie expuesta de filtro con tres volúmenes sucesivos de ≥ 10 mL de grado reactivo agua. Permita el drenaje completo entre lavados, y continúe succión hasta que se eliminen todos los rastros de agua. Total de la transferencia (con lavados) a una cápsula de evaporación previamente pesada, y se evaporan a sequedad en un baño de vapor, una placa caliente o un bloque, o en un horno de secado. Si es necesario, añada porciones sucesivas a la misma después de la evaporación. Muestra evaporada en seco durante ≥ 1 h en un horno a $180 \pm 2^{\circ}\text{C}$, enfriar en un desecador a temperatura ambiente, y pesar. Ciclo de repetición (secado, enfriamiento, desecación y hasta que el cambio de peso sea de $< 0,5$ mg.

EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

INTERVALO DE TRABAJO

El intervalo del trabajo experimental se estableció entre 50-5000 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 SDT/L, posteriormente se calculó el promedio de las réplicas y la desviación estándar y con los valores obtenidos 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 (2).

PRECISIÓN

La precisión se estableció en términos de repetibilidad y reproducibilidad. Se midió en 3 niveles de concentración: 100 mg SDT/L para el nivel bajo, 1000 mg SDT/L para nivel medio y 5000 mg SDT/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 4 réplicas de 3 niveles de concentración que cubren el intervalo lineal (100, 1000 y 5000 mg SDT/L) a las cuales se le realizó el procedimiento analítico bajo las mismas condiciones durante 3 días y un analista.

REPRODUCIBILIDAD

Se realizaron 4 réplicas de 3 niveles de concentración que cubren el intervalo lineal (100, 1000 y 5000 mg SDT/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 4 réplicas a 3 niveles de concentración: 100 mg SDT/L para el nivel bajo 1000 mg SDT/L para nivel medio y 5000 mg SDT/L para nivel alto. A estos se les calculó el porcentaje de error dado por la ecuación 4.

INCERTIDUMBRE

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

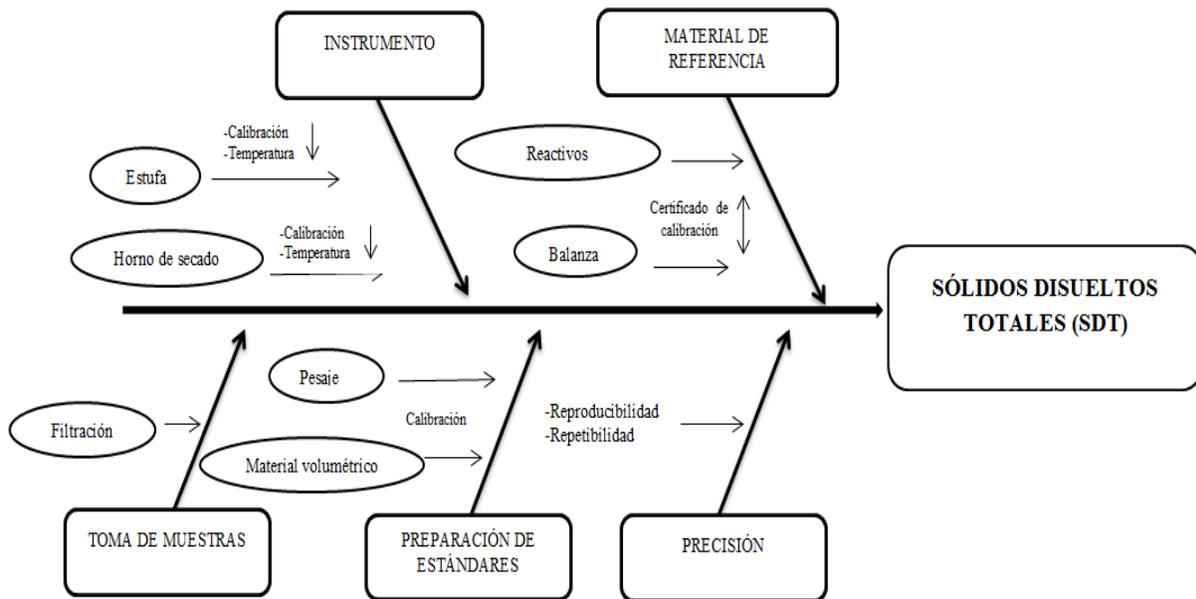


Figura 6 Diagrama causa-efecto para la determinación de SDT

Cuantificación de las fuentes de incertidumbre.

Las fuentes que hacen parte de la incertidumbre del método son:

- Incertidumbre del material de referencia certificado.
- Incertidumbre debida a la repetibilidad y reproducibilidad.
- Incertidumbre debida a la preparación de los estándares.
- Incertidumbre debida a la toma de la muestra
- Incertidumbre debida a los instrumentos

Se utilizaron las ecuaciones 5, 6, 8 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 6) 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 SDT/L. Este Límite de detección aplica para aguas naturales y residuales.

Tabla 3 Límite de detección

PESO RESIDUO	CONCENTRACIÓN
0,0054	54,0
0,0051	51,0
0,0053	53,0
0,0052	52,5
0,00535	53,5
0,0054	53,5
0,0053	52,9
Promedio	52,92
Desviación estándar	0,98
Valor mínimo	51,00
Valor máximo	54,00

✓ TEST DE RECHAZO DE GRUBBS

H₀: 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:

$$T_{Máximo} = \frac{X_0 - \bar{X}}{S} \quad (13)$$

Dónde:

X₀: valor máximo

\bar{X} : Promedio experimental

S: desviación estándar

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

$$T_{\text{Mínimo}} = \frac{\bar{X} - X_0}{S} \quad (14)$$

Dónde:

X_0 : valor mínimo

\bar{X} : Promedio experimental

S: desviación estándar

Obteniéndose los valores mostrados en la tabla:

Tabla 4 Contraste de grubbs para límite detección:

	T (calculado valor mínimo)	T (calculado valor máximo)	T (tabla n:7. $\alpha=0,05$)
Contrastes de Grubbs	1,96	1,10	1.94

Se obtiene que el valor máximo no se comporta como un valor atípico debido a que el $T_{\text{calculado}} < T_{\text{tablas}}$. Pero se observa que el valor mínimo es atípico ya que el $T_{\text{calculado}} > T_{\text{tablas}}$. Por tanto se rechaza la hipótesis nula, H_0 : *No hay datos atípicos en la muestra*. Se procede a descartar este valor atípico y se vuelve a calcular el test de grubbs para los datos existentes.

Tabla 5 Límite de detección corregido:

PESO RESIDUO	CONCENTRACIÓN
0,0054	54,0
0,0053	53,0
0,0052	52,5
0,00535	53,5
0,0054	53,5
0,0053	52,9
Promedio	53,24
Desviación estándar	0,53
Valor mínimo	52,50

Valor máximo	54,00
<i>T-Student</i>	3,36

Se obtienen los valores estadísticos en la siguiente tabla:

Tabla 6 Contraste de grubbs corregida:

Contrastes de Grubbs	T_(calculado valor mínimo)	T_(calculado valor máximo)	T_(tabla n:6. α=0,05)
	1,38	1,43	1,82

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

✓ **CALCULO DEL LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO**

Después de realizar el respectivo proceso a las muestras y obtener los resultados se calculó el promedio \bar{X} correspondiente a 53,24; la desviación estándar s correspondiente a 0,53; y se reemplazó en la siguiente ecuación:

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

Hallándose el valor de 55,03 mg SDT/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 53,24; la desviación estándar s correspondiente a 0,53; y se reemplazó en la siguiente ecuación:

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

Hallándose el valor de 58,54 mg SDT/L como límite de cuantificación.

PRECISIÓN

REPETIBILIDAD

Se evaluó a tres niveles de concentración por cuadruplicado, por el mismo analista.

Tabla 7 Repetibilidad:

Concentración	Estándar bajo [100 mg/L]	Estándar medio [1000 mg/L]	Estándar alto [5000 mg/L]
Valores experimentales (DÍA 1)	103,00	994,00	4936,67
	96,00	1013,00	5003,33
	96,00	993,00	4995,00
	101,00	987,00	4968,33
$T_{\text{(calculado valor mínimo)}}$	0,84	0,87	1,30
$T_{\text{(calculado valor máximo)}}$	1,12	1,44	0,91
$T_{\text{(TABLAS n=4; } \alpha=0.05)}$	1,46	1,46	1,46
promedio	99,00	996,75	4975,83
Desviación estándar	3,56	11,27	30,08
Coefficiente de variación (%CV)	3,59	1,13	0,60

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 definió este parámetro en términos de porcentaje de coeficiente de variación (%CV) para los tres niveles de concentración Bajo – 100 mg/L: 3,59 % CV; Medio – 1000 mg/L: 1,13% CV; Alto – 5000 mg/L: 0,60. 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 5.3%, por tanto el nivel bajo cumple; para la concentración de 1000 ppm se acepta como límite el valor 3,7 % según la AOAC, de tal modo que también se acepta el coeficiente de variación del nivel medio de 1,13% y para el nivel alto con porcentaje de coeficiente de variación de 1,56% es menor al 2,7% para el nivel de 10.000 ppm valor establecido por la AOAC.

REPRODUCIBILIDAD

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

Tabla 8 Reproducibilidad:

Concentración	Estándar bajo [100 mg/L]	Estándar medio [1000 mg/L]	Estándar alto [5000 mg/L]
Valores experimentales (DÍA 1)	103,00	994,00	4936,67
	96,00	1013,00	5003,33
	96,00	993,00	4995,00
	101,00	987,00	4968,33
Valores experimentales (DÍA 2)	110,00	986,00	4901,67
	107,00	1026,00	4955,00
	96,00	1003,00	5085,00
	105,00	1039,00	5000,00
Valores experimentales (DÍA 3)	95,00	965,00	5026,67
	105,00	984,00	4913,33
	102,00	981,00	4865,00
	97,00	995,00	4961,67
Valores experimentales (DÍA 4)	97,00	997,00	4995,00
	104,00	996,00	4996,67
	104,00	1004,00	4980,00
	101,00	1003,00	4976,67
T_(valor mínimo)	1,35	1,86	2,06
T_(valor máximo)	1,92	2,33	2,16
T_(TABLAS n=16; α=0.05)	2,44	2,44	2,44
promedio	101,19	997,87	4972,50
Desviación estándar	4,58	17,64	52,13
Coefficiente de variación (%CV)	4,52	1,77	1,05

La reproducibilidad definida como coeficiente de variación (%CV), evaluada a tres niveles de concentración baja, media y alta con 4,52%, 1.77% y 1.05% 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 7)

Tabla 9 Test de Cochran para reproducibilidad:

Analito	G_{exp}	G_{tablas}($\alpha=0.05, k=3, n=4$)
SDT	0.93	0.80

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 10 Estadístico W de Shapiro-Wilk para nivel bajo:

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico</i>	<i>Valor-P</i>
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,92838	0,230251

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.

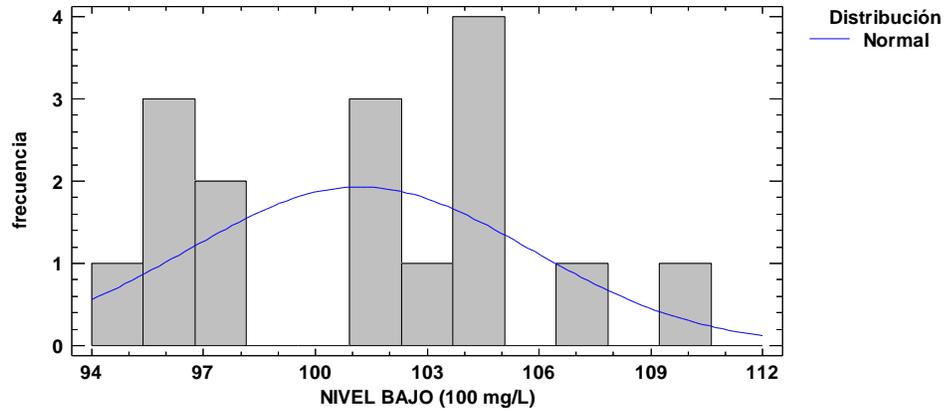


Figura 7 Histograma para nivel bajo

Pruebas de Normalidad para NIVEL MEDIO (1000 mg/L)

Tabla 11 Estadístico W de Shapiro-Wilk para nivel medio:

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico</i>	<i>Valor-P</i>
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,947038	0,434933

Esta ventana muestra los resultados de diversas pruebas realizadas para determinar si NIVEL MEDIO (1000 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 (1000 mg/L) proviene de una distribución normal con 95% de confianza.

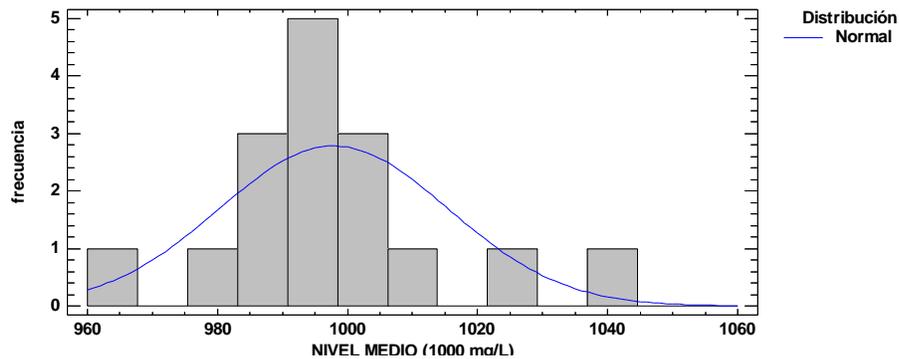


Figura 8 Histograma para nivel medio

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

Tabla 12 Estadístico W de Shapiro-Wilk para nivel alto:

Prueba	Estadístico	Valor-P
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,964251	0,711259

Esta ventana muestra los resultados de diversas pruebas realizadas para determinar si NIVEL ALTO (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 ALTO (5000 mg/L) proviene de una distribución normal con 95% de confianza.

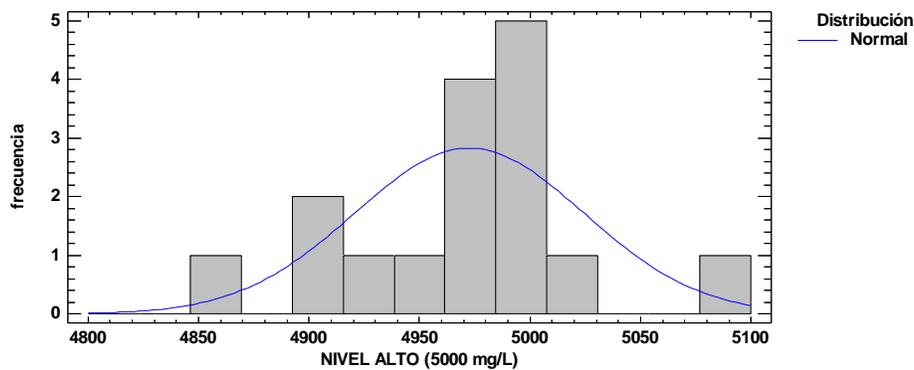


Figura 9 Histograma para nivel alto

EXACTITUD

PORCENTAJE DE ERROR

Se determinó la exactitud utilizando estándares a tres niveles de concentración: 100 mg/L para rango bajo, 1000 mg/L para rango medio, 5000 mg/L para rango alto. El porcentaje de error se calculó usando la ecuación 4.

Tabla 13 Porcentaje de error:

EXACTITUD	% ERROR			
	LDM	STD-100	STD-1000	STD-5000
Promedio	5,83	1,19	0,21	0,55

Los porcentajes de error hallados para los tres niveles de concentración analizados son aceptados, debido a que están por debajo del 10% aceptado por la AOAC.

INCERTIDUMBRE

Se realizaron los cálculos de la incertidumbre del método de análisis de sólidos disueltos totales por gravimetría para los estándares de 50, 100, 1000 y 5000 mg/L preparados en el laboratorio.

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

- Preparación de soluciones Estándares (peso y dilución)
- Medición de alícuotas para análisis
- Pesada en la Balanza
- Reproducibilidad

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 14 Incertidumbre:

NIVEL DE CONCENTRACIÓN	INCERTIDUMBRE
LD (50 mg/L)	±0,5
Rango bajo (100 mg/L)	±3,4
Rango medio (1000 mg/L)	±14,2
Rango alto (5000 mg/L)	±78,2

IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO

Se emplearon muestras de agua natural ((rio) bocatoma CINPIC - universidad de córdoba) y residual (registro vertimiento final- universidad de córdoba) tomadas el día 24 de septiembre del 2019. Los resultados arrojados fueron los siguientes:

Tabla 15 Implementación del método:

Muestra	Tipo de muestra	mg SDT/L
Bocatoma CINPIC	Agua Natural	117,5
Registro vertimiento final- UNICOR	Agua residual	4111,1

CONCLUSIONES

- ✓ La metodología utilizada para la determinación de sólidos disueltos resultó apropiada, debido a que se cumplió con el objetivo de validar este analito, no obstante, se comprobó que el límite de detección del método fue de 55,03 mg SDT/ L y el límite de cuantificación fue de 58,54 mg SDT/L.
- ✓ La precisión evaluada en términos de repetibilidad y reproducibilidad expresada como el coeficiente de variación se encuentran dentro de los valores aceptados por la AOAC en función de las concentraciones del analito
- ✓ La exactitud del método calculada en porcentaje de error se encuentra dentro de los valores permitidos por la AOAC.
- ✓ Se logró implementar el método analítico validado en muestras de agua natural y residual arrojando resultados confiables soportados por la exactitud del método.
- ✓ El Laboratorio de Aguas de la Universidad de Córdoba cumple con los requerimientos para aplicar el método gravimétrico para la determinación de sólidos disueltos totales ya que cuentan con un plan de validación acoplado a los parámetros del laboratorio de aguas de la Universidad de Córdoba bajo la norma NTC: ISO/IEC 17025: 2017, y teniendo en cuenta los requisitos exigidos por el IDEAM para la acreditación de laboratorios de ensayo y calibración.
- ✓ El % Error promedio para el estándar bajo (100 mg/L) fue de 1,19, para el estándar medio (1000 mg/L) fue de 0,21 y para el estándar alto (5000 mg/L) se obtuvo un 0,55
- ✓ Los valores de incertidumbre obtenidos fueron $\pm 3,4$ para rango bajo, $\pm 14,2$ para rango medio y $\pm 78,2$ para rango alto.

BIBLIOGRAFÍA

- IDEAM. (2014). *Métodos analíticos*. Obtenido de Metodologías de análisis: <http://www.ideam.gov.co/web/agua/metodos-analiticos>
- Batis, J. H. (23 de Noviembre de 2015). *Los sólidos en el agua*. Obtenido de <http://www.microlabindustrial.com/blog/los-solidos-en-el-agua>
- Lapeña, M. R. (1990). *Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales*. Barcelona, España: Marcombo.
- Toasa, F. (2012). *Validación de métodos de ensayo para fenoles, tensoactivos, sólidos suspendidos y total de sólidos disueltos (TDS)*. QUITO.
- Ruiz, k. (2018). *Validación de métodos analíticos para determinación de pH, conductividad, sólidos sedimentables, sólidos suspendidos y sólidos disueltos en aguas en el laboratorio ambiental Environovalab*. QUITO.
- Yáñez, J. J. (2014). *Validación de métodos analíticos para la determinación de la demanda química de oxígeno (rango bajo, rango medio, rango alto), sólidos totales disueltos y sólidos totales suspendidos en matrices de agua en el centro de investigaciones y controles "cicam"*. Ambato
- Sánchez, O. H. (2007). *Perspectivas Sobre Conservación de Ecosistemas Acuáticos*. México: S y G Editores, S.A. de C.V.
- Semarnat (2012). *Informe de la situación del medio ambiente en México*. Obtenido de: https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_12/pdf/Cap6_agua.pdf
- Félez, M. (2009). *Situación actual del estado de la depuración biológica*. Obtenido de <https://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/6263>
- IDEAM. (2006). Conductividad eléctrica en aguas por el método electrométrico.
- Normalización [INEN], I. E. (2013). *Norma Técnica Ecuatoriana. Calidad del agua*. Obtenido de <http://normaspdf.inen.gob.ec/pdf/nte/1108-5.pdf>

- Lizarazo, J. (2013). SISTEMAS DE PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN COLOMBIA. Obtenido de:
<http://bdigital.unal.edu.co/11112/1/marthaisabelorjuela2013.pdf>
- OMS. (2011). *Guías para la calidad del agua de consumo humano*. Ginebra.
- Aznar, A. (2012). *Determinación de parámetros físico-químicos de calidad del agua*. Obtenido de <http://ocw.uc3m.es/ingenieria-quimica/ingenieria-ambiental/otros-recursos-1/OR-F-001.pdf>
- Ramos, D. S. (2016). *Calidad del Agua y su Control*. Universidad de Castilla. Obtenido de http://blog.uclm.es/davidsanchezramos/files/2016/05/11_Calidad-agua-y-control_v2015_resumen.pdf
- Eaton, E. W. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Ed 23. American Water Works Association.
- Panachlor. (2003). *Sólidos Disueltos Totales y Electro conductividad*. Obtenido de Biblioteca virtual de Desarrollo de Sostenibilidad y Salud Ambiental: [http://panachlor.com/wp-content/uploads/pdf/Solidos-Disueltos-Totales-\(TDS\)-Electroconductividad-\(EC\).pdf](http://panachlor.com/wp-content/uploads/pdf/Solidos-Disueltos-Totales-(TDS)-Electroconductividad-(EC).pdf)
- Jiménez, B. (2005). *La Contaminación Ambiental en México: causas, efecto y tecnología apropiada*. México, Editorial Limusa.
- Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores. *Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados* (1ª ed. 2016). Disponible en www.eurachem.org
- Miller, J. N. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Madrid: Pearson Educación S.A.
- Schmid, W. A. (2000). *GUIA PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICION*. México.
- Castro, M. G. (1989). *Validación de métodos analíticos*. Catalana, España.

- Torralvo, J. (2017). VALIDACIÓN DE UN MÉTODO QUÍMICO ANALÍTICO DE HPLC EN R. Bogotá D.C.
- Richter, P. (2017). VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS. Presentación, Santiago de Chile.
- Llamosa, L. E. (2007). *Estudio De Repetibilidad y Reproducibilidad Utilizando El método De Promedios Y Rangos Para El Aseguramiento De La Calidad De Los Resultados De Calibración De Calibración De Acuerdo Con La Norma Técnica NTC/ISO/IEC 17025.*
- UNODC. (2010). *Directrices para la validación de los métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos.* New york.
- 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

ANEXOS

ANEXO 1 Plan de validación para SDT

PARÁMETRO:	Sólidos Disueltos Totales					
MÉTODO:	Gravimétrico					
UNIDADES:	mg SDT/L					
MATRICES DE MUESTRAS:	Agua natural y agua residual.					
VARIABLES A CUANTIFICAR:	LCM, LDM, exactitud, Repetibilidad y reproducibilidad entre analistas y día.					
MATERIAL DE REFERENCIA:	Celite 545 – NaCl primario.					
ENSAYOS A REALIZAR:						
LDI	No aplica.					
LDM	Se preparan y analizan 7 alícuotas del nivel de concentración de 50 mg SDT/L.					
	[SDT], mg/L	Celite 545 (g)	NaCl (g)	Aforar a, mL	Alícuota, mL	Residuo, mg
	50	0,05	0,05	1000	100	5
Calcular el promedio C_s y la desviación estándar, s . Calcular $LDM = \overline{C_s} + t_{n-1} \times s$.						
LCM	El LCM se calcula como la concentración del analito correspondiente a la desviación estándar obtenida a niveles bajos multiplicada por un factor, k_q . El valor por defecto para k_q es 10 según IUPAC y si la desviación estándar es aproximadamente constante a bajas concentraciones este multiplicador corresponde a una desviación estándar relativa (RSD) de 10%. Calcular $LCM = \overline{C_s} + Kq \times s$.					
INTERVALO DE TRABAJO	No es necesario evaluarlo. Se determina según las muestras típicas y con los ensayos de exactitud.					
INTERVALO LINEAL	No aplica.					
EXACTITUD	Preparar soluciones de 100, 1000 y 5000 mg SDT/L					
	[SDT], mg/L	Celite 545 (g)	NaCl (g)	Aforar a, mL	Alícuota, mL	Residuo, mg
	100	0,1	0,1	1000	50	5
	1 000	1	1	1000	50	50
5 000						
5						
5						
1000						
30						
150						
Se analizan 4 alícuotas de cada solución, diariamente durante 3 días. Los resultados obtenidos se consideraran estadísticamente aceptados luego de calcular el %ERROR y que este sea $\leq 10\%$.						
MATRIZ	Se evalúa una muestra de cada matriz con concentraciones diferentes (agua natural, agua residual) Se analizan 4 alícuotas de cada matriz, diariamente durante 3 días.					
RECUPERACIÓN	No Aplica.					
PRECISIÓN: Repetibilidad	Se analizan soluciones y muestras 4 veces en un mismo día. Los resultados obtenidos se consideraran estadísticamente aceptados luego de calcular el %CV y que este sea $\leq 10\%$					
PRECISIÓN: Reproducibilidad	Entre analistas: se hacen los mismos ensayos de repetibilidad sólo para los estándares un único día.					
REPETICIONES:	Se analiza cada solución y muestra 4 veces al día todas durante tres días.					
OBSERVACIONES:						

ANEXO 2 Datos de la validación SDT

	STD- bajo (mg/L)		STD- medio (mg/L)		STD- Alto (mg/L)	
	analista 1	analista 2	analista 1	analista 2	analista 1	analista 2
Día 1	103,0		994,0		4936,7	
	96,0		1013,0		5003,3	
	96,0		993,0		4995,0	
	101,0		987,0		4968,3	
Día 2	110,0		986,0		4901,7	
	107,0		1026,0		4955,0	
	96,0		1003,0		5085,0	
	105,0		1039,0		5000,0	
Día 3	95,0	97,0	965,0	997,0	5026,7	4995,0
	105,0	104,0	984,0	996,0	4913,3	4996,7
	102,0	104,0	981,0	1004,0	4865,0	4980,0
	97,0	101,0	995,0	1003,0	4961,7	4976,7

	M - Natural	M - Residual
DIA 1	127,0	4133,3
	122,0	4115,0
	116,0	4098,3
	117,0	4106,7
DIA 2	118,0	4113,3
	116,0	4080,0
	113,0	4135,0
	115,0	4098,3
DIA 3	117,0	4130,0
	122,0	4098,3
	114,0	4096,7
	113,0	4128,3

ANEXO 3 Test de rechazo de datos

	Nombre:	Blanco	LDM 1	ESTANDARES			MUESTRAS	
				STD- 100	STD- 1000	STD- 5000		
	Concentración (mg/L):		50	100	1000	5000	AN	AR
DATOS LEIDOS (en concentración o masa, según método)	1		54,0	103,0	994,0	4936,7	127,0	4133,3
	2		53,0	96,0	1013,0	5003,3	122,0	4115,0
	3		52,5	96,0	993,0	4995,0	116,0	4098,3
	4		53,5	101,0	987,0	4968,3	117,0	4106,7
	5		53,5	110,0	986,0	4901,7	118,0	4113,3
	6		52,9	107,0	1026,0	4955,0	116,0	4080,0
	7			96,0	1003,0	5085,0	113,0	4135,0
	8			105,0	1039,0	5000,0	115,0	4098,3
	9			95,0	965,0	5026,7	117,0	4130,0
	10			105,0	984,0	4913,3	122,0	4098,3
	11			102,0	981,0	4865,0	114,0	4096,7
	12			97,0	995,0	4961,7	113,0	4128,3
	13			97,0	997,0	4995,0		
	14			104,0	996,0	4996,7		
	15			104,0	1004,0	4980,0		
	16			101,0	1003,0	4976,7		
	21							
Valor T	T para rechazo		1,82	2,44	2,44	2,44	2,29	2,29
	T para LC		2,57	2,13	2,13	2,13	2,20	2,20
	T para LDM		3,36	2,60	2,60	2,60	2,72	2,72
RECHAZO	Valor mínimo		52,5	95,0	965,0	4865,0	113,0	4080,0
	Valor máximo		54,0	110,0	1039,0	5085,0	127,0	4135,0
	T bajo		1,37	1,35	1,86	2,06	1,07	1,76
	T alto		1,43	1,92	2,33	2,16	2,26	1,35
	Valor rechaz. 1							
	Valor rechaz. 2							
	Valor rechaz. 3							
Valor rechaz. 4								
ESTADÍSTICA	N° total datos		6	16	16	16	12	12
	N° datos OK		6	16	16	16	12	12
	Promedio		53,2	101,2	997,9	4972,5	117,5	4111,1
	Desv. estándar		0,54	4,58	17,64	52,13	4,21	17,64
	Coef. variación, %		1,01	4,52	1,77	1,05	3,58	0,43
	Error, %		6,47	1,19	0,21	0,55		
	Recuperación, %							
	LC 95		0,56	2,44	9,40	27,76	2,67	11,20
	LDI							
	LDM Estim., bk+st							
LDM, prom+st			55,03					
OBSERVACIONES:								

ANEXO 4 Peso en la balanza

BALANZA							
	Reporte calibración balanza	U8	s balanza	U9	Uc 4	X1 (peso en gramos)	IER1
Peso LDM	9,31E-05	4,66E-05	1,00E-04	4,47E-05	6,46E-05	0,0502	1,29E-03
Peso std bajo	9,33E-05	4,66E-05	1,00E-04	4,47E-05	6,46E-05	0,1004	6,44E-04
Peso std medio	9,56E-05	4,78E-05	1,00E-04	4,47E-05	6,55E-05	1,0004	6,54E-05
Peso std alto	9,43E-04	4,72E-04	1,00E-04	4,47E-05	4,74E-04	5,0003	9,47E-05

ANEXO 5 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	100	0,5	0,2041	100	0,0747	0,0282	2,06E-01	2,06E-03
Inc alícuota std bajo	100mg/L	50	0,5	0,2041	50	0,2115	0,0799	2,19E-01	4,38E-03
Inc alícuota std medio	1000 mg/L	50	0,5	0,2041	50	0,2115	0,0799	2,19E-01	4,38E-03
Inc alícuota std alto	5000 mg/L	30	0,5	0,2041	50	0,1592	0,0602	2,13E-01	7,09E-03
Inc alícuota muestra natural	50	0,5	0,2041	50	0,2115	0,0799	2,19E-01	4,38E-03
Inc alícuota muestra residual	30	0,5	0,2041	50	0,1592	0,0602	2,13E-01	7,09E-03

ANEXO 6 Reproducibilidad entre analistas

	STD-100	STD-1000	STD-5000
PROMEDIO	101,2	997,9	4972,5
s	4,58	17,64	52,13
%CV	4,52	1,77	1,05
Ucomb	8,65E-01	3,33E+00	9,85E+00
IER	8,55E-03	3,34E-03	1,98E-03

ANEXO 7 Test de Cochran para reproducibilidad

CONCENTRACIÓN TEÓRICA (X)	PESO (Y)	F(Y/X)	PROMEDIO	DESVIACIÓN ESTANDAR	VARIANZA
100	0,0052	0,000052	5,06875E-05	2,27211E-06	5,1625E-12
100	0,0048	0,000048			
100	0,0048	0,000048			
100	0,005	0,00005			
100	0,0055	0,000055			
100	0,0054	0,000054			
100	0,0048	0,000048			
100	0,0053	0,000053			
100	0,0048	0,000048			
100	0,0052	0,000052			
100	0,0051	0,000051			
100	0,0049	0,000049			
100	0,0049	0,000049			
100	0,0052	0,000052			
100	0,0052	0,000052			
100	0,005	0,00005			
1000	0,0497	0,0000497	4,98813E-05	5,31507E-07	2,825E-13
1000	0,0506	0,0000506			
1000	0,0496	0,0000496			
1000	0,0494	0,0000494			
1000	0,0493	0,0000493			
1000	0,0513	0,0000513			
1000	0,0501	0,0000501			
1000	0,0519	0,0000519			
1000	0,0482	0,0000482			
1000	0,0492	0,0000492			
1000	0,049	0,000049			
1000	0,0498	0,0000498			
1000	0,0498	0,0000498			
1000	0,0498	0,0000498			
1000	0,0502	0,0000502			

1000	0,0502	0,0000502			
5000	0,147	0,0000294	2,98363E-05	3,16162E-07	9,99583E-14
5000	0,1487	0,00002974			
5000	0,1526	0,00003052			
5000	0,15	0,00003			
5000	0,1481	0,00002962			
5000	0,1501	0,00003002			
5000	0,1498	0,00002996			
5000	0,1491	0,00002982			
5000	0,1508	0,00003016			
5000	0,1474	0,00002948			
5000	0,1459	0,00002918			
5000	0,1489	0,00002978			
5000	0,1499	0,00002998			
5000	0,1499	0,00002998			
5000	0,1494	0,00002988			
5000	0,1493	0,00002986			
				Sumatoria de varianza	5,54496E-12
				G(experimental)	0,93

INCERTIDUMBRE COMBINADA TOTAL

ANEXO 8 Incertidumbre combinada total – LDM

<i>INCERTIDUMBRE COMBINADA TOTAL LDM</i>		
LDM	cuadrado	
2,57E-03	6,63E-06	IER Peso Estándar LDM
1,27E-03	1,62E-06	IER solución Estándar
2,06E-03	4,25E-06	IER Medición de alícuota LDM
1,29E-03	1,65E-06	IER Peso Balanza patrón
3,62E-03	1,31E-05	IER Repetib LDM
Sumatoria	2,72E-05	
Raíz	5,22E-03	
INCERTIDUMBRE FINAL EXP		50
5,22E-01		0,5
El valor es reportado como		50 +/- 0,5

ANEXO 9 Incertidumbre combinada total – std bajo

<i>INCERTIDUMBRE COMBINADA TOTAL RANGO BAJO</i>		
Rango Bajo	cuadrado	
1,29E-03	1,66E-06	IER Peso Estándar Bajo
1,27E-03	1,62E-06	IER solución Estándar
4,38E-03	1,92E-05	IER Medición de alícuota patrón bajo
6,44E-04	4,14E-07	IER Peso Balanza patrón
8,55E-03	7,31E-05	IER Reprod entre analistas patrón bajo
1,36E-02	1,85E-04	IER Repetib patrón bajo
Sumatoria	2,81E-04	
Raíz	1,68E-02	
INCERTIDUMBRE FINAL EXP		100
3,35E+00		3,4
El valor es reportado como		100 +/- 3,4

ANEXO 10 Incertidumbre combinada total – std medio

<i>INCERTIDUMBRE COMBINADA TOTAL RANGO MEDIO</i>		
Rango Medio	cuadrado	
1,31E-04	1,71E-08	IER Peso Estándar Medio
1,27E-03	1,62E-06	IER solución Estándar
4,38E-03	1,92E-05	IER Medición de alícuota patrón medio
6,54E-05	4,28E-09	IER Peso Balanza patrón
3,34E-03	1,12E-05	IER Reprod entre analistas patrón medio
4,27E-03	1,82E-05	IER Repetib patrón medio
Sumatoria	5,03E-05	
Raíz	7,09E-03	
INCERTIDUMBRE FINAL EXP		1000
1,42,E+01		14,2
El valor es reportado como		1000+/- 14,2

ANEXO 11 Incertidumbre combinada total – std alto

<i>INCERTIDUMBRE COMBINADA TOTAL RANGO ALTO</i>		
Rango Alto	cuadrado	
1,89E-04	3,59E-08	IER Peso Estándar alto
1,27E-03	1,62E-06	IER solución Estándar
7,09E-03	5,03E-05	IER Medición de alícuota patrón alto
9,47E-05	8,97E-09	IER Peso Balanza patrón
1,98E-03	3,93E-06	IER Reprod entre analistas patrón alto
2,28E-03	5,22E-06	IER Repetib patrón alto
Sumatoria	6,11E-05	
Raíz	7,82E-03	
INCERTIDUMBRE FINAL EXP		5000
7,82,E+01		78,2
El valor es reportado como		5000+/- 78,2