

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

VALIDACION DE MÉTODOS ANALÍTICOS POR ESPECTROFOTOMETRÍA PARA
DETERMINAR SULFATOS, CIANUROS Y CROMO HEXAVALENTE EN AGUAS, SUELOS
Y LIXIVIADOS

TESIS DE GRADO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA

AUTOR: ANDREA SOLEDAD MARTÍNEZ CARTAJENA

QUITO

2013

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS POR ESPECTROFOTOMETRÍA PARA
DETERMINAR SULFATOS, CIANUROS Y CROMO HEXAVALENTE EN AGUAS, SUELOS
Y LIXIVIADOS

TESIS DE GRADO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA

AUTOR: ANDREA SOLEDAD MARTÍNEZ CARTAJENA

TUTOR: ING. CÉSAR ALVARADO C.

QUITO

2013

APROBACIÓN DEL TUTOR

En calidad de tutor, luego del estudio y análisis realizado sobre la tesis de grado presentado por la Señorita ANDREA SOLEDAD MARTÍNEZ CARTAJENA que titula VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS POR ESPECTROFOTOMETRÍA PARA DETERMINAR SULFATOS, CIANUROS Y CROMO HEXAVALENTE EN AGUAS, SUELOS Y LIXIVIADOS, sobre el particular informo que la tesis de grado tiene valor académico y utiliza conocimientos de la Ingeniería Química que han resuelto el problema y los objetivos planteados, por lo que declaro mi conformidad con el mismo.

En la ciudad de Quito, a los 7 días del mes de Enero del 2013.



Ing. César Alvarado C.

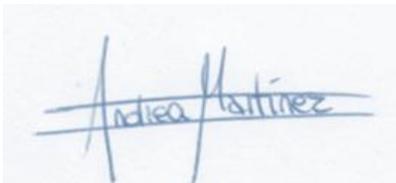
Tutor

AUTORIZACIÓN DE LA AUTORÍA INTELECTUAL

Yo, ANDREA SOLEDAD MARTINEZ CARTAJENA en calidad de autor de la tesis de grado realizada sobre VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS POR ESPECTROFOTOMETRÍA PARA DETERMINAR SULFATOS, CIANUROS Y CROMO HEXAVALENTE PARA AGUAS, SUELOS Y LIXIVIADOS, por la presente autorizo a la UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR, hacer uso de todos los contenidos que me pertenecen o de parte de los que contiene esta obra, con fines estrictamente académicos o de investigación.

Los derechos que como autor me corresponden, con excepción de la presente autorización, seguirán vigentes a mi favor, de conformidad con lo establecido en los artículos 5, 6, 8, 19 y demás pertinentes de la Ley de Propiedad Intelectual y su Reglamento.

En la ciudad de Quito, a los 7 días del mes de Enero del 2013

A handwritten signature in blue ink on a light blue background. The signature is written in a cursive style and reads "Andrea Martínez".

Andrea Soledad Martínez Cartajena

C.C. 1717737652

andrasoledad_martinez@hotmail.com

A Dios por llenarme
siempre de paciencia,
a mi hermosa familia
por brindarme
incondicionalmente
su apoyo y a FAZA.

AGRADECIMIENTOS

La autora expresa sus agradecimientos a:

A mi padre, madre y hermanos por estar en los momentos más difíciles para brindarme aliento para seguir adelante y culminar una etapa más en mi vida.

Ingeniero César Alvarado, tutor de mi tesis de grado por su valiosa guía e incondicional ayuda.

Al personal del Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación por brindarme la oportunidad de realizar mi tesis de grado, por darme siempre su apoyo para culminar mi trabajo sin mayores inconvenientes, por aquellos momentos compartidos que afianzaron lazos de fraternidad y por la guía de aquellas personas que tienen la suficiente experiencia para poder darme una guía pertinente en los momentos necesitados.

CONTENIDO

| | pág |
|---|-----|
| RESUMEN | xv |
| ABSTRACT | xvi |
| INTRODUCCION | 1 |
| | |
| 1. MATRICES Y ANALITOS | 3 |
| 1.1 Agua | 3 |
| 1.1.1 Generalidades | 3 |
| 1.1.2 Parámetros y propiedades físicas | 4 |
| 1.1.3 Parámetros y propiedades químicas | 9 |
| 1.1.4 parámetros bacteriológicos | 9 |
| 1.1.5 parámetros radiológicos | 9 |
| 1.1.6 Contaminación del agua | 10 |
| 1.1.7 Tratamiento del agua | 10 |
| 1.2 Suelos | 11 |
| 1.2.1 Generalidades | 11 |
| 1.2.2 Características físicas | 11 |
| 1.2.3 Características mineralógicas | 15 |
| 1.2.4 Características químicas | 15 |
| 1.2.5 Contaminación de suelos | 16 |
| 1.3 Lixiviados | 17 |
| 1.3.1 Generalidades | 17 |
| 1.3.2 Tratamiento de lixiviados | 19 |
| 1.3.3 Ensayo de lixiviación | 20 |
| 1.4 Parámetros fisicoquímicos | 22 |
| 1.4.1 Cianuros | 22 |
| 1.4.2 Cromo hexavalente | 24 |
| 1.4.3 Sulfatos | 27 |
| 1.7 Toma de muestras | 27 |
| | |
| 2. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS DE ANÁLISIS | 30 |
| 2.1 Selección del método de análisis | 30 |
| 2.2 Espectro electromagnético | 31 |
| 2.2.1 La región ultravioleta | 31 |
| 2.2.2 La región visible | 32 |

| | | |
|--------|--|----|
| 2.3 | Transmitancia y absorbancia | 33 |
| 2.3.1 | <i>Ley de la absorción</i> | 34 |
| 2.3.2 | <i>Desviaciones de la ley de Beer</i> | 36 |
| 2.3.3 | <i>Análisis cuantitativo</i> | 39 |
| 2.3.4 | <i>Análisis cualitativo</i> | 39 |
| 2.4 | Espectrofotómetro | 40 |
| 2.4.1 | <i>Componentes</i> | 40 |
| 2.4.2 | <i>Recipientes para muestras</i> | 41 |
| 2.4.3 | <i>Espectrofotómetro DR 5000</i> | 41 |
| 3. | VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE | 43 |
| 3.1 | Validación de métodos analíticos | 43 |
| 3.2 | Estadística básica | 44 |
| 3.2.1 | <i>Concepto de población y muestra</i> | 44 |
| 3.2.2 | <i>Media aritmética</i> | 44 |
| 3.2.3 | <i>Desviación estándar</i> | 45 |
| 3.3 | Parámetros de un método analítico | 45 |
| 3.3.1 | <i>Selectividad y especificidad</i> | 45 |
| 3.3.2 | <i>Exactitud</i> | 45 |
| 3.3.3 | <i>Veracidad</i> | 47 |
| 3.3.4 | <i>Precisión</i> | 47 |
| 3.3.5 | <i>Repetibilidad</i> | 48 |
| 3.3.6 | <i>Reproducibilidad</i> | 48 |
| 3.3.7 | <i>Curva de calibración</i> | 49 |
| 3.3.8 | <i>Límite de detección</i> | 51 |
| 3.3.9 | <i>Límite de cuantificación</i> | 52 |
| 3.3.10 | <i>Intervalo de trabajo e intervalo lineal</i> | 52 |
| 3.3.11 | <i>Varianza</i> | 52 |
| 3.4 | Incetidumbre | 53 |
| 3.4.1 | <i>Conceptos generales</i> | 54 |
| 3.4.2 | <i>Diferencias entre error e incertidumbre</i> | 55 |
| 3.4.3 | <i>Propagación de incertidumbres</i> | 56 |
| 3.4.4 | <i>Tipo de evaluaciones</i> | 58 |
| 3.4.5 | <i>Distribución de probabilidad</i> | 59 |
| 3.4.6 | <i>Cuantificación del mensurando</i> | 60 |
| 3.4.7 | <i>Contribuciones a la incertidumbre</i> | 60 |
| 3.4.8 | <i>Formas de expresar las incertidumbres</i> | 62 |
| 3.5 | Ensayos de intercomparación | 63 |
| 4. | DISEÑO EXPERIMENTAL Y CÁLCULOS | 65 |
| 4.1 | Procedimiento general de validación de un método | 65 |
| 4.2 | Detección de necesidad analítica | 66 |
| 4.3 | Puesta a punto | 66 |
| 4.4 | Elección de parámetros de validación y fijación de objetivos | 67 |
| 4.5 | Diseño experimental y estadístico | 70 |

| | |
|--|-----|
| 4.6 Realización de ensayos. Datos experimentales | 78 |
| 4.7 Tratamiento estadístico | 85 |
| 4.7.1 <i>Selectividad</i> | 85 |
| 4.7.2 <i>Preparación de la muestra fortificada</i> | 86 |
| 4.7.3 <i>Determinación de la linealidad de la función de respuesta</i> | 87 |
| 4.7.4 <i>Precisión</i> | 92 |
| 4.7.5 <i>Cálculo de incertidumbre</i> | 95 |
| 4.7.6 <i>Veracidad</i> | 110 |
| 4.8 Elaboración de documentación respectiva | 110 |
| 4.8.1 <i>Codificación</i> | 110 |
| 4.8.2 <i>Identificación</i> | 111 |
| 4.8.3 <i>Documentación</i> | 111 |
| 4.8.4 <i>Fichas</i> | 111 |
| 4.8.5 <i>Listado general de equipos y material volumétrico</i> | 111 |
| 4.8.6 <i>Utilización</i> | 111 |
| 4.8.7 <i>Instructivos</i> | 111 |
| 4.8.8 <i>Programa de programa de calibración, verificación y mantenimiento</i> | 112 |
| 4.8.9 <i>Registros de calibración/verificación</i> | 112 |
| | |
| 5. RESULTADOS | 113 |
| 5.1 Resultados de validación de sulfatos en aguas | 113 |
| 5.2 Resultados de validación de cromo hexavalente en aguas | 114 |
| 5.3 Resultados de validación de cromo hexavalente en suelos | 115 |
| 5.4 Resultados de validación de cromo hexavalente en lixiviados | 116 |
| 5.5 Resultados de validación de cianuros libres en aguas | 117 |
| 5.6 Resultados de validación de cianuros totales en aguas | 118 |
| 5.7 Resultados de validación de cianuros libres en suelos | 119 |
| | |
| 6. DISCUSIÓN | 120 |
| | |
| 7. CONCLUSIONES | 124 |
| | |
| 8. RECOMENDACIONES | 126 |
| | |
| CITAS BIBLIOGRÁFICAS | 128 |
| | |
| BIBLIOGRAFÍA | 131 |
| | |
| ANEXOS | 134 |

LISTA DE TABLAS

| | pág |
|--|-----|
| Tabla 1. Propiedades del agua | 3 |
| Tabla 2. Propiedades de los coloides | 6 |
| Tabla 3. Relación entre sólidos y su determinación | 8 |
| Tabla 4. Tratamiento del agua | 10 |
| Tabla 5. Color del suelo | 14 |
| Tabla 6. Descripción del tipo de contaminantes presentes en los lixiviados | 18 |
| Tabla 7. Especies de cianuros caracterizadas | 23 |
| Tabla 8. Envase, tipo y tamaño de muestra, preservación y almacenamiento | 29 |
| Tabla 9. Principales técnicas analíticas | 30 |
| Tabla 10. Longitud de onda con relación al color | 32 |
| Tabla 11. Ejemplos para validar métodos | 43 |
| Tabla 12. Propiedades de los materiales de referencia certificado | 46 |
| Tabla 13. Procesamiento para el análisis simple de varianza | 48 |
| Tabla 14. Análisis de varianza | 49 |
| Tabla 15. Pasos para la estimación de incertidumbre | 55 |
| Tabla 16. Distribución normal | 59 |
| Tabla 17. Distribución rectangular | 59 |
| Tabla 18. Distribución triangular | 60 |
| Tabla 19. Fijación de objetivos para sulfatos | 67 |
| Tabla 20. Fijación de objetivos para cromo hexavalente | 68 |
| Tabla 21. Fijación de objetivos para cianuros | 69 |
| Tabla 22. Diseño experimental y estadístico para sulfatos | 70 |
| Tabla 23. Diseño experimental y estadístico para cromo hexavalente | 72 |
| Tabla 24. Diseño experimental y estadístico para cianuros | 75 |
| Tabla 25. Datos primarios para validación de sulfatos en aguas | 78 |
| Tabla 26. Datos primarios para validación de cromo hexavalente en aguas | 79 |
| Tabla 27. Datos primarios para validación de cromo hexavalente en suelos | 80 |
| Tabla 28. Datos primarios para validación de cromo hexavalente en lixiviados | 81 |
| Tabla 29. Datos primarios para validación de cianuros libres en aguas | 82 |
| Tabla 30. Datos primarios para validación de cianuros totales en aguas | 83 |
| Tabla 31. Datos primarios para validación de cianuros libres en suelos | 84 |
| Tabla 32. Concentración inicial de la muestra para sulfatos | 87 |
| Tabla 33. Concentración a añadir a la muestra para sulfatos | 87 |
| Tabla 34. Calibración de puesta a punto. | 87 |
| Tabla 35. Estadísticos-estimación lineal | 89 |
| Tabla 36. Verificación de recta para la validación | 90 |
| Tabla 37. Rectas de calibración. Validación | 90 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 38. Estadísticos-estimación lineal-validación | 91 |
| Tabla 39. Análisis para fijar la recta de calibración | 91 |
| Tabla 40. Datos reportados por analistas | 92 |
| Tabla 41. Valor medio de las determinaciones | 92 |
| Tabla 42. Incertidumbre estándar por reproducibilidad | 97 |
| Tabla 43. Incertidumbre del mri | 104 |
| Tabla 44. Incertidumbre estándar del equipo | 105 |
| Tabla 45. Incertidumbre de la muestra fortificada | 107 |
| Tabla 46. Cálculo de incertidumbre por niveles | 109 |
| Tabla 47. Veracidad con MRC para sulfatos | 110 |
| Tabla 48. Veracidad con MRC de sulfatos en aguas | 112 |
| Tabla 49. Precisión, veracidad e incertidumbre de sulfatos en aguas | 112 |
| Tabla 50. Veracidad con MRC de cromo hexavalente en aguas | 113 |
| Tabla 51. Precisión, veracidad e incertidumbre de cromo hexavalente en aguas | 113 |
| Tabla 52. Veracidad con MRC de cromo hexavalente en suelos | 114 |
| Tabla 53. Precisión, veracidad e incertidumbre de cromo hexavalente en suelos | 114 |
| Tabla 54. Veracidad con MRC de cromo hexavalente en lixiviados | 115 |
| Tabla 55. Precisión, veracidad e incertidumbre de cromo hexavalente en lixiviados | 115 |
| Tabla 56. Veracidad con MRC de cianuros libres en aguas | 116 |
| Tabla 57. Precisión, veracidad e incertidumbre de cianuros libres en aguas | 116 |
| Tabla 58. Veracidad conMRC de cianuros totales en aguas | 117 |
| Tabla 59. Precisión, veracidad e incertidumbre de cianuros totales en aguas | 117 |
| Tabla 60. Veracidad con MRC de cianuros libres en suelos | 118 |
| Tabla 61. Precisión, veracidad e incertidumbre de cianuros libres en suelos | 118 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág |
|---|-----|
| Figura 1. Clasificación de las partículas | 4 |
| Figura 2. Doble capa de una partícula coloidal | 5 |
| Figura 3. Textura del suelo | 12 |
| Figura 4. Estructura panaloide | 13 |
| Figura 5. Estructura floculenta | 13 |
| Figura 6. Capacidad de intercambio catiónico del suelo | 16 |
| Figura 7. Producción de lixiviados | 17 |
| Figura 8. Diagrama de diferenciación del cromo hexavalente en agua en función del ph y de la concentración total | 26 |
| Figura 9. Espectro electromagnético | 31 |
| Figura 10. Estructura general de una lámpara de arco. | 32 |
| Figura 11. Espectro de la intensidad de radiación de una lámpara de arco de deuterio y una fuente incandescente con una temperatura de 4200 k, tal como una lámpara de filamento de tungsteno | 33 |
| Figura 12. Descripción de longitud de onda | 33 |
| Figura 13. Componentes del espectrofotómetro | 40 |
| Figura 14. Espectrofotómetro dr 5000 | 42 |
| Figura 15. Relación entre población y muestra | 44 |
| Figura 16. Relación entre exactitud y precisión | 47 |
| Figura 17. Varianza respecto a la media | 53 |
| Figura 18. Diagrama de ishikawa para incertidumbre del método | 95 |
| Figura 19. Diagrama de ishikawa para incertidumbre del material de referencia interno | 95 |
| Figura 20. Diagrama de ishikawa para incertidumbre de la muestra fortificada | 96 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | pág. |
|---|------|
| Gráfico 1. Absorbancia en función de concentración de la puesta a punto | 88 |
| Gráfico 2. Absorbancia en función de concentración-validación | 90 |

LISTA DE ANEXOS

| | pág. |
|---|------|
| Anexo A. Declaración del método validado para sulfatos en aguas | 135 |
| Anexo B. Declaración del método validado para cromo hexavalente en aguas | 138 |
| Anexo C. Declaración del método validado para cromo hexavalente en suelos | 141 |
| Anexo D. Declaración del método validado para cromo hexavalente en lixiviados | 144 |
| Anexo E. Declaración del método validado para cianuros libres en aguas | 147 |
| Anexo F. Declaración del método validado para cianuros totales en aguas | 150 |
| Anexo G. Declaración del método validado para cianuros libres en suelos | 153 |

VALIDACION DE MÉTODOS ANALÍTICOS POR ESPECTROFOTOMETRIA PARA DETERMINAR SULFATOS, CIANUROS Y CROMO HEXAVALENTE EN AGUAS, SUELOS Y LIXIVIADOS

RESUMEN

Validación de métodos de análisis por Espectrofotometría UV-VIS para determinar Sulfatos y Cianuros Totales en aguas; Cianuros Libres en aguas y suelos y Cromo Hexavalente en aguas, suelos y lixiviados, siguiendo los procedimientos definidos por los Métodos Estándar. Previo al inicio de la validación se fijan los objetivos y se realiza la puesta a punto para cada analito en sus diferentes matrices, determinando los parámetros de la función respuesta. El diseño experimental planteado se implementa bajo las condiciones de repetibilidad y reproducibilidad en diferentes concentraciones de los analitos y se realiza el tratamiento estadístico de los datos (ANOVA) y el cálculo de la incertidumbre ($k=2$).

Con los resultados obtenidos se concluye que los intervalos validados son: para Sulfatos en aguas de 5 a 1500 mg/L; Cianuros Libres en aguas de 0,030 a 0,240 mg/L; Cianuros Libres en suelos de 30,000 a 240,000 mg/kg; cianuros totales en aguas de 0,025 a 1,500 mg/L; Cromo Hexavalente en aguas de 0,100 a 1,500 mg/L; Cromo Hexavalente en suelos de 5 a 62,500 mg/kg y Cromo Hexavalente en lixiviados de 40 a 1250 mg/kg. En consecuencia, estos métodos son aptos para ser sometidos al proceso de acreditación conforme lo establece la norma ISO/IEC 17025. De esta manera, el Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación, DPEC de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central contará con los parámetros validados y posteriormente acreditados.

PALABRAS CLAVES: / VALIDACIÓN // ESPECTROFOTOMETRIA // METODOS DE ENSAYO // SULFATOS // CROMO HEXAVALENTE // CIANUROS // ANALISIS DE AGUA // SUELOS // LIXIVIADOS /

VALIDATION OF ANALYTICAL METHODS BY SPECTROPHOTOMETRY FOR DETERMINING SULFATES, CYANIDES AND HEXAVALENT CHROMIUM IN WATER, SOIL AND LEACHATE

ABSTRACT

Validation of analytical methods for UV-VIS spectrophotometry for determining sulfates and total cyanides in water, free cyanides in water and soil and hexavalent chromium in water, soil and leachate, following the procedures defined by the standard methods. Before starting the validation, must define the objectives and performs the start-up for each analyte in different matrices determining the response function parameters. The proposed experimental design is implemented under conditions of repeatability and reproducibility in different concentrations of the analytes and performed the statistical treatment of the data (ANOVA) and calculation of uncertainty ($k = 2$).

The results obtained showed that the intervals are validated: Sulfates in water for 5 to 1500 mg/L; Free Cyanides in water from 0,030 to 0,240 mg/L; Free cyanides in soils of 3,000 to 240,000 mg/kg; total cyanide in waters of 0,025 to 1,500 mg / L; hexavalent chromium in water from 0,100 to 1,500 mg/L; hexavalent chromium in soils from 5 to 62,500 mg/kg and hexavalent chromium in leachate from 40 to 1250 mg/kg. Consequently, these methods are suitable for undergoing the accreditation process as established by the ISO / IEC 17025. Thus, the Department of Petroleum, Energy and Pollution, DPEC of Chemical Engineering Faculty of the Central University will feature parameters and subsequently validated accredited.

KEYWORDS: / VALIDATION // SPECTROPHOTOMETRY // TEST METHODS // SULFATES // HEXAVALENT CHROMIUM // CYANIDES // ANALYSIS OF WATER / SOIL // LEACHATES /

INTRODUCCION

Debido a la demanda de métodos analíticos validados a nivel nacional, para asegurar la confiabilidad y validez técnica de los resultados emitidos por los laboratorios, el Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación, DPEC de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central realizará procesos que cumplan las normativas nacionales e internacionales en todas las áreas de análisis.

De este manera, se determinará Sulfatos y Cianuros Totales en aguas; Cianuros Libres en aguas y suelos y Cromo Hexavalente en aguas, suelos y lixiviados.

Para esto, se tomará medidas pertinentes para asegurar de que es capaz de producir y reproducir efectivamente los datos en un sector determinado, ya que muchas de las decisiones que se toman están basadas en la información que estos datos proporcionen.

Por tanto, se requiere en la zona de trabajo de instrumentos calibrados y certificados, integridad de la muestra, métodos documentados, analistas calificados y estándares de referencia confiables, con esto se verifica que el método de análisis es lo suficiente fiable y reproducible para producir el resultado previsto dentro de intervalos definidos, así como probar la capacidad del laboratorio. Estas actividades son realizadas para proporcionar un alto grado de confianza y seguridad del método analítico.

El presente trabajo tiene por objetivos Validar métodos analíticos por espectrofotometría UV-VIS para la determinación de varios parámetros en diferentes matrices, investigar el mejor método para determinar la presencia de sulfatos en aguas; cianuros en aguas y suelos; y cromo hexavalente en aguas, suelos y lixiviados, identificar los intervalos o límites para las diferentes matrices según las normativas vigentes, conocer el mejor tratamiento estadístico y definir las contribuciones para la cuantificación de incertidumbre.

Después de todo el proceso implementado para la Validación se estableció el rango de trabajo Validado para los analitos (especies químicas) y sus diferentes matrices, así; en función del cumplimiento de los criterios de validación y de la elaboración de las Declaraciones de los Métodos Validados (Ver Anexos) se establece que los métodos aplicados para cuantificar los parámetros específicos cumplen con los requisitos para declararlos validados internamente y por este motivo son aptos para ser sometidos al proceso de acreditación conforme lo establece la norma ISO/IEC 17025.

Así, el DPEC no estará desligado del actual proceso de transformación en el tema de Calidad y Competencia Técnica que vive el país, basado estrictamente en el cumplimiento de lo estipulado en las diferentes Leyes, Reglamentos, Normativas, que garantizan que un servicio o producto cumpla con lo que le rige, así los clientes tendrán la certeza que el laboratorio es técnicamente competente.

1. MATRICES Y ANALITOS

1.1 Agua

1.1.1 Generalidades. El agua pura es un líquido incoloro, inodoro e insípido. Tiene un matiz azul, que sólo puede detectarse en capas de gran profundidad. Como otros líquidos, el agua puede existir en estado sobre enfriado, es decir, que puede permanecer en estado líquido aunque su temperatura esté por debajo de su punto de congelación; se puede enfriar fácilmente a -25°C sin que se congele. El volumen de las sustancias disminuye al enfriarse, pero el agua al llegar a 4°C se empieza a dilatar y a disminuir su densidad. A 0°C ocurre una dilatación abrupta. Su volumen aumenta en una onceava parte al formar hielo.

El agua tiene la tensión superficial más alta de todos los líquidos comunes. Por lo tanto tiene una gran capacidad erosiva. Tiene una gran capacidad de cohesión y se adhiere a la mayoría de las sustancias sólidas con que entra en contacto. La combinación de la tensión superficial y la adherencia puede levantar una columna de agua, comportamiento que se conoce como capilaridad. Tiene capacidad de diluir muchas sustancias debido a su alto momento dipolar y a una alta constante dieléctrica.

Tabla 1. Propiedades del agua

| Propiedad | Valor |
|---------------------|--|
| Masa Molecular | 18 g/mol |
| Punto de Fusión | 0°C (a 1 atm) |
| Punto de Ebullición | 100°C (a 1 atm) |
| Densidad | 1 g/cm^3 (a 4°C) |

Fuente: PNUMA. *Calidad y Normatividad del Agua para Consumo Humano* [en línea]. Panamá: Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 1998 [Fecha de consulta: 24 Mayo 2012]. Disponible en: < <http://www.pnuma.org/reclnat/esp/documentos/cap5.pdf> >.

El agua es uno de los componentes más abundantes en la naturaleza ya que cubre aproximadamente tres cuartas partes de la superficie total de la tierra. Sin embargo, a pesar de esta aparente abundancia, existen diferentes factores que limitan la cantidad de agua disponible para el consumo humano.

Los parámetros del agua son características físicas, químicas, biológicas y radiológicas que permiten detectar cual es el grado de contaminación que presenta el agua, la razón principal de este problema es su estructura molecular que es dipolar, con una constante dieléctrica muy alta superior a cualquier otro líquido. Algunos de estos se utilizan en el control de los procesos de tratamiento realizando mediciones de forma continua o discreta.

1.1.2 Parámetros y propiedades físicas

1.1.2.1 Turbidez. La turbidez o turbiedad es una expresión de la propiedad o efecto óptico causado por la dispersión e interferencia de los rayos luminosos que pasan a través de una muestra de agua. La turbidez del agua puede ser ocasionada por una gran variedad de materiales en suspensión que varían en tamaño, desde dispersiones coloidales hasta partículas gruesas, entre otras arcillas, materia orgánica e inorgánica finamente dividida, organismos planctónicos y microorganismos. La figura muestra la clasificación de las partículas de acuerdo con su tamaño.

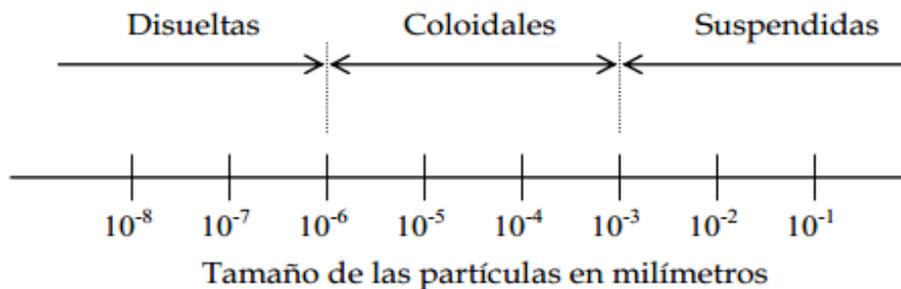


Figura 1. Clasificación de las partículas

Cuando la luz incide una suspensión de partículas en solución acuosa, éstas pueden remitirla, en varias direcciones, con la misma longitud de onda de la luz incidente. Así, el material disuelto puede absorber y remitir la luz. El tipo de emisión depende del tamaño de las partículas y de su forma, así como de la longitud de onda de la luz incidente.

La determinación de la turbidez es de gran importancia en aguas para consumo humano y en un gran número de industrias procesadoras de alimentos y bebidas. Los valores de turbidez sirven para establecer el grado de tratamiento requerido por una fuente de agua cruda y, consecuentemente, la tasa de filtración más adecuada, la efectividad de los procesos de coagulación, sedimentación y filtración, así como para determinar la potabilidad del agua. [1]

Los coloides son suspensiones estables, por lo que es imposible sus sedimentación natural, son sustancias responsables de la turbiedad y del color del agua. Las partículas coloidales se caracterizan por ser hidrofílicos (tienen afinidad por el agua) e hidrófobos (es decir que rechazan al agua), los primeros se dispersan espontáneamente dentro del agua y son rodeados de moléculas de agua que previenen todo contacto posterior entre estas partículas; las partículas hidrofóbicas no son rodeados de moléculas de agua, su dispersión dentro del agua no es espontáneo por lo que requiere de la ayuda de medios químicos y físicos.

La carga eléctrica de los coloides y la capa de agua que rodean las partículas hidrófilas tienden a desplazar las partículas unas de otras y, en consecuencia los estabiliza dentro de la solución. Estas poseen normalmente una carga eléctrica negativa situada sobre su superficie. Estas cargas llamadas cargas primarias, atraen los iones positivos del agua, los cuales se adhieren fuertemente a las partículas y generando una doble capa eléctrica.

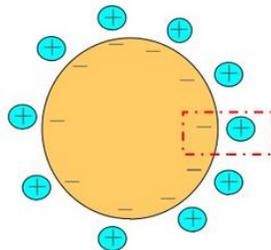


Figura 2. Doble capa de una partícula coloidal

Los coloides son normalmente estables en solución. En general priman los factores estabilizantes por sobre los desestabilizantes. Entre los factores estabilizantes se cuentan a todas las fuerzas o fenómenos que generan repulsión entre ellos y por tanto, las fuerzas electrostáticas y la hidratación son favorables.

Las fuerzas de atracción, en cambio, cumplen un papel opuesto y desestabilizan. Entre ellas la gravedad, el movimiento Browniano y las fuerzas de Van der Waals (factores de Inestabilidad, son fuerzas de atracción producidas por el movimiento continuo de las partículas). Obviamente algunos

fenómenos afectan el sistema mucho más que otros. Por ejemplo la influencia de la gravedad es despreciable. [2]

Tabla 2. Propiedades de los coloides

| | | |
|------------------------------|--|--|
| Propiedades Ópticas | Dispersión de la luz | (Efecto de Tyndall): La dispersión de la luz es proporcional al tamaño de las partículas. |
| | Opalescencia | Las soluciones coloidales son incoloras generalmente. Sin embargo algunas pueden ser coloreadas. Esto depende de la diseminación de la luz y a la adsorción selectiva bajo cierta longitud de onda. |
| Propiedades Cinéticas | Movimiento Browniano | Movimiento constante e irregular de los coloides |
| | Difusión | <p>Dispersión por alta energía cinética. Responde a la ley de Fick:</p> $\frac{dm}{dt} = -AD \frac{dc}{dx}$ <p>Donde: x: dirección de difusión c: concentración t: tiempo m: masa D: coeficiente de difusión A: área</p> |
| | Presión osmótica | Presión hidrostática que iguala dos medios agua y sistema coloidal, el paso de agua iguala las concentraciones en ambos medios separados por una membrana semipermeable. |
| Propiedades de la superficie | Superficie específica en general es muy alta | Debido a que las partículas son muy pequeñas. Esto permite que tengan una gran capacidad de adsorción de sustancias. |
| Propiedades electrocinéticas | Coloides en general tienen carga eléctrica | Pueden ser afectados por campos eléctricos. |

1.1.2.2 Color. El color es la capacidad del agua para absorber ciertas radiaciones del espectro visible. El color natural en el agua existe debido al efecto de partículas coloidales cargadas negativamente.

Dos tipos de color se reconocen en el agua: el color verdadero, o sea el color de la muestra una vez que se ha removido su turbidez, y el color aparente, que incluye no solamente el color de las sustancias en solución y coloidales sino también el color debido al material suspendido. El color aparente se determina sobre la muestra original, sin filtración o centrifugación previa.

La remoción del color es una función del tratamiento del agua y se practica para hacer un agua adecuada para usos generales o industriales. La determinación del color es importante para evaluar las características del agua, la fuente del color y la eficiencia del proceso utilizado para su remoción; cualquier grado de color es objetable por parte del consumidor y su remoción es, por tanto, objetivo esencial del tratamiento.

1.1.2.3 Olor y sabor. Estos parámetros son determinaciones organolépticas y subjetivas, para dichas observaciones no existen instrumentos de observación, ni registros, ni unidades de medida. Los olores y sabores en el agua con frecuencia ocurren juntos y en general son prácticamente indistinguibles.

Muchas pueden ser las causas de olores y sabores en el agua; entre las más comunes se encuentran materia orgánica en solución, cloruro de sodio, sulfato de sodio y magnesio, hierro y manganeso, fenoles, aceites, productos de cloro, diferentes especies de algas, hongos, etc.

La determinación del olor y el sabor en el agua es útil para evaluar la calidad de la misma y su aceptabilidad por parte del consumidor, para el control de los procesos de una planta y para determinar en muchos casos la fuente de una posible contaminación.

El método más usado consiste en determinar la relación de dilución a la cual el olor o sabor es apenas detectable. El valor de dicha relación se expresa como número detectable (ND) de olor o de sabor.

1.1.2.4 Temperatura. La determinación exacta de la temperatura es importante para diferentes procesos de tratamiento y análisis de laboratorio. Para obtener buenos resultados, la temperatura debe tomarse en el sitio de muestreo. Normalmente, la determinación de la temperatura puede hacerse con un termómetro de mercurio de buena calidad.

1.1.2.5 Sólidos. Se clasifica toda la materia, excepto el agua contenida en los materiales líquidos, como materia sólida.

Tabla 3. Relación entre sólidos y su determinación

| Sólidos | Determinación |
|---------------------------|---|
| Sólidos totales | Es la materia que permanece como residuo después de evaporación y secado a 103°C. El valor de los sólidos totales incluye material disuelto y no disuelto. |
| Sólidos disueltos | Ó residuo filtrable. Son determinados directamente o por diferencia entre los sólidos totales y los sólidos suspendidos. Si la determinación es directa y el residuo de la evaporación se seca a 103 – 105 °C, el incremento de peso sobre el de la cazuela vacía representa los sólidos disueltos. |
| Sólidos suspendidos | Ó residuo no filtrable o material no disuelto, son determinados por filtración a través de un filtro de asbesto o de fibra de vidrio, en un crisol Gooch previamente pesado. El crisol con su contenido se seca a 103 – 105°C; el incremento de peso, sobre el peso inicial, representa el contenido de sólidos suspendidos. |
| Sólidos volátiles y fijos | El procedimiento estándar consiste en someter las cazuelas, con el residuo retenido después de completar el ensayo para sólidos totales o el crisol Gooch, luego de completar el ensayo para sólidos suspendidos, a calcinamiento en una mufla, a una temperatura de 550 ± 50 °C, durante quince a veinte minutos. La pérdida de peso se registra como mg/L de sólidos volátiles y el residuo como sólidos fijos. |
| Sólidos sedimentables | La denominación se aplica a los sólidos en suspensión que se sedimentarán, en condiciones tranquilas, por acción de la gravedad. La determinación se hace llenando un cono Imhoff de un litro de volumen y registrando el volumen de material sedimentado en el cono, al cabo de una hora, en ml/L. |

1.1.2.6 Conductividad y resistividad. La conductividad del agua es una expresión numérica de su habilidad para transportar una corriente eléctrica, que depende de la concentración total de sustancias disueltas ionizadas en el agua y de la temperatura a la cual se haga la determinación. Por esta razón, el valor de la conductividad se usa mucho en análisis de aguas para obtener un estimativo rápido del contenido de sólidos disueltos.

1.1.3 Parámetros y propiedades químicas

1.1.3.1 Alcalinidad. La alcalinidad de un agua puede definirse como su capacidad para neutralizar ácidos, como su capacidad para reaccionar con iones hidrógeno, como su capacidad para aceptar protones o como la medida de su contenido total de sustancias alcalinas.

Contribuyen a la alcalinidad los iones bicarbonato, carbonato y oxhidrilo, pero también los fosfatos y ácidos de carácter débil. Los bicarbonatos y los carbonatos pueden producir dióxido de carbono en el vapor, que es una fuente de corrosión en las líneas de condensado. También pueden provocar espumas, o provocar arrastre de sólidos con el vapor y fragilizar el acero de las calderas. Se mide por titulación con una solución valorada de un alcalino o un ácido según sea el caso y estos dependen de la concentración de los iones hidroxilos, carbonato y bicarbonato. Cuando la alcalinidad es menor de 10 ppm es recomendada para el uso doméstico. Se corrige por descarbonatación con cal; tratamiento con ácido o desmineralización por intercambio iónico.

1.1.3.2 Acidez. La acidez de un agua puede definirse como su capacidad para neutralizar bases, como su capacidad para reaccionar con iones hidróxido, como su capacidad para ceder protones o como la medida de su contenido total de sustancias ácidas. La causa más común de acidez en aguas es el dióxido de carbono, este se combina con el agua para formar un ácido débil, inestable, ácido carbónico. El cual se descompone muy fácilmente.

1.1.4 Parámetros bacteriológicos. La bacteria *Escherichia coli* y el grupo coliforme en su conjunto, son los organismos más comunes utilizados como indicadores de la contaminación fecal. Las bacterias coliformes son microorganismos de forma cilíndrica, capaces de fermentar la glucosa y la lactosa. Otros organismos son los estreptococos fecales y los clostridios. Estos últimos son anaerobios, formadores de esporas; estas son formas resistentes de las bacterias capaces de sobrevivir largo tiempo.

El análisis del agua se realiza con el método de los tubos múltiples y se expresa en términos de el “número más probable” (índice NMP) en 100 ml de agua. Las aguas con un NMP inferior a 1, son potables. Según el destino del agua, la eliminación de bacterias se realiza por filtración, o esterilización por luz ultravioleta, cloración y ozonización.

1.1.5 Parámetros radiológicos. Hasta hace poco tiempo este tipo de parámetros no era importante, pero conforme avanza el desarrollo industrial la presencia de sustancias radiactivas en el agua es un riesgo de relevancia creciente.

Su importancia es más sanitaria que industrial. En la actualidad se ha reconocido la necesidad de implantar normas alimentarias, esto debido a que en ciertos lugares del mundo la irradiación natural de fondo es considerable, algunos peces pueden concentrar metales pesados. [3]

1.1.6 Contaminación del agua. Esta se define como la presencia de sustancias u organismos extraños en un cuerpo de agua en tal cantidad y con tales características que impiden su utilización con propósitos determinados. Los contaminantes pueden ser naturales o antropogénicos. Sin embargo, existen dos tipos de tratamientos de aguas: el tratamiento de aguas para su acondicionamiento al consumo humano, ya que el agua tal y como se encuentra en la naturaleza no puede ser utilizada por el hombre, dado que puede contener sustancias que provocan daños en la salud, y el tratamiento de aguas residuales, que se aboca a disminuir la gran cantidad de contaminantes del agua una vez que fue utilizada por el hombre para actividades agrícolas, industriales o domésticas. Ambos tratamientos tienen los mismos principios pero el tratamiento de aguas residuales es más complejo debido a que la cantidad de contaminantes contenidos es más alta.

1.1.7 Tratamiento del agua. El tratamiento de aguas es una de las formas más antiguas de protección para la salud pública. Desde hace muchos años, el hombre ha tratado el agua para eliminar residuos, reducir los riesgos a la salud y mejorar su calidad en cuanto a su apariencia, olor, color y sabor. [4]

Tabla 4. Tratamiento del agua

| Tratamiento | Características |
|-------------------------|---|
| Tratamientos físicos | Son los que no generan sustancias nuevas sino que concentran los contaminantes al evaporar el agua o filtran los sólidos de tamaño considerable. Los tratamientos físicos más comunes son: filtración, adsorción, aereación, clarificación o sedimentación. |
| Tratamientos químicos | Dan como resultado la formación de nuevas sustancias, los más comunes son la coagulación, desinfección, ablandamiento y oxidación. |
| Tratamientos biológicos | Utilizan organismos vivos para provocar cambios químicos, este tipo de tratamientos puede ser visto como una modalidad de tratamiento químico, entre los que podemos mencionar la digestión aerobia y anaerobia |

1.2 Suelos

1.2.1 Generalidades. El suelo es la delgada capa de corteza terrestre en la que habitan los seres humanos y que es afectada por los cambios climatológicos y la descomposición de los organismos. En el suelo se han desarrollado bajo diferentes condiciones climáticas una gran variedad de material rocoso de diversos orígenes. Los distintos tipos de suelo varían en su color, grosor, en el número de capas, en la cantidad de arcilla, sales y material orgánico que contienen. Estos factores afectan la movilidad de los contaminantes a través del suelo.

El suelo es esencial para la vida, las plantas toman de ahí su alimento a través de la cadena alimenticia, y todos los animales dependen del mismo. Existen tres tipos de roca que conforman la corteza de la tierra: la roca ígnea que es material de lava solidificada, la roca sedimentaria que es el resultado de la acción del clima sobre las rocas ya existentes y la roca metamórfica que originalmente fue roca sedimentaria o ígnea pero que fue modificada por la temperatura, la presión y fluidos químicos activos. Estas rocas conforman lo que comúnmente llamamos subsuelo o tierra. La formación del suelo es un proceso continuo en el que intervienen los organismos y las condiciones climáticas. Existe gran cantidad de actividades físicas, químicas y biológicas que van dando forma al suelo y cambiando sus características. [5]

1.2.2 Características físicas

1.2.2.1 Textura. La meteorización de las rocas y la formación de nuevos minerales, produce partículas de diferentes tamaños y composición química. Estas partículas, componentes del suelo, se denominan, en forma convencional: arenas, limos y arcillas. Estos grupos de partículas conforman la textura del suelo. De la textura del suelo dependerá su comportamiento físico y químico; y también el contenido de nutrientes disponible para las plantas. Con el término textura nos referimos a las partículas individuales que se agrupan por tamaño. Estos grupos, llamados fracciones, son tres: arena, limo y arcilla.

Las partículas de arcilla: (<0,002 mm) están constituidas principalmente de aluminosilicatos de origen secundario. Las partículas de arena son más grandes, se encuentran sueltas y se ven a simple vista. Las partículas medianas, como el limo se puede observar como polvo, cuando están secas. Las partículas más pequeñas no se pueden ver a simple vista y reciben el nombre de arcillas. En algunos suelos, existen fragmentos más gruesos (piedras, gravas y arena), que se clasifican por su tamaño.

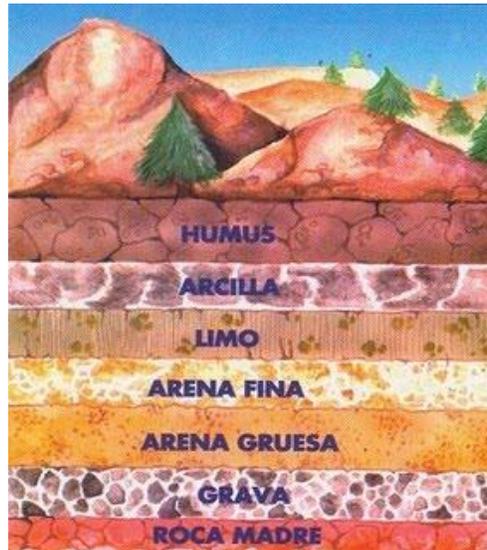


Figura 3. Textura del Suelo

1.2.2.2 Estructura. Las partículas de los suelos tienden a agruparse de forma natural en unidades llamadas agregados mediante diferentes mecanismos:

- **Mecanismos de simple unión:** debido a fuerzas de cohesión, por diversas causas (humedecimiento y secado alterado, presencia de micelios, sustancias gomosas).
- **Mecanismos de cementación:** que originan fuerzas de cohesión entre las fracciones, debido a la presencia, en el suelo, de humus, óxidos, carbonatos y arcillas. Estos agregados pueden adoptar formas características, que tienen distintos tamaños y pueden mantenerse o destruirse.

El grado de estructura de un suelo: su forma, tamaño, arreglo o disposición de los agregados, determina la cantidad, dirección y tamaño de los poros que modifican la permeabilidad del suelo.

[6]

Existen diferentes disposiciones o estructuras que adoptan las partículas minerales:

- **Estructura simple:** es aquella producida cuando las fuerzas debidas al campo gravitacional terrestre son claramente predominantes en la disposición de las partículas; es, por lo tanto, típica de suelos de grano grueso (gravas y arenas limpias) de masa comparativamente importante. Las partículas se disponen apoyándose directamente unas en otras y cada partícula posee varios puntos de apoyo. El comportamiento mecánico e hidráulico de un suelo de esta estructura, queda definido principalmente por dos características: la compacidad del manto y la orientación de sus partículas.

- **Estructura panaloide:** esta estructura se considera típica en granos de pequeño tamaño (0,002 mm de diámetro o algo menores) que se depositan en un medio continuo, normalmente agua y, en ocasiones aire. En estas partículas, la gravitación ejerce un efecto que hace que tiendan a sedimentarse, pero dada su pequeña masa, otras fuerzas naturales pueden hacerse de magnitud comparable; concretamente, si la partícula, antes de llegar al fondo del depósito, toca a otra partícula ya depositada, la fuerza de adherencia desarrollada entre ambas, puede neutralizar al peso, haciendo que la partícula quede detenida antes de completar su carrera; otra partícula puede ahora añadirse y el conjunto de ellas podrá llegar a formar una celda, con cantidad importante de vacíos, a modo de panal.

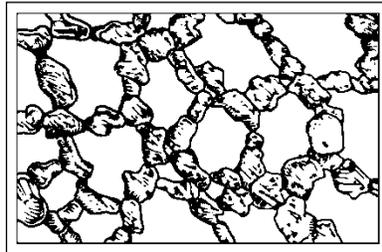


Figura 4. Estructura panaloide

- **Estructura floculenta:** cuando en el proceso de sedimentación, dos partículas de diámetros menores de 0,02 mm llegan a tocarse, se adhieren con fuerza y se sedimentan juntas; así, otras partículas pueden unirse al grupo, formando un grumo, con estructura similar a un panal. Cuando estos grumos llegan al fondo forman a su vez panales, cuyas bóvedas no están ya formadas por partículas individuales, sino por los grumos. Así, se produce una estructura muy blanda y suelta, con gran volumen de vacíos, llamada floculenta y, a veces, panaloide de orden superior.

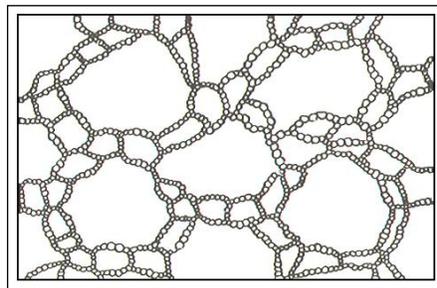


Figura 5. Estructura floculenta

- **Estructuras compuestas:** se considera que las estructuras anteriores rara vez se presentan puras en la naturaleza, pues la sedimentación comprende partículas de todos los tamaños y tipos, para las que rigen las leyes de la naturaleza de modo diferente.

En estas formaciones se define un esqueleto constituido por los granos gruesos y por masas coloidales de flóculos que proporcionan nexo entre ellos. [7]

1.2.2.3 Color. El color es una propiedad de los suelos, que se debe principalmente a su composición mineralógica, contenido de materia orgánica y condiciones de aireación. El color claro del suelo, puede estar dado, tanto por la presencia de minerales claros, como de sales, carbonatos y sulfatos, estos suelos indican un deficiente nivel de fertilidad; por lo tanto requieren de enmiendas orgánicas o químicas.

Tabla 5. Color del suelo

| Color | Indicativo |
|---------------------------------------|--|
| Negro | Presencia de materia orgánica. La intensidad del color varía según el mayor o menor contenido de materia orgánica, lo cual manifiesta condiciones nutricionales aceptables para sostener un cultivo. |
| Amarillo | Asociado a la hidratación del hierro. |
| Rojo | Debido a la oxidación de los compuestos que tiene hierro. Estos colores son indicadores de buena circulación de aire, buena actividad de microorganismos y un buen drenaje. |
| Gris, el olivo o el azulado | Son debido a la baja o ninguna oxidación del hierro y al predominio de condiciones reductantes (falta de aireación), como en suelos encharcados o mal drenados. |
| Manchas amarillas, rojizas o azuladas | Indican fluctuaciones del nivel freático o presencia de capas impermeables, mal drenaje y escasa aireación. |

1.2.2.4 Porosidad. En el suelo, se encuentran espacios que quedan entre las partículas, o entre los agregados, que son ocupados por aire y agua. Son los poros. La porosidad del suelo es la suma de los poros de diferentes tamaños. El tamaño de los poros está relacionado directamente con la textura y la estructura del suelo.

Los poros grandes y medianos (macroporos) abundan en suelos arenosos y sueltos y en suelos con estructura granular. Son ocupados por aire y sirven para la infiltración, permiten la rápida circulación de aire y agua.

Los poros finos y muy finos los encontramos en suelos de texturas medias y finas. Y los microporos, en suelos arcillosos. La circulación de agua y aire en los poros finos y microporos es lenta.

La cantidad de poros grandes, medianos y finos es más importante, que la cantidad total de espacios (porosidad total), ya que los poros grandes, permiten establecer el equilibrio aire-agua en el suelo.

1.2.2.5 Consistencia. Es el comportamiento que adopta el suelo frente a las presiones mecánicas o manipulaciones. La consistencia se considera como una combinación entre las propiedades del suelo, que dependen de la humedad y la atracción de las partículas.

1.2.2.6 Profundidad efectiva. Se refiere al espesor del suelo que las raíces de las plantas pueden explorar libremente, sin ninguna dificultad. Los factores que pueden limitar la profundidad efectiva, son: presencia de roca, capas endurecidas, piedras y gravas en forma de capas, aguas subterráneas (nivel freático), capas con alta concentración de sales, etc.

1.2.3 Características mineralógicas. La composición física, mineral y química del material parental (formado por los agentes atmosféricos a partir de la roca madre) juega un papel decisivo en la formación del suelo, en sus características físico- químicas y en su fertilidad natural (capacidad de abastecimiento de nutrientes o reserva mineral).

Los materiales que dan origen al suelo son: materiales ígneos (proviene del magma solidificado en diferentes condiciones de profundidad, temperatura y presión), materiales sedimentarios (corresponden a sedimentos consolidados o no), materiales metamórficos (proviene de rocas ígneas o sedimentarias transformadas) y materiales orgánicos.

Durante los procesos de formación del suelo, se generan nuevos minerales a partir de los minerales primarios, del material parental: feldespatos, micas, anfíboles y piroxenos. Estos nuevos minerales son las arcillas que corresponden al material coloidal mineral del suelo, < 0,002 mm de diámetro.

1.2.4 Características químicas

1.2.4.1 Reacción del suelo. Este término se usa para indicar el grado de “acidez” o “alcalinidad” del suelo; que se expresa por el pH. Esta propiedad determina la solubilidad de los elementos y las posibilidades de crecimiento de las plantas. A mayor presencia de hidrógeno en un suelo, mayor será su acidez. Por lo tanto, la solubilidad de algunos nutrientes será menor. Rara vez excede el

valor de pH 10. Así, condiciones de alcalinidad muy fuerte, ocurren en suelos de climas áridos o semiáridos, donde hay presencia de carbonatos y bicarbonatos de sodio.

1.2.4.2 Presencia de carbonatos y sulfatos. Los carbonatos de calcio y magnesio, que es posible encontrar en cantidades apreciables, en el suelo, pertenecen a las formas minerales de calcita y en menor cantidad de dolomita y/o magnesita. También en las áreas secas, se puede encontrar en el suelo, acumulaciones de sulfato de calcio, o sea de yeso, que por lo general están asociadas con los carbonatos de calcio/magnesio. La presencia de pequeñas cantidades (<3%) de carbonatos de calcio/magnesio o de yeso en el suelo, es beneficiosa, porque el calcio y el magnesio mejoran la agregación del suelo, estabilizan la estructura y aumentan la proporción de poros grandes.

1.2.4.3 Materia orgánica. Está formada por los restos de animales y vegetales. Sobre este material actúan una infinidad de microorganismos que lo descomponen y lo transforman en otras materias. Este modifica las propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos, y tiene un efecto positivo sobre la estructura del suelo, en la formación de agregados estables, el aumento de la capacidad de retención de agua, la mejora del intercambio de gases y la mejora del drenaje.

1.2.4.4 Capacidad de intercambio catiónico. El material coloidal del suelo inorgánico (arcillas) y orgánico (humus), presenta una superficie con carga eléctrica negativa, que permite el almacenamiento e intercambio de iones de carga positiva o cationes. El intercambio catiónico, es una de las propiedades físico-químicas del suelo, más importantes. Es una reacción química reversible, esto es, que los cationes, pueden entrar y salir del complejo de intercambio a la solución del suelo. Lo cual significa que los cationes retenidos en la superficie de los coloides minerales y orgánicos, pueden ser reversiblemente reemplazados, por aquellos de la solución del suelo.

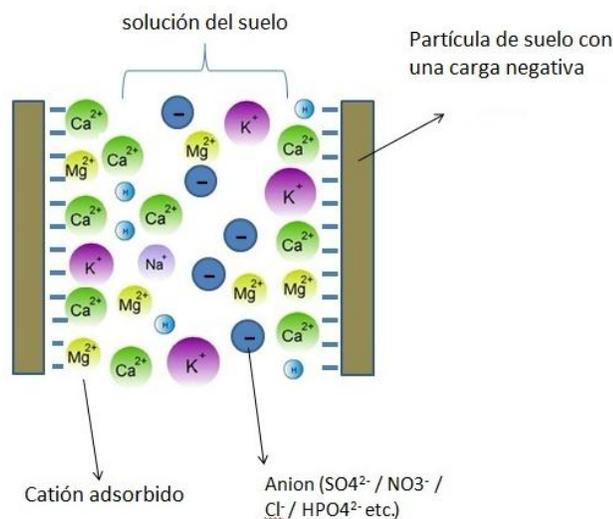


Figura 6. Capacidad de intercambio catiónico del suelo

1.2.5 Contaminación de suelos. Desde siempre, el suelo ha sido utilizado para depositar los residuos, incluyendo los que han sido removidos del aire y de la tierra. En los últimos años, la mayor parte de los esfuerzos en cuanto a la protección ambiental se han abocado a limpiar el aire y el agua, así como en evitar que se sigan contaminando, esto porque su relación con los problemas de salud en la población es más directa. Sin embargo, no se deben descuidar los aspectos de contaminación del suelo, ya que amenazan no sólo a los usos futuros del mismo sino también la calidad de aire circundante, el agua superficial y el agua subterránea, debido a que los contaminantes en la superficie de la tierra se transportan hacia el aire como pueden ser las bacterias o virus que se propagan en los tiraderos a cielo abierto o cuando un relleno sanitario no cumple con las características idóneas de diseño y puede provocar que los lixiviados se transfieran hacia el agua subterránea.

En algunas ocasiones la contaminación es el resultado de la aplicación directa de plaguicidas o fertilizantes en la tierra o puede deberse al almacenamiento, manejo o disposición inadecuados de sustancias tóxicas. Por otra parte los residuos provenientes de fuentes industriales pueden poner en peligro la salud humana y el ambiente; por ejemplo, la filtración provocada por el derrame de sustancias químicas puede provocar la contaminación del suelo y del agua subterránea. [8]

1.3 Lixiviados

1.3.1 Generalidades. Los lixiviados son los líquidos que se han percolado a través de los residuos sólidos y de los que se han extraído materiales suspendidos y disueltos. En la mayoría de los casos se forman por la descomposición de los residuos y por los líquidos que han entrado en los rellenos provenientes de fuentes externas como drenaje superficial, filtración de agua de lluvia y agua subterránea.

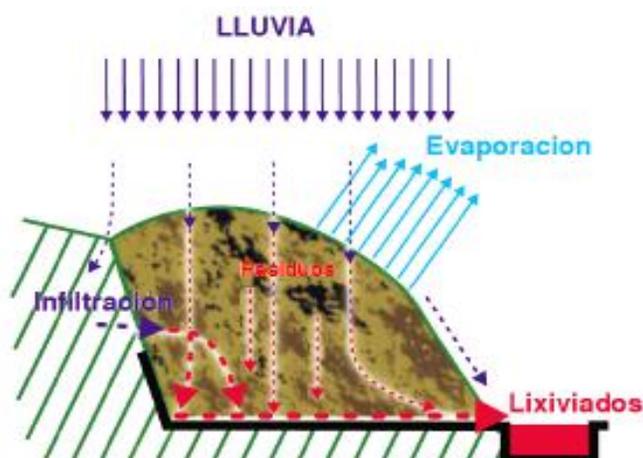


Figura 7. Producción de lixiviados

En condiciones normales se encuentran moviéndose en forma vertical a través de los diferentes estratos; sin embargo, en algunas ocasiones pueden presentar movimiento lateral, dependiendo de las características del material circundante. [9]

Los lixiviados contienen constituyentes de desecho que son solubles, que no son retenidos por el suelo y que no son degradados química o bioquímicamente. Algunos de los constituyentes potencialmente dañinos del lixiviado son producto de transformaciones químicas o bioquímicas de los residuos. Las características físico-químicas de un lixiviado dependen de una serie de factores tales como: la naturaleza y la cantidad de los residuos almacenados; la antigüedad y forma de explotación del vertedero; la climatología del lugar o la época del año considerada.

Con una alta compactación del vertedero ($\geq 0,8 \text{ t/m}^3$) se genera una cantidad de lixiviados entre el 15 y 25% de la precipitación anual. En un vertedero con baja compactación ($\leq 0,8 \text{ t/m}^3$) se genera una cantidad de lixiviados entre 25-40% de la precipitación anual. Por lo tanto, cuanto mayor sea la compactación, menor será la producción de lixiviado.

El primer paso para tratar el lixiviado es caracterizarlo totalmente, en particular con un análisis químico completo de los posibles constituyentes de los residuos y de sus productos químicos y metabólicos. Las opciones disponibles para el tratamiento del lixiviado de residuos peligrosos son, generalmente, los procesos físicos, químicos y bioquímicos para tratar aguas residuales industriales. [10]

Tabla 6. Descripción del tipo de contaminantes presentes en los lixiviados

| Tipo de contaminante | Características |
|-----------------------------|---|
| Sólidos | Se presentan en los lixiviados como sólidos suspendidos y coloidales. Los sólidos coloidales se manifiestan a través de parámetros como la turbiedad, que es muy alta en este tipo de efluentes. En lixiviados, la mayor parte de este tipo de sólidos proviene de material orgánico no biodegradable. |
| Materia orgánica | La descomposición del material orgánico, produce un efluente con altos contenidos de materia orgánica. Las aguas lluvias que percolan a través del depósito arrastran y/o disuelven esta materia orgánica. La materia orgánica en los líquidos lixiviados, como en cualquier agua contaminada con estos compuestos, está normalmente en estado soluble y particulada. |

Tabla 6. (Continuación)

| | |
|--------------------|--|
| Sales disueltas | El líquido cuando percola a través de las celdas, diluye sales minerales presentes en los residuos. Estos son medidos principalmente por los parámetros de Cloruros y sulfatos que son indicadores de salinidad y contaminación de los lixiviados. |
| Nutrientes | El nitrógeno como el fósforo se generan principalmente por la descomposición de la materia orgánica, ya que la basura no contiene una gran variedad de residuos específicos que aporten este tipo de contaminantes. |
| Otros parámetros | Aceites y grasas en general corresponden a valores bajos ya que son poco solubles en agua y la cantidad de grasas en estos residuos es reducida. |
| Tóxicos | Principalmente metales pesados, que en este caso debieran ser nulos o muy bajos |
| Coliformes fecales | Al no recibir residuos de origen domiciliario se considera bajo para este proyecto |

Fuente: ARRELLANO, Javier. Introducción a la Ingeniería Ambiental, Editorial Alfa Omega, Primera Edición, México, 2002, p. 65

1.3.2 Tratamiento de lixiviados. Se procede a realizar su tratamiento de depuración utilizando alguna de las técnicas disponibles.

1.3.2.1 Recirculación. El procedimiento de recirculación, consiste en recoger el lixiviado en una balsa en la zona más baja del depósito de seguridad y remontarlo mediante un sistema de impulsión a la zona más alta del depósito denominada comúnmente “Cabeza de Vertedero”. Esta operación logra mantener en circuito cerrado el lixiviado, dentro de un sistema impermeable sintético a base de geocompuestos (geomembranas, geotextiles y geodrenajes etc.), evitando que se filtre y pueda contaminar las aguas superficiales y subterráneas.

1.3.2.2 Evaporación forzada. La evaporación forzada se fundamenta en la utilización de paneles evaporadores atmosféricos. En ellos se va a eliminar el agua contenida en el lixiviado mediante un proceso de transferencia hacia el aire atmosférico no saturado. Para optimizar esta transferencia se utiliza un medio -panel- con un diseño especial que ofrece una gran superficie específica de contacto y se fuerza la circulación del aire con un grupo motoventilador de alto rendimiento.

1.3.2.3 Tratamiento biológico. Su característica de ser biodegradables la que permite reducir la contaminación presente en los lixiviados mediante tratamientos biológicos. Estos tratamientos, bien aerobios (en presencia de oxígeno) o anaerobios (en ausencia de oxígeno), consiguen disminuir la carga orgánica presente en el lixiviado e, incluso en algunos casos, reducir el contenido en otros nutrientes como nitrógeno o fósforo.

1.3.2.4 Tratamientos físico-químicos. Los tratamientos físico-químicos aplicables a los lixiviados son muy variados, limitándose algunos de ellos a una mera modificación de pH. Uno de los procesos físico-químicos habitualmente más utilizados en el tratamiento de lixiviados es el de coagulación-floculación, empleándose distintos tipos de productos químicos para el proceso. Los procesos de oxidación avanzada también están siendo muy utilizados en el tratamiento de lixiviados. En ellos se suele combinar la adición de reactivos oxidantes, con procesos de ozonización o de radiación ultravioleta lo que permite eliminar del lixiviado compuestos que pueden permanecer después de un tratamiento biológico.

1.3.2.5 Tratamiento por membranas. Las membranas más utilizadas en el tratamiento de lixiviados son las de ósmosis inversa ya que produce un efluente de acuerdo a las exigencias más estrictas de la normativa ambiental vigente. Con el fin de aumentar la eficacia del tratamiento, la ósmosis inversa puede combinarse con otros tipos de membrana. El mayor problema de los tratamientos con membranas es el fácil ensuciamiento de las mismas que hace que su vida útil sea reducida. Para evitar esto se ha empezado a utilizar las membranas vibratorias que permiten, simultáneamente al filtrado del lixiviado, la limpieza de la membrana aumentando de ese modo el tiempo de duración de la misma en condiciones de funcionamiento.

1.3.2.6 Procedimientos naturales de tratamiento. Cuando la cantidad de lixiviados es pequeña, los tratamientos anteriormente citados pueden resultar excesivamente costosos, resultando, en esos casos, más útiles los tratamientos naturales. Estos consisten en la utilización de humedales naturales o artificiales para la reducción de la contaminación existente en los lixiviados. [11]

1.3.3 Ensayo de lixiviación

1.3.3.1 Test TCLP. El presente procedimiento ha sido diseñado para determinar la característica de toxicidad por lixiviación de un residuo, sea este líquido, sólido o una mezcla de estas fases, a partir de un análisis practicado a una muestra del lixiviado o extracto del mismo obtenido bajo ciertas condiciones estándares (EPA 1311). En definitiva, el procedimiento consiste en determinar la

movilidad en el residuo de determinados constituyentes tóxicos, sean estos elementos o compuestos químicos, tanto de origen orgánico como inorgánico.

Este procedimiento es reconocido por la literatura especializada en la identificación y caracterización de residuos, con el nombre “Test TCLP” por su nombre en inglés, Toxicity Characteristic Leaching Procedure.

No será necesario la realización del test TCLP en las siguientes situaciones:

- Si se demuestra, a través de un análisis total practicado al residuo, la ausencia en él de los constituyentes tóxicos o, habiéndose detectado la presencia de los mismos, sus concentraciones son tan bajas que nunca podrían igualar o superar las máximos permisibles establecidos por la normativa sobre residuos peligrosos.
- Si se demuestra, a través de un análisis practicado a cualquiera de las fracciones líquidas del residuo, que los contenidos de uno o más de los constituyentes tóxicos son tan altos que podrían igualar o superar las concentraciones máximas permisibles establecidas en la normativa sobre residuos peligrosos. En este caso no se requerirán análisis adicionales y el residuo será considerado peligroso.

Para decidir sobre la realización del test TCLP, se debe hacer un análisis del origen o fuente de generación del residuo. Esto, con el fin de identificar los eventuales constituyentes tóxicos que éste pudiera contener y, en el caso que no se disponga de antecedentes suficientes descartar de antemano la presencia de alguno de ellos en el residuo. De no ser posible tal estimación, entonces se deberá recurrir a un análisis de laboratorio para determinar cualitativamente y, en caso que corresponda, un análisis cuantitativo del o los constituyentes tóxicos eventualmente presentes en el residuo.

El test TCLP se debe realizar sólo en caso que el análisis antes mencionado demuestre que el residuo contiene alguno de los constituyentes tóxicos indicados en la normativa sobre residuos peligrosos, en cantidades tales que, si éstos difundieran totalmente al lixiviado o extracto del test TCLP, este último podría igualar o superar alguno de los máximos permisibles establecidos en la misma normativa sobre residuos peligrosos.

En el caso de residuos líquidos, es decir, aquellos con un contenido de material sólido (en base seca) inferior al 0,5 % en peso, se entenderá por lixiviado o extracto del residuo a la fase líquida que resulte de la filtración del residuo a través de un filtro de fibra de vidrio.

Para los residuos que contienen un porcentaje de sólidos superior o igual al 0,5 % en peso, se debe proceder a realizar, si corresponde, una separación de las fases líquida y sólida. La fase líquida, si existe, se almacena para un análisis posterior.

La fase sólida, por otra parte es sometida a una reducción de tamaño, en el caso que sea necesario y, posteriormente a un proceso de extracción. La fase sólida, dependiendo de su alcalinidad, es puesta en contacto, durante un determinado período y con agitación, con una solución ácida o básica (solución lixivante). La cantidad empleada de solución lixivante equivale a 20 veces el peso de la muestra de fase sólida analizada. Luego de la extracción, la solución resultante es filtrada. Esta última solución constituye el lixiviado del test TCLP. Si existe compatibilidad entre la fase líquida del residuo y la solución resultante de la extracción de la fase sólida del mismo residuo (esto es, si al mezclarse no se presentan problemas de inmiscibilidad), estos líquidos pueden ser mezclados y analizados en forma conjunta. Tal mezcla constituirá el lixiviado del test TCLP. Por lo contrario, si existe incompatibilidad, ambos líquidos deben analizarse por separado y los resultados se deben combinar matemáticamente para obtener una concentración promedio que represente al conjunto.

Un residuo es considerado peligroso si el lixiviado del test TCLP contiene alguno de los constituyentes tóxicos indicados en la normativa sobre residuos peligrosos, en concentraciones que igualen o superen los valores máximos permisibles señalados en la misma normativa. [12]

1.4 Parámetros fisicoquímicos

1.4.1 Cianuros. Anión no metálico inorgánico con la estructura $(C\equiv N)^-$. El HCN o cianuro de hidrógeno es un gas tóxico soluble en agua que se desprende a pH menor de seis. Concentraciones altas de HCN afectan el sistema nervioso, los pulmones, el intestino y la piel. Es un veneno fatal en dosis mayores de 50 a 60 mg; se considera que la dosis máxima segura de ingestión es menor de 18 mg/d. Biodegradable en ríos. Los cianuros de sodio y potasio son muy usados en la industria de recubrimiento metálico para mantener la solubilidad de los iones metálicos y en minería de oro y plata. La toxicidad del cianuro depende del pH: a pH mayor de ocho se forman cianatos que luego se descomponen en dióxido de carbono y gas nitrógeno, los cuales son inocuos.

El cianuro, es una sustancia venenosa mortal. Se usa ampliamente en la industria, especialmente para limpieza de metales y en galvanoplastia. Es también uno de los principales contaminantes de los efluentes residuales procedentes del lavado de gases, en las plantas de gas y del coque en hornos de coque. El cianuro se usa ampliamente en ciertas operaciones de procesamiento de minerales. Como resultado del vertimiento en sistemas acuáticos de cianuros, en las operaciones

del procesado o procesamiento de minerales o de otras fuentes., se han detectado numerosas muertes de peces en los sistemas acuáticos superficiales.

Tabla 7. Especies de cianuros caracterizadas

| Especie | Características |
|----------------|---|
| Cianuro libre | Contiene el ion de cianuro no complejo y cianuro de hidrógeno gaseoso o acuoso. |
| Cianuro total | Medida de concentración de cianuro que incluye todo el cianuro libre, todos los complejos de cianuro WAD y todos los cianuros metálicos fuertes. Solo los compuestos relacionados o derivados cianato y tiocianato se excluyen de la definición de cianuro total. |
| Cianuro WAD* | Son aquellos que se disocian y liberan Cianuro Libre cuando se destila en condiciones ácidas débiles. |
| Cianuro CATC** | Cianuro susceptible a cloración, son aquellos que sufren disociación y oxidación cuando se exponen a cloración en condiciones alcalinas. |

* WAD: Weak Acid Dissociable (Cianuro Disociable en Acido Débil)

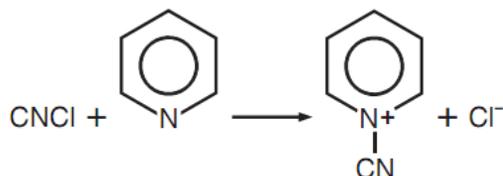
** CATC: Cyanide Amenable To Chlorination (Cianuro Suceptible a Cloración). [13]

La determinación de cianuros envuelve los siguientes pasos:

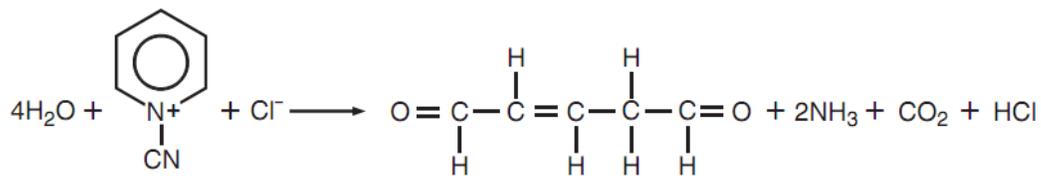
- El cianuro reacciona con cloro (CyaniVer 3) para producir cloruro de cianógeno.



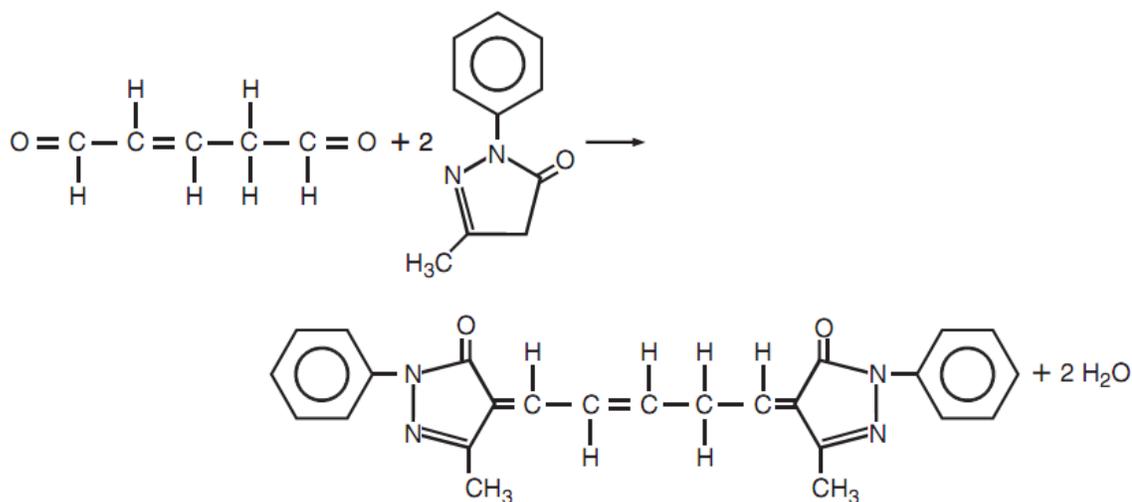
- Un nitrilo intermedio se forma por la adición de piridina (CyaniVer 4). El exceso de cloro se destruye en este punto.



- El nitrilo se hidroliza formando glutaconaldehído; el reactivo se proporciona de la CyaniVer 4.



- Finalmente, CyaniVer 5, contiene un exceso de pirazolona. La reacción con los glutaconaldehído da un color azul. La intensidad del color es directamente proporcional a la cantidad de cianuro presente en la muestra.



Complejo: Color Azul

1.4.2 Cromo hexavalente. Metal muy resistente a la corrosión, usado en la industria galvanostegia, cuya presencia en aguas se debe por lo regular a polución provocada por el hombre. El cromo existe generalmente como cromo metálico, ión crómico Cr trivalente y Cr hexavalente; el más estable es Cr trivalente. Los compuestos de cromo hexavalente; cromato y dicromato, son muy solubles. Las sales de cromo hexavalente son irritantes, y causan náusea y úlceras cuando la exposición es prolongada; al ser inhalado es cancerígeno, produce sensibilización de la piel y daños a los riñones.

El elemento cromo no se encuentra en la naturaleza en estado libre, se lo halla como constituyente de numerosos minerales. La contaminación ambiental con cromo se debe principalmente a causas antropogénicas como resultado de ciertas actividades industriales, entre las que podemos citar, galvanizados (inhibidores de corrosión), pinturas, tratamiento para la preservación de postes de

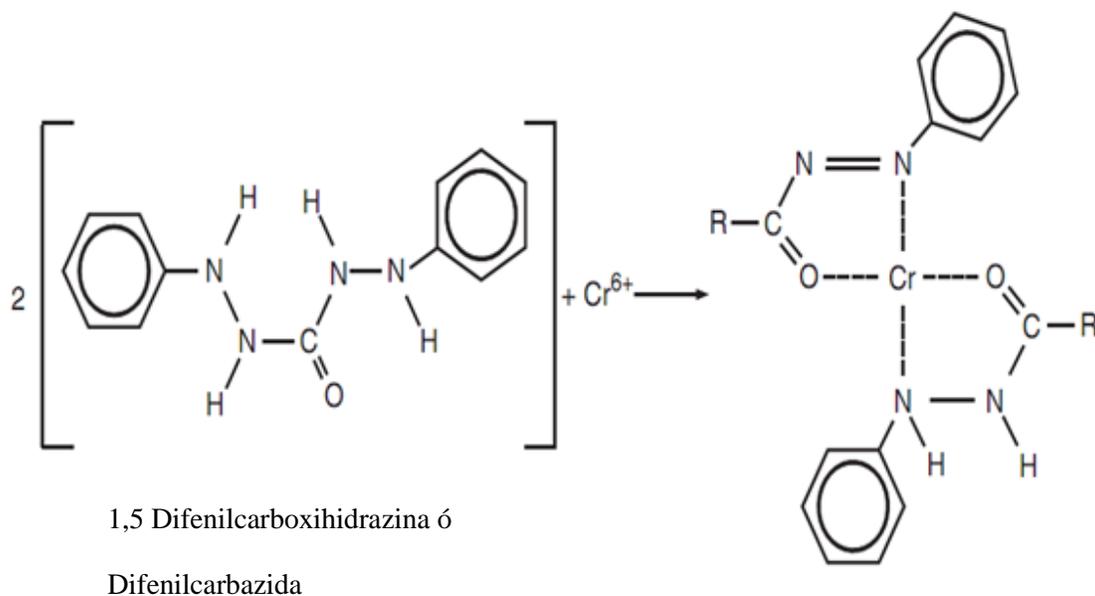
madera, funguicidas, tintas, cortiembres, cerámicas, preservadores de telas, en la fabricación de explosivos, etc.

El cromo metálico carece de toxicidad, por ello se usa en gastronomía: utensilios de cocina, en medicina: instrumental de cirugía, etc. En cambio las especies de cromo hexavalente y cromo trivalente tienen diferentes biodisponibilidad y toxicidad en los seres humanos, y por esta razón, para preservar la salud de la población, se requiere de un estricto control de sus contenidos en muestras ambientales.

Tanto es así que, mientras el cromo trivalente es esencial para el ser humano puesto que participa en el metabolismo de la glucosa, los efectos tóxicos de los derivados del cromo hexavalente están bien comprobados, principalmente se absorbe por vía respiratoria y secundariamente por vía digestiva o cutánea, la inhalación produce, úlceras, dermatitis, etc.

Ambas especies de cromo trivalente y hexavalente pueden coexistir en aguas naturales, efluentes y suelos dependiendo del pH del medio y de sus características de oxidación – reducción. La reacción del cromo hexavalente con la difenilcarbazida es una reacción redox en la cual el cromo hexavalente se reduce a cromo trivalente y el reactivo se oxida a difenilcarbazona, es éste compuesto el que forma el complejo de color rojo-violeta con el cromo trivalente naciente.

Si al cromo trivalente acuoso se le añade el reactivo difenilcarbazona no se origina ninguna coloración, no hay reacción, la causa es la gran inercia del acuocomplejo del cromo trivalente que impide que la reacción ocurra. [14]



El cromo hexavalente entra en el suministro de agua a través de los residuos industriales procedentes de baños de deposición de metal y de las torres de refrigeración industriales donde el cromato se utiliza para inhibir la corrosión del metal.

En los suelos, el cromo trivalente es relativamente inmóvil debido a su gran capacidad de adsorción en los suelos, pero el cromo hexavalente es muy inestable. Las reacciones redox afectan la biodisponibilidad y la toxicidad del cromo en los suelos.

El cromo puede tener distintos estados de oxidación, que corresponden a sus respectivas valencias. Los más importantes son el cromo II, III y VI. En las aplicaciones industriales se utilizan fundamentalmente, los compuestos de cromo VI, debido a sus propiedades ácidas y oxidantes y a su capacidad para formar sales muy coloreadas e insolubles. Los compuestos hexavalentes de cromo más importantes son: el dicromato sódico, el dicromato potásico y el trióxido de cromo.

Este metal se puede presentar en varios estados de oxidación, pero en los sistemas acuosos sólo se encuentran el trivalente y el hexavalente. En relación con el cromo trivalente se encuentra principalmente como catión, siendo el hidróxido muy insoluble ($K_s = 10^{-30}$) mientras que el cromo hexavalente se encuentra como anión en las formas ácido crómico, cromato y dicromato dependiendo una u otra del pH, siendo todas ellas muy solubles. [15]

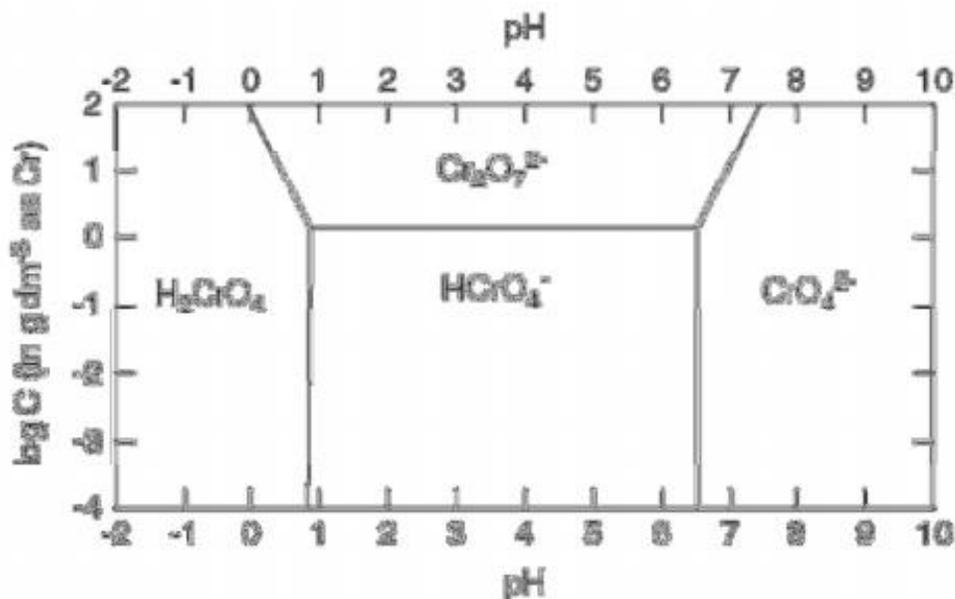
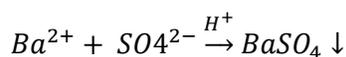


Figura 8. Diagrama de diferenciación del cromo (VI) en agua en función del pH y de la concentración total

1.4.3 Sulfatos. En general el ión sulfato está asociado con magnesio y sodio. Están presentes en muchos compuestos inorgánicos y como resultado de procesos naturales o de la actividad humana; las fuentes principales son las rocas y los suelos sedimentarios. Son comunes las sales de sulfatos de los metales alcalinos como potasio, sodio y magnesio, las cuales son muy solubles. Los sulfatos se introducen en las aguas como resultado de la polución con aguas residuales y lluvia ácida, puesto que los óxidos de azufre producidos durante la combustión de combustibles fósiles son transformados en ácido sulfúrico en la atmósfera. La concentración de sulfatos en aguas oscila grandemente, encontrándose valores típicos entre 1 y 500 mg/L. [16]

Sulfato en aguas naturales tiene un amplio intervalo de concentración. En aguas de mina y efluentes industriales con frecuencia contienen grandes cantidades de sulfato por la oxidación de la pirita (sulfuro de hierro) y por el uso del ácido sulfúrico. El sulfato puede ser beneficioso o perjudicial en el agua utilizada para la fabricación y suministro doméstico. La presencia de sulfato es ventajosa en la producción de sabores en la industria cervecera. En los sistemas de agua para uso doméstico, los sulfatos no parecen causar ningún aumento de la corrosión en accesorios de metálicos, pero las concentraciones superiores a 200 mg / l se incrementa la cantidad de plomo disuelto proveniente de las tuberías de plomo. La determinación de sulfato es importante en aplicaciones del campo de petróleo, donde dos o más aguas se mezclan. Las altas concentraciones de sulfato, junto con bario, calcio y estroncio, pueden formar escamas insolubles.

Los sulfatos se determinan por su precipitación cuantitativa con cloruro de bario. La turbidez del sulfato de bario formado es proporcional a la cantidad de sulfato en la muestra, una lectura fotométrica permite determinar la concentración de sulfato con precisión.



1.5 Toma y preservación de las muestras

El objetivo fundamental en los programas de muestreo es obtener una muestra que cumpla con los requisitos de muestreo y almacenamiento, de tal manera que no se deteriore o llegue a contaminarse antes de que llegue al laboratorio. Para esto hay que tener presente las siguientes precauciones generales:

- Antes de llenar el envase, enjuáguelo 2 o 3 veces con el agua que va a ser recolectada, a menos que la botella tenga un preservante.

- Antes de recoger la muestra del sistema de distribución, haga fluir el agua suficientemente para asegurar que la muestra sea representativa de la fuente de abastecimiento.
- Evite las áreas de excesiva turbulencia a causa de su pérdida potencial de constituyentes volátiles y la presencia potencial de vapores tóxicos. Generalmente recoja muestras bajo la superficie en áreas quietas.
- Hay dos tipos de muestras: muestras simples que son tomadas en un sitio específico y en un período de tiempo muy pequeño (típicamente segundos). Muestras complejas que son el resultado de la mezcla de varias colectas simples que son retiradas de un cuerpo de agua a intervalos de tiempo iguales durante un cierto período que se combinan para formar una mezcla uniforme.
- Los frascos por lo general deben ser mantenidos una hora en agua destilada y después secados.
- Para la identificación de recipientes para muestreo se usan etiquetas para prevenir la identificación incorrecta de las muestras. Se adhiere las etiquetas al envase de la muestra antes o a la hora de muestreo. La información de las etiquetas debe de constar de número de muestra, código, parámetro requerido, profundidad de colecta, preservante utilizado, persona responsable, fecha y hora de colecta y tipo de muestra.
- Para el muestreo de cuerpos de agua se deben considerar los siguientes puntos: lavado de frascos, preparación, esterilización, toma de muestra, preservación, corrección por adición de volumen.
- Algunas muestras son más susceptibles que otras de ser afectadas por el almacenamiento antes del análisis. Ciertos cationes se pierden por adsorción o intercambio iónico con las paredes del envase recolector. Ellos son aluminio, cadmio, cobre, cromo, hierro, plomo, manganeso, plata y zinc, los cuales son mejor recolectados en botellas de vidrio o plástico. Además, la actividad microbiológica puede ser responsable de la reducción de sulfato a sulfuro, el cianuro se puede perder por oxidación y el cromo hexavalente puede ser reducido a ión crómico.

Tabla 8. Envase, tipo y tamaño de muestra, preservación y almacenamiento

| Parámetro | Envase | Tamaño mínimo muestra, ml | Tipo de muestra | Preservación | Tiempo máximo de almacenamiento Recomendado/ Regulado |
|---------------|------------------|---------------------------|--------------------|-------------------|---|
| Cianuro total | Plástico/ vidrio | 500 | Puntual/ compuesta | 4°C, NaOH a pH>12 | 24 horas/ 14 días 24 horas si hay sulfuro presente |
| Cromo VI | Plástico/ vidrio | 300 | Puntual | 4°C | 24 horas |
| Sulfatos | Plástico/ vidrio | 100 | Puntual/ compuesta | 4°C | 7 días |

Fuente: MANUAL PARA MUESTREO DE AGUAS Y SEDIMENTOS, Dirección de Medio Ambiente, Primera Edición, Ecuador, 1998, pp. 42-44

Cuando se usan cantidades significativas de preservante se debe hacer una corrección de volumen, utilizando un factor de corrección del volumen que es igual al volumen total de la muestra dividida para el volumen inicial de la muestra y luego se multiplica el resultado del análisis por este factor.
[17]

$$\text{Factor de Corrección} = \frac{\text{Volumen Total de Muestra}}{\text{Volumen Inicial de Muestra}} \quad (1)$$

2. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS DE ANÁLISIS

Los métodos de análisis que se basan en la medición de luz y otras formas de radiación electromagnética son los que más se utilizan en la química analítica. La espectroscopia es una ciencia que estudia las interacciones que suceden entre la radiación y la materia. Los métodos espectroscópicos de análisis miden la cantidad de radiación producida o absorbida por las especies atómicas o moleculares que se analizan. Estos métodos también se clasifican de acuerdo con la región del espectro electromagnético que se utiliza para hacer la medición. Estas regiones incluyen los rayos gamma, rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas y radiofrecuencias. [18]

2.1 Selección del método de análisis

Tabla 9. Principales técnicas analíticas

| Categoría | Propiedad física medida | Técnica |
|-----------|--------------------------------------|---|
| ÓPTICAS | Emisión de radiación por átomos | Fluorescencia atómica Espectroscopía de emisión (rayos γ , rayos X, UV-visible) |
| | Emisión de radiación por moléculas | Fluorescencia (rayos X, UV-visible) Fosforescencia Espectroscopía RAMAN |
| | Absorción de radiación por átomos | Espectroscopía de absorción atómica |
| | Absorción de radiación por moléculas | Absorción de rayos X Espectrofotometría UV-visible Espectrofotometría infrarroja Resonancia magnética nuclear Resonancia de espín electrónico |
| | Dispersión de radiación | Turbidimetría Nefelometría Espectroscopía RAMAN |
| | Refracción de radiación | Refractometría Interferometría |
| | Difracción de radiación | Difracción de rayos X y de electrones |
| | Rotación de radiación | Polarimetría, dicroísmo circular, dispersión óptica rotatoria |

Tabla 9. (Continuación)

| | | |
|------------|-----------------------|--|
| ELÉCTRICAS | Potencial | Potenciometría |
| | Intensidad | Amperometría, polarografía, voltamperometría |
| | Carga | Culombimetría |
| | Conductividad | Conductimetría |
| VARIOS | Relación masa/carga | Espectrometría de masas |
| | Velocidad de reacción | Cinéticos |
| | Térmicas | Métodos de entalpía, conductividad térmica |
| CLÁSICAS | Volumen | Volumetría |
| | Masa | Gravimetría |

Fuente: CAMARA, Carmen. Toma y Tratamiento de muestras. Editorial Síntesis. Primera Edición. Madrid. 2004. p. 40

2.2 Espectro electromagnético

Este abarca un intervalo muy amplio de energías (frecuencias) y por tanto, de longitudes de onda.

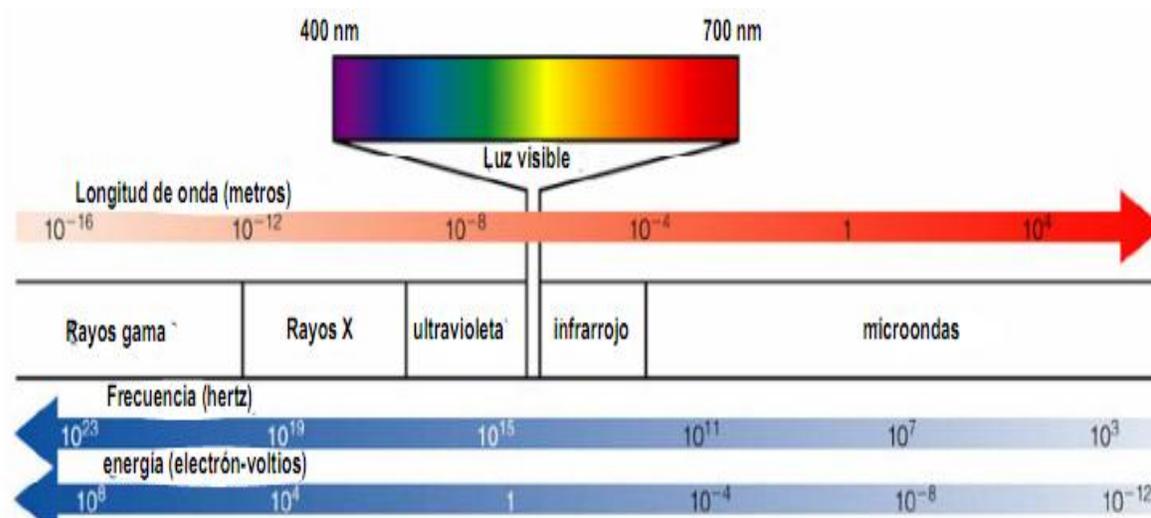


Figura 9. Espectro electromagnético

2.1.1 Región ultravioleta, de 190 a 320 nm. En esta región se utilizan lámparas de deuterio, xenón y de mercurio. Para espectrometría de absorción una lámpara de arco rellena de deuterio produce un espectro continuo con algunas líneas de emisión superpuestas. La intensidad de emisión es adecuada para llevar a cabo espectrometría de absorción en el intervalo de 190 a aproximadamente 320 nm. (Las longitudes de onda más cortas no se utilizan en este trabajo, ya que absorben por sí mismas en este intervalo).

Para medidas de fluorescencia puede ser útil una lámpara de mayor intensidad, ya que la señal fluorescente es proporcional a la potencia de la fuente. Para producir esta potencia mayor, se pueden utilizar lámparas rellenas con xenón o vapor de mercurio a alta presión.

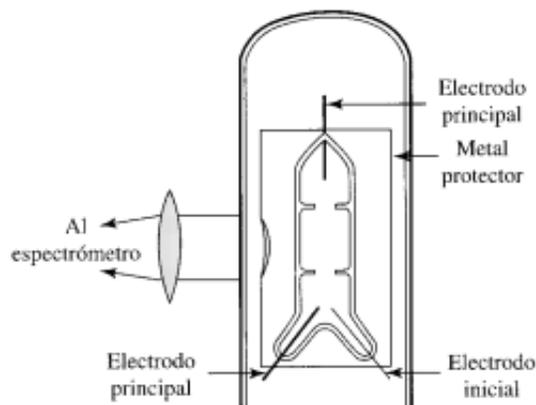


Figura 10. Estructura general de una lámpara de arco.

2.1.2 Región visible, de 320 a 750 nm. En la región visible apreciamos el color visible de una solución y que corresponde a las longitudes de onda de luz que transmite, no que absorbe. El color que absorbe es el complementario del color que transmite.

Por tanto, para realizar mediciones de absorción es necesario utilizar la longitud de onda en la que absorbe luz la solución coloreada. La fuente de radiación visible suele ser una lámpara de tungsteno y no proporciona suficiente energía por debajo de 320 nm. [19]

Tabla 10. Longitud de onda con relación al color

| Intervalo de longitudes de onda (nm) | Color de la luz absorbida | Color complementario transmitido |
|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| 400-435 | Violeta | Amarillo-verdoso |
| 435-480 | Azul | Amarillo |
| 480-490 | Azul-verde | Anaranjado |
| 490-500 | Verde-azul | Rojo |
| 500-560 | Verde | Púrpura |
| 560-580 | Amarillo-verdoso | Violeta |
| 580-595 | Amarillo | Azul |
| 595-650 | Anaranjado | Azul-verdoso |
| 650-750 | Rojo | Verde-azul |

Fuente: SKOOG, Douglas. Química Analítica, Editorial McGraw-Hill, Séptima Edición, México, 2000, p. 585

Esta región utiliza lámparas de filamentos de tungsteno. La fuente común elegida para espectrometría de absorción en la región visible es una lámpara incandescente. Su espectro de radiación es un espectro continuo, de intervalo del ultravioleta al infrarrojo cercano. [20]

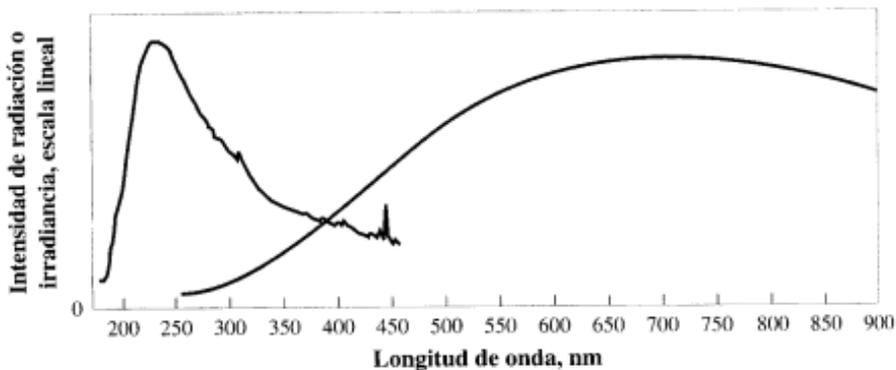


Figura 11. Espectro de la intensidad de radiación de una lámpara de arco de deuterio (izquierda) y una fuente incandescente con una temperatura de 4200 K, tal como una lámpara de filamento de tungsteno (derecha).

2.3 Transmitancia y absorbancia

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad I_0 incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz o cromóforo, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_t), de forma que se cumple:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (2)$$

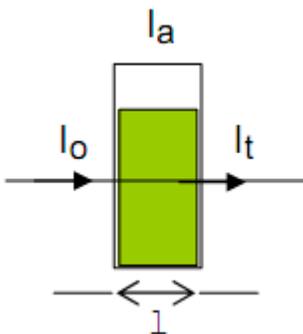


Figura 12. Descripción de longitud de onda

La transmitancia (T) de una sustancia en solución es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra, I_t , y la cantidad de luz que incidió sobre ella, I_0 , y se representa normalmente en tanto por ciento:

$$\%T = \frac{I_t}{I_0} * 100 \quad (3)$$

La transmitancia nos da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra. La relación entre %T y la concentración no es lineal, pero asume una relación logarítmica inversa.

La absorbancia (A) es un concepto más relacionado con la muestra puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo de $1/T$, en consecuencia:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_0} \quad (4)$$

Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ($I_0 = I_t$), la transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda, y entonces A vale $\log 1 = 0$.

2.3.1 Ley de la absorción. La ley de la absorción, también conocida como Ley de Lambert y Beer, o simplemente Ley de Beer, da información cuantitativa de cómo es que la atenuación de la radiación depende de la concentración de las moléculas que la absorben y de la distancia que recorre el rayo en el medio absorbente. Cuando la luz atraviesa una solución de analito, la intensidad de la radiación disminuye como consecuencia de la excitación del analito. Cuanto mayor sea la trayectoria del rayo en la solución de analito de una concentración dada, habrá más especies que absorban la radiación y la atenuación será mayor.

Debido a las interacciones que suceden entre los fotones y las partículas absorbentes, la energía radiante del rayo disminuye desde P_0 hasta P. La transmitancia T de la solución, es la fracción de radiación incidente que transmite la solución, tal como se muestra en la siguiente ecuación. La transmitancia suele expresarse como porcentaje o porcentaje de transmitancia.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

La absorbancia A de una solución está relacionada con la transmitancia en forma logarítmica como lo indica la siguiente ecuación.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (6)$$

Obsérvese que el aumento en la absorbancia de una solución se acompaña de una disminución en la transmitancia. De acuerdo con la Ley de Beer, la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración c de las especies absorbentes y con la longitud de la trayectoria de la radiación b en el medio absorbente; y se expresa mediante la siguiente ecuación.

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc \quad (7)$$

En este caso a es una constante de proporcionalidad llamada absorptividad. Dado que la absorbancia es una cantidad adimensional, la absorptividad debe tener unidades que cancelen las unidades de b y c . Cuando la concentración se expresa en moles por litro y b en centímetros, la constante de proporcionalidad se denomina absorptividad molar y se representa con el símbolo ϵ . [21]

2.3.1.1 Absorción de radiación. Cuando la radiación atraviesa una capa de un sólido, un líquido o un gas, ciertas frecuencias pueden eliminarse selectivamente por absorción, un proceso en el que la energía electromagnética se transfiere a los átomos, iones o moléculas que componen la muestra. La absorción provoca que estas partículas pasen de su estado normal a temperatura ambiente, o estado fundamental, a uno o más estados excitados de energía superior.

De acuerdo con la teoría cuántica, los átomos, moléculas o iones sólo tienen un número limitado de niveles de energía discretos; de modo que para que se produzca la absorción de la radiación, la energía de los fotones excitadores debe coincidir exactamente con la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de las especies absorbentes. Como estas diferencias de energía son características para cada especie, el estudio de frecuencias de la radiación absorbida proporciona un medio para caracterizar los componentes de una muestra.

2.3.1.2 Absorción molecular. Los espectros de absorción de las moléculas poliatómicas, especialmente en estado condensado, son considerablemente más complejos que los espectros atómicos, ya que el número de estados de energía de las moléculas es generalmente enorme si se compara con el de los átomos aislados. La energía, asociada a las bandas de una molécula, está formada por tres componentes: energía electrónica (proviene de los estados energéticos de sus distintos electrones enlazantes), energía vibracional (energía total asociada al elevado número de vibraciones interatómicas presente en las especies moleculares) y energía rotacional (debido a distintos movimientos rotacionales dentro de la molécula). [22]

2.3.1.3 Absorción por los compuestos orgánicos. La absorción de la radiación ultravioleta y visible por las moléculas orgánicas se debe a la excitación de dos tipos de electrones: los electrones compartidos por varios átomos y que participan directamente en los enlaces, y los electrones externos no compartidos que se localizan principalmente en los átomos de oxígeno, halógenos, azufre y nitrógeno.

La longitud de onda en la que absorbe una molécula orgánica va a depender de la fuerza con la que se sujeten sus electrones. Los que se comparten en enlaces sencillos, como los de carbono-carbono o carbono-hidrógeno, están unidos con tal fuerza que sólo es posible la absorción con fotones más energéticos que los UV normales. Los electrones que participan en enlaces dobles y triples se sujetan con menos fuerza y, por tanto, es más fácil excitarlos. Por esta razón, las especies con enlaces insaturados suelen absorber en la región UV. Los grupos funcionales orgánicos insaturados que absorben en la región UV y visible se conocen como cromóforos. La posición del doble enlace y su absorción dependerá del disolvente y de otros detalles estructurales de la molécula.

2.3.1.4 Absorción por especies inorgánicas. En general, los iones y complejos de los elementos de las dos primeras series de transición absorben bandas amplias de radiación visible por lo menos en uno de sus estados de oxidación y, por consiguiente, son coloreados. A parte de estas especies, hay muchos compuestos inorgánicos que absorben en la región UV y visible. Entre estos figuran los iones de nitrato, nitrito y cromato que exhiben una absorción característica en la región UV y visible.

2.3.1.5 Absorción por transferencia de carga. Este tipo de absorción es especialmente importante en el análisis cuantitativo debido a que las absorciones molares son particularmente grandes y se logra una sensibilidad alta. Muchos complejos orgánicos e inorgánicos exhiben este tipo de absorción, de ahí que se les conozca como complejos de transferencia de carga.

2.3.2 Desviaciones de la ley de Beer. La relación lineal entre la absorbancia y la longitud de la trayectoria de la radiación a una concentración fija, es una generalización para la que hay pocas excepciones. Por el contrario, es muy frecuente encontrar desviaciones a la proporcionalidad directa entre absorbancia y concentración (cuando b es constante). Algunas de estas desviaciones, denominadas desviaciones reales, son significativas y representan limitaciones reales de esta ley. A veces se observan desviaciones debidas a la forma en que se mide la absorbancia (desviaciones instrumentales) o como resultado de los cambios químicos asociados a las variaciones de concentración (desviaciones químicas).

2.3.2.1 Desviaciones reales. En la deducción de la ley de Beer que se hizo anteriormente, no se ha considerado que la absorptividad depende del índice de refracción, n , según la expresión:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{verdadero}} \frac{n}{(n^2+2)^2} \quad (8)$$

Como, a su vez, el índice de refracción varía con la concentración, la absorptividad no es rigurosamente constante para cualquier concentración, provocando desviaciones negativas. De todas formas, en la práctica, para concentraciones inferiores a 10^{-3} M puede prescindirse de la influencia de este factor, al ser el índice de refracción esencialmente constante.

2.3.2.2 Desviaciones instrumentales. La necesidad de contar con fuentes de radiación monocromática y evitar la radiación parásita son algunos de los factores prácticos que restringen la aplicación de la ley de Beer. Estrictamente, esta ley se aplica sólo cuando las mediciones se hacen con una fuente de radiación monocromática. Sin embargo, en la práctica, se emplean las fuentes de radiación policromática junto con una rejilla o un filtro para aislar una banda de longitudes de onda que sea más o menos simétrica en torno a la longitud de onda que se va a utilizar. Si la banda seleccionada corresponde a una región en que el analito muestra una absorptividad casi constante, las desviaciones de la ley de Beer serán mínimas. Para evitar estas desviaciones, es conveniente seleccionar una banda de longitudes de onda cercana a la longitud de onda donde la absorción sea máxima y la absorptividad del analito cambie muy poco con la longitud de onda.

La radiación parásita se define como la radiación debida al instrumento y que está fuera de la banda de longitud de onda seleccionada para hacer las mediciones. Este tipo de radiación proviene a menudo de la dispersión y reflexión de las superficies de las rejillas, lentes o espejos, filtros y ventanas. La luz parásita frecuentemente provoca que la absorbancia aparente sea mucho menor que la verdadera absorbancia. Las desviaciones debidas a la luz parásita se vuelven más importantes a medida que aumenta la absorbancia. Para evitar esto, se debe tomar ciertas precauciones o utilizar instrumentos especiales con niveles muy bajos de radiación parásita.

Utilizar celdas no apareadas también puede ser una causa de desviación, que aunque es trivial, también es importante. Las celdas que contienen el analito y el blanco deben tener la misma longitud de trayectoria del rayo, características ópticas iguales, etc.

2.3.2.3 Desviaciones químicas. Se incluyen toda una serie de desviaciones aparentes de la ley de Beer producidas como consecuencia de procesos químicos en los que participan las especies absorbentes.

2.3.2.4 Influencia del equilibrio. Cuando la sustancia problema interviene o forma parte de un sistema en equilibrio con otras especies, el desplazamiento del equilibrio implica una modificación en la concentración, y, en consecuencia, en la absorbancia.

2.3.2.5 Influencia del disolvente. Como consecuencia de las interacciones soluto–disolvente se originan con frecuencia desplazamientos espectrales, ensanchamientos de bandas y otros fenómenos que pueden provocar desviaciones en la ley de Beer. En este sentido, no es posible hacer predicciones de forma general. Únicamente se mencionan algunos términos relacionados con los desplazamientos espectrales: *desplazamiento batocrómico* o desplazamiento hacia el rojo, consiste en un desplazamiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores (este efecto suele producirse en disolventes de alta constante dieléctrica). *Desplazamiento hipsocrómico* o desplazamiento hacia el azul, es el desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas.

2.3.2.6 Influencia de la temperatura. La temperatura puede influir modificando el equilibrio químico de algunos sistemas, así como, en ocasiones, dar lugar a desplazamientos batocrómicos. De todas formas, la temperatura no suele ser un factor a considerar en la mayor parte de los sistemas absorbentes sencillos.

2.3.2.7 Presencia de impurezas en los reactivos. Muchos métodos espectrofotométricos son lo suficientemente sensibles como para detectar cantidades a nivel de trazas, por lo que la presencia de impurezas absorbentes en los mismos reactivos pueden originar errores considerables. Debido a ello, en la práctica analítica ordinaria, las medidas espectrofotométricas se llevan a cabo frente a un blanco constituido por la propia celda, el disolvente y los reactivos. En este sentido interesa que la absorbancia del blanco sea pequeña, pues si es grande, un pequeño error en su medida puede implicar un gran error relativo en el resultado final.

2.3.2.8 Interacciones entre especies absorbentes. Cuando en una disolución existen varias especies absorbentes, la ley de Beer se cumple para cada una de ellas, si todas actúan independientemente. Sin embargo, la interacción entre ellas puede producir alteraciones en la distribución de cargas, como consecuencia de lo cual puede modificarse la energía requerida para la absorción y, en consecuencia, variaciones en la posición, forma y altura de las bandas de absorción. Por otra parte, estas alteraciones en la distribución de cargas también pueden ser originadas por la presencia de sales inertes, con el consiguiente aumento de la fuerza iónica de la disolución.

2.3.2.9 Interacciones soluto–radiación electromagnética. Aunque en sentido estricto no son factores de tipo químico, también deben considerarse otros tipos de interacción entre la radiación y la materia, distintos de los que intervienen en el proceso de absorción. Así, la posible emisión de

resonancia y la presencia de fenómenos fluorescentes y fosforescentes pueden originar desviaciones aparentes en la ley de Beer.

2.3.2.10 Errores personales. En este sentido, los mayores errores suelen cometerse por el uso inadecuado de las cubetas de absorción. Resultan de utilidad las recomendaciones siguientes:

- Es necesario asegurarse de que las cubetas están perfectamente limpias, no rayadas y exentas de huellas o adherencias en las paredes por las que ha de pasar la radiación.
- Las cubetas de vidrio y cuarzo pueden limpiarse con ácido nítrico o con agua regia en frío, pero no con mezcla crómica.
- Una vez limpias, las cubetas deben enjuagarse con agua destilada y con varias porciones de la disolución a medir.
- No deben secarse interiormente, mientras que el exterior debe secarse con papel suave, comprobando, además, que, una vez llena con la disolución problema, no contiene burbujas de aire.
- Aunque se debe trabajar con cubetas idénticas para la muestra y la referencia (blanco), es buena práctica utilizar siempre la misma disolución en cada una de ellas.

2.3.3 Análisis cuantitativo. La espectrofotometría UV y visible es una de las herramientas más poderosas y útiles para el análisis cuantitativo. Las principales características de este método son; su amplia aplicación en sistemas orgánicos y bioquímicos; su sensibilidad razonable, sus límites de detección relativamente altos; su selectividad moderada a alta; su exactitud y precisión razonables, así como su rapidez y conveniencia.

2.3.4 Análisis cualitativo. La espectroscopia UV y visible tiene pocas aplicaciones en el análisis cualitativo debido a que los espectros de muchos compuestos en solución se componen de una o, a lo sumo, unas cuantas bandas anchas, y en las que no se aprecia la estructura fina indispensable para la identificación precisa de un compuesto. Aun así, la posición espectral de una banda de absorción puede dar cierta información sobre las características estructurales de una molécula, o indicar si ésta posee o no determinados grupos funcionales; tales como los grupos fenilo, nitrilo o dobles enlaces conjugados. Los espectros de absorción en la región UV y visible se han catalogado para compararlos con el espectro de absorción de un compuesto puro ya conocido.

Normalmente, en el análisis cualitativo sólo se utiliza la espectroscopia de absorción UV y visible para confirmar la identidad de un compuesto que se ha analizado con una técnica cualitativa más poderosa.

2.4 Espectrofotómetro

2.4.1 Componentes. La medición de absorbancia de la luz por las moléculas se realiza en unos aparatos llamados espectrofotómetros. Aunque pueden variar en diseño, en especial con la incorporación de ordenadores para el análisis de datos, todos los espectrofotómetros constan, de:

- Una fuente de energía radiante: lámpara de deuterio y tungsteno.
- Un monocromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda: filtros, prismas, redes de difracción.
- Un compartimento donde se aloja un recipiente transparente (cubetas o tubos) que contenga la muestra Pueden ser de vidrio, cuarzo o plástico transparente. Para medir en UV se deben usar las de cuarzo o sílice fundido, porque el vidrio no transmite la radiación UV.
- Un detector de luz y un amplificador convertidor de las señales luminosas en señales eléctricas.
- Un registrador o sistema de lectura de datos.

Desde el punto de vista operativo, el primer paso es seleccionar la fuente de luz y longitud de onda a la que se va a realizar la medida. Hay espectrofotómetros de un solo haz (con una sola celdilla para alojar la cubeta con la muestra) y de doble haz (con dos celdillas para dos cubetas).

Se mide primero la absorbancia del disolvente (conocido como blanco) y al que se le asigna el valor de cero mediante el ajuste del mando, de forma que la intensidad incidente y transmitida sean iguales y por lo tanto la absorbancia es cero. A continuación se pone en la celdilla la cubeta con la muestra y se lee la absorbancia de ésta. [23]

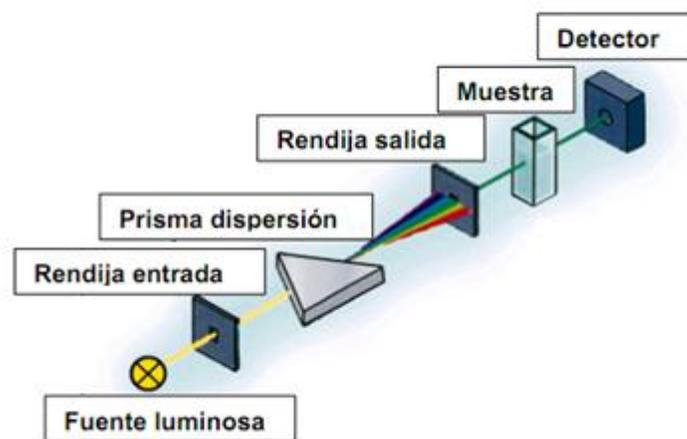


Figura 13. Componentes del espectrofotómetro

2.4.2 Recipientes para muestras (celdas). Los recipientes para muestras, conocidos como celdas o cubetas, deben tener ventanas que sean transparentes en la región del espectro de interés. Para la región UV se requiere cuarzo o sílice fundida y también se pueden utilizar en la región visible y aproximadamente a 3000 nm en la región del IR. Comúnmente se utiliza vidrio de silicato para la región entre 375 y 2000 nm, debido a su bajo costo comparado con el cuarzo.

En la región visible también se utilizan celdas de plástico. Las mejores celdas tienen ventanas que son perpendiculares a la dirección del rayo, para disminuir las pérdidas por reflexión. La longitud más común de las celdas que se utilizan en las regiones UV y visible es de 1 cm; comercialmente se pueden conseguir celdas de este tamaño, ya calibradas.

La calidad de los datos espectroscópicos depende en gran medida de la forma como se utilizan las celdas y de su mantenimiento. Las marcas de las huellas digitales, grasa u otros depósitos sobre las paredes alteran las características de transmisión de las celdas. Por tanto, es necesaria una limpieza minuciosa antes y después de utilizarlas y se debe evitar tocar las ventanas una vez que se han limpiado. Las celdas calibradas jamás se deben secar calentándolas en un horno o sobre la flama porque pueden sufrir algún daño físico o algún cambio de longitud. [24]

2.4.3 Espectrofotómetro DR 5000. Es un espectrofotómetro UV/VIS de escaneado, con un rango de longitud de onda de 190 a 1100 nm. Tiene un juego completo de programas de aplicación. El DR 5000 se emplea para realizar análisis en las longitudes de onda visible y ultravioleta. Una lámpara de (filamento de) tungsteno en atmósfera gaseosa produce luz en el espectro visible (320–1100 nm) y la lámpara de deuterio produce luz en el espectro ultravioleta (190–360 nm).

Suministra lecturas digitales en unidades directas de concentración, absorbancia o porcentaje de transmitancia. Posee calibración de longitud de onda automática y selección de longitud de onda automática, mediante selección de un método. El software del espectrofotómetro DR 5000 incluye varias opciones de idiomas. Cuando se enciende el instrumento por primera vez, aparece la pantalla de selección del idioma.

Cada vez que se enciende el instrumento, se ejecuta automáticamente una serie de pruebas de autodiagnóstico para asegurar el correcto funcionamiento de los principales componentes del sistema. Este procedimiento, que dura unos dos minutos, comprueba el sistema, las lámparas, la calibración de las longitudes de onda, el ajuste de los filtros y la tensión eléctrica. Los componentes que funcionan correctamente se confirman con una marca de verificación.

Toda la pantalla es de tipo táctil (se activa por contacto). Para realizar una selección, pulse la pantalla con la uña, la yema del dedo, la goma de un lápiz o la punta de un "stylus" [lápiz óptico

para introducir información]. No pulse la pantalla con un objeto puntiagudo como, por ejemplo, la punta de un bolígrafo.

El rendimiento de las lámparas se ve afectado por los encendidos y apagados y la duración del uso. Para un rendimiento máximo, apague la lámpara sólo si se va a mantener apagada durante al menos 4 – 5 horas. Además, posee un sistema de recuperación de datos memorizados. [25]



Figura 14. Espectrofotómetro DR 5000

3. VALIDACIÓN E INCERTIDUMBRE

3.1 Validación de métodos analíticos

Un método analítico es una forma de obtener resultados a partir del análisis químico de muestras. Antes de ser usado, es necesario comprobar que dicho método cumple unos determinados requisitos que dependerán de la aplicación que se le quiere dar. Este proceso de verificación se conoce como validación y debe establecer las características de funcionamiento y las limitaciones del método, así como la identificar las influencias que pueden cambiar dichas características. [26]

En el proceso de validación del método está implícito que los estudios para determinar los parámetros de desempeño se realizan usando equipos dentro de especificaciones, que están trabajando correctamente y que están calibrados adecuadamente. Asimismo, el operador que realiza los estudios debe ser técnicamente competente en el campo de trabajo bajo estudio y debe poseer suficiente conocimiento sobre el trabajo a realizar con el fin de que sea capaz de tomar decisiones apropiadas a partir de las observaciones hechas mientras avanza el estudio.

Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso en un problema analítico específico.

Tabla 11. Ejemplos para validar métodos

| Método | Característica |
|-----------------------|---|
| Nuevo método | Desarrollado para un problema específico. |
| | Revisado para incorporar mejoras o extenderlo a un nuevo problema |
| Método ya establecido | Cuando el control de calidad indica que un método ya establecido está cambiando con el tiempo. |
| | Usado en un laboratorio diferente o con diferentes analistas o con diferente instrumentación. |
| Dos métodos | Para demostrar la equivalencia entre dos métodos, por ejemplo, entre un método nuevo y uno de referencia. |

El alcance de la validación o la revalidación requerida dependerá de la naturaleza de los cambios hechos al aplicar un método a diferentes laboratorios, instrumentación, operadores y circunstancias en las cuales el método va a ser utilizado. [27]

3.2 Estadística básica

3.2.1 Concepto de población y muestra

3.2.1.1 Población. Colectivo de personas o elementos con una característica común, objeto de estudio. Imposibilidad de estudio de esta característica en toda la población: Coste económico, destrucción, tamaño de la población.

3.2.1.2 Muestra. Subconjunto de la población. La muestra da un conocimiento parcial de la población y debe elegirse con cuidado de forma que represente adecuadamente la población en estudio. La Estadística Descriptiva tiene como principal objetivo resumir y presentar de forma sencilla los resultados obtenidos en la muestra. La presentación se hace mediante tablas numéricas y gráficos.



Figura 15. Relación entre población y muestra

3.2.2 Media aritmética. Se define la media aritmética como la suma de una serie de individuos dividida por el número de individuos considerados. Cuando se realice una serie de medidas representativas de la población se debe hablar de media muestral. La media muestral se calcula como:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (9)$$

Siendo x_i cada uno de los valores obtenidos y n el número de valores considerados.

3.2.3 Desviación estándar. La desviación estándar es un parámetro que da cuenta de la dispersión de los datos obtenidos. En el caso de una población hablaremos de la desviación estándar de la población, “ s ”. Para una muestra se calcula con la siguiente fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (10)$$

Al cuadrado de la desviación estándar se le denomina varianza (s^2). A partir de la desviación estándar se puede también calcular el coeficiente de variación o desviación estándar relativa, que es una medida del error relativo y se usa para comparar resultados medidos en distintas escalas.

3.3 Parámetros de un método analítico

3.3.1 Selectividad y especificidad. En todo método analítico hay un paso fundamental en el que se produce la medida de una señal relacionada con la concentración (análisis cuantitativo) o la presencia (análisis cualitativo) de un determinado analito. A veces, la presencia de otros compuestos, química o físicamente similares al analito, pueden contribuir a dicha señal, pudiendo causar un error sistemático en la determinación del analito. Estos compuestos pasan a denominarse interferencias. Es por tanto necesario asegurarse de donde procede la señal que se está midiendo. De aquí surge el concepto de selectividad, entendiéndose como el parámetro que define de forma cualitativa la extensión en que otras sustancias interfieren en la determinación de un analito usando un método determinado. Al máximo de selectividad se le denomina especificidad; es decir, un método será específico cuando la señal medida solo proviene del analito de interés.

3.3.2 Exactitud. La exactitud da cuenta de la proximidad entre el resultado obtenido por un método y el valor “real”. Como se trata de un parámetro cualitativo (un método será muy o poco exacto) para describir el error asociado a un resultado, hace falta un parámetro que permita medir la exactitud cuantitativamente. Este parámetro es el error que se divide en dos componentes, la veracidad y la precisión. La veracidad es un parámetro que expresa la proximidad de la media de una serie de resultados obtenidos con el método al valor real. Generalmente se expresa en términos

de error o bias, definido como la diferencia entre el resultado de medida y el valor real. Se comprueba la exactitud asegurando la trazabilidad de los resultados proporcionados por el método analítico a una referencia. Por lo tanto, un elemento clave en el aseguramiento de la trazabilidad de los resultados es la utilización de una correcta referencial. Desde un punto de vista práctico, la mejor referencia posible la constituyen los materiales de referencia certificados

Los materiales de referencia (MR) y los materiales de referencia certificados (MRC) hacen posible la transferencia de los valores de las magnitudes asignadas o medidas (física, química, biológica o técnica), entre un lugar y otro. Son ampliamente usados para la calibración de los instrumentos de medición, para la evaluación o verificación de los métodos de ensayo ó análisis, para el aseguramiento de la calidad de las mediciones, etc. Todas las clases de MR y MRC juegan un papel importante y creciente en las actividades de la normalización nacional e internacional, en los ensayos de aptitud y en la acreditación de laboratorios.

Tabla 12. Propiedades de los materiales de referencia certificado

| Propiedades | Descripción |
|------------------------------------|---|
| Trazabilidad | Debe ser trazable a patrones de referencia nacionales o internacionales. Esto debe quedar perfectamente reflejado en el certificado que aporte el organismo productor. |
| Homogeneidad | Éste es un requisito indispensable, y significa que un MRC ha de presentar el mismo valor de la propiedad certificada dentro de una misma unidad y entre todas las unidades del MRC. |
| Estabilidad | El material debe ser estable durante las condiciones de envío, y el usuario debe conocer durante cuánto tiempo permanece estable el MRC desde su recepción y desde que se abre el recipiente. La estabilidad tiene que referirse tanto a las propiedades certificadas como a la matriz. |
| Similitud con las muestras reales. | El MRC ha de ser lo más parecido posible, tanto en la composición de la matriz como en el valor de la propiedad a determinar, a las muestras reales que serán posteriormente analizadas con nuestro método analítico. |
| Incertidumbre. | Los valores certificados de la propiedad deseada en el MRC deben ir acompañados por sus valores de incertidumbre. El nivel de incertidumbre asociado también informa de la calidad de un MRC en concreto. |

3.3.3 Veracidad. La veracidad da cuenta de lo cercano del resultado medio obtenido con el método y el valor real. Para asegurar la veracidad es necesario comparar el valor medio medido con un valor de referencia (que será el valor real o el considerado como tal). Esto se realiza, generalmente comparando los resultados obtenidos por el método con el valor de un material de referencia certificado o comparando con un método ya validado (que suele haber sido sometido a un ejercicio de intercomparación).

En caso de no existir materiales de referencia o no tener posibilidad de aplicar el método de referencia, se puede simular la matriz de la muestra añadiendo al analito en una cantidad conocida y efectuar un ensayo de recuperación.

$$\% \text{Recuperación} = \frac{\bar{x}_{\text{obtenido}}}{x_{\text{verdadero}}} * 100 \quad (11)$$

3.3.4 Precisión. Cuando realizamos una medida se deben obtener replicados, a partir de los cuales se puede observar el grado de concordancia que estos resultados tienen entre sí. Como se dijo anteriormente, este grado de concordancia se denomina precisión. La precisión se divide en dos parámetros repetitividad y reproducibilidad.

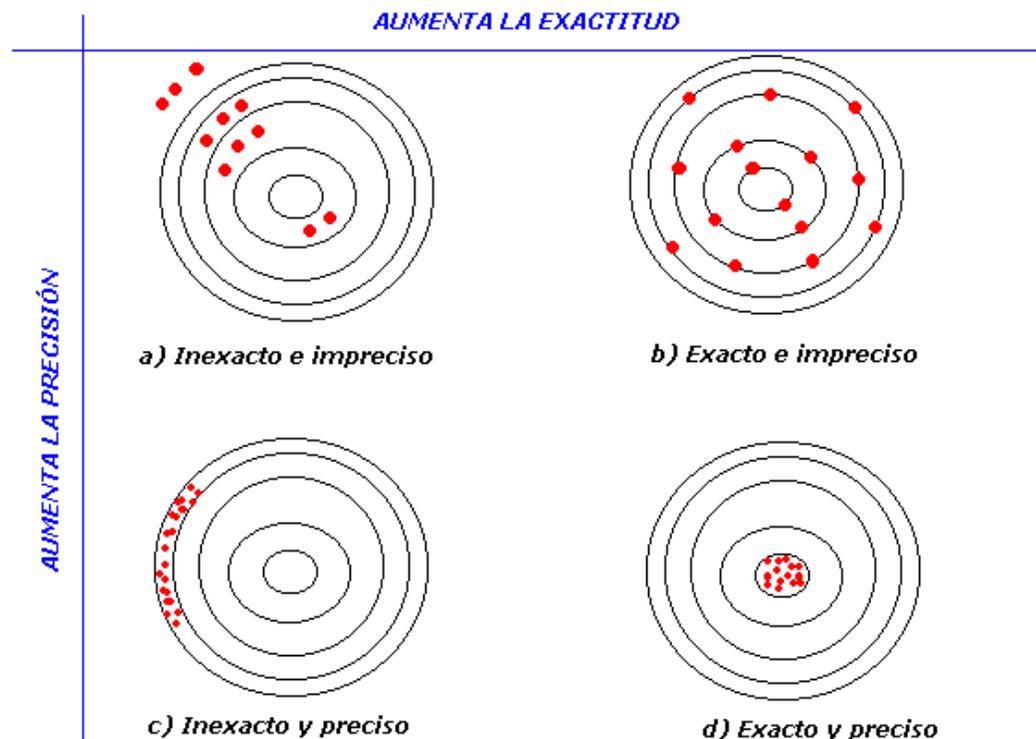


Figura 16. Relación entre exactitud y precisión

3.3.5 Repetibilidad. Se define la repetitividad como la desviación estándar obtenida al analizar una misma muestra varias veces, en un periodo de tiempo corto, sin cambiar de equipo de medida, reactivos o analista.

3.3.6 Reproducibilidad. La reproducibilidad se define como la desviación estándar obtenida al analizar varias veces la muestra en días distintos, pudiendo variar condiciones tales como el equipo, reactivos o analistas. Se habla de reproducibilidad interlaboratorio cuando las medidas se realizan en laboratorios distintos (ensayos de intercomparación).

La reproducibilidad intralaboratorio se realiza en un solo laboratorio, preparando los patrones de calibración cada vez, en distintos días y cambiando en la medida de lo posible de equipo y analista.

La precisión se puede realizar calculando, a través del análisis simple de varianza (ANOVA) para cada uno de los niveles de ensayo.

Tabla 13. Procesamiento para el análisis simple de varianza

| NIVEL | Días de determinación | | |
|---------------|-----------------------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Observaciones | | | |
| 1 | x_{11} | x_{21} | x_{31} |
| 2 | x_{12} | x_{22} | x_{32} |
| 3 | x_{13} | x_{23} | x_{33} |

Las medias de cada día están definidas por:

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^3 x_{ij}}{3} \quad (12)$$

La media general es:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 x_{ij}}{9} = \frac{\sum_{i=1}^3 3\bar{x}_i}{9} = \frac{\sum_{i=1}^3 \bar{x}_i}{3} \quad (13)$$

Tabla 14. Análisis de la varianza

| Origen de la varianza | Grados de libertad (v) | Sumas de diferencias cuadráticas (SDC) | Diferencias cuadráticas medias (DCM = SDC/v) (varianzas) |
|------------------------------|-------------------------------|--|---|
| Entre grupos (Between) | $v_1 = 3-1=2$ | $SDC_B = \sum_{i=1}^3 3(\bar{x}_i - \bar{x})^2$ | $DCM_B = \frac{SDC_B}{2}$ |
| Dentro del grupo (Within) | $v_2 = 9-3=6$ | $SDC_W = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$ | $DCM_W = \frac{SDC_W}{6}$ |
| Total | $v = 9-1=8$ (= 2 + 6) | $SDC_T = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (x_{ij} - \bar{x})^2$ (= $SDC_B + SDC_W$) | $DCM_T = \frac{SDC_T}{8}$ |

La desviación estándar de repetibilidad (S_r) es:

$$S_r = \sqrt{DCM_W} \quad (14)$$

La desviación estándar de reproducibilidad (S_R) es:

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2} \quad (15)$$

Donde:

$$S_L^2 = \frac{DCM_B - DCM_W}{3} \quad (16)$$

Siendo el denominador (3) igual al número de observaciones que se realizan cada día (en cada nivel) [cuando es el caso de un diseño experimental homogéneo de dos factores (totalmente anidados) (como el que se ha planteado)].

3.3.7 Curva de calibración. Supongamos que pretendemos realizar la determinación de un determinado analito mediante un método instrumental, de modo que medimos una propiedad física de la muestra que sea directamente proporcional a la concentración de analito. En principio, a partir de la medida de esta propiedad no podremos calcular la concentración de analito.

Para poder hacer esto es preciso establecer una relación entre las señales medidas y una serie de patrones de concentración conocida. Esto es lo que se denomina realizar un calibrado. La relación señal-concentración vendrá dada por una función matemática a partir de la cual se puede interpolar el valor de señal obtenido para una muestra y calcular así la concentración de analito en la misma.

Generalmente se procura que la relación sea lineal, lo que simplifica mucho los cálculos a realizar. Los diferentes parámetros de la Función Respuesta y de Linealidad se determinan utilizando el Método de Mínimos Cuadrados.

➤ **Pendiente**

$$m = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (17)$$

Donde:

x_i = Concentración, mg/L

y_i = Absorbancia, abs

\bar{y} = Absorbancia promedio, abs

\bar{x} = Concentración promedio, mg/L

N = número de puntos de la recta

➤ **Intercepto**

$$L_0 = \frac{\sum_{i=1}^N y_i - m * \sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (18)$$

➤ **Coefficiente de determinación**

$$r^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 * \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (19)$$

➤ **Error tipo de la estimación de y**

$$S_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum_i^N (y_i - \hat{y})^2}{N-2}} \quad (20)$$

$$\hat{y} = y_0 + m * x_i \quad (21)$$

Donde:

$S_{y,x}$ = Error Tipo de la Estimación de y

\hat{y} = Absorbancia estimada

y_o = Intercepto

➤ **Error tipo de la estimación de x**

$$S_{x,y} = \frac{S_{y,x}}{m} \quad (22)$$

Donde:

$S_{x,y}$ = Error Tipo de la Estimación de x

➤ **Desviación Estándar de pendiente**

$$S_m = \frac{S_{y,x}}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \quad (23)$$

➤ **Desviación Estándar de intercepto**

$$S_{L_o} = S_{y,x} \sqrt{\frac{\sum_1^n x_i^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \quad (24)$$

➤ **Intervalos de confianza para pendiente**

$$IC_{m_{inferior}} = m - S_m * t \quad (25)$$

$$IC_{m_{superior}} = m + S_m * t \quad (26)$$

➤ **Intervalos de confianza para intercepto**

$$IC_{L_o_{inferior}} = L_o - S_{L_o} * t \quad (27)$$

$$IC_{L_o_{superior}} = L_o + S_{L_o} * t \quad (28)$$

Donde:

t = t de student, calculada con 95,45 %

3.3.8 Límite de detección. Cuando se realizan mediciones a niveles bajos del analito o de la propiedad relacionada, como en el análisis de trazas, es importante saber cuál es la concentración más baja del analito o el valor de su propiedad relacionada, que puede detectarse confiablemente por el método. La importancia de determinar esto y los problemas implícitos, surgen del hecho que la probabilidad de detección no cambia repentinamente de cero a la unidad cuando se cruza un

umbral. Los problemas han sido investigados estadísticamente con detalle y se ha propuesto una gama de criterios de decisión. Para su cálculo, se aplica la siguiente ecuación:

$$LD = \frac{[(L_0 + t * S_{L_0}) - L_0]}{m} \quad (29)$$

3.3.9 Límite de cuantificación. Es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad y veracidad.

Para su cálculo, se aplica la siguiente ecuación:

$$LC = \frac{[(L_0 + t * S_{y,x}) - L_0]}{m} \quad (30)$$

Donde:

L_0 = Intercepto

t = t de student, calculada con 95,45 %

S_{L_0} = Desviación estándar de Intercepto

$S_{y,x}$ = Error tipo, desviación estándar de ajuste

3.3.10 Intervalo de trabajo e intervalo lineal. Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse. En el extremo inferior del intervalo de concentración, los factores limitantes son los valores del límite de detección y/o cuantificación. En el extremo superior del intervalo de concentración, las limitaciones serán impuestas por varios efectos que dependen del sistema de respuesta del instrumento.

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal. Dentro del intervalo lineal la señal de respuesta tendrá una relación lineal con la concentración del analito o del valor de la propiedad relacionada. La extensión de este intervalo puede establecerse durante la evaluación del intervalo de trabajo. [28]

3.3.11 Varianza. El análisis de varianza lo vamos a utilizar para verificar si hay diferencias estadísticamente significativas entre medias cuando tenemos más de dos muestras o grupos en el mismo planteamiento. es decir, comprobamos si las diversas muestras podemos considerarlas muestras aleatorias de la misma población. En estos casos no utilizamos la t de Student que solamente es un procedimiento válido cuando comparamos únicamente las medias de dos muestras. La razón más importante para no utilizar la t de Student con más de dos grupos es que, al hacer muchas comparaciones de dos en dos, aumenta la probabilidad de que algunas diferencias resulten significativas por azar y entonces cabe la posibilidad de afirmar que hay una diferencia (de no

aceptar la hipótesis nula) cuando realmente no la hay.

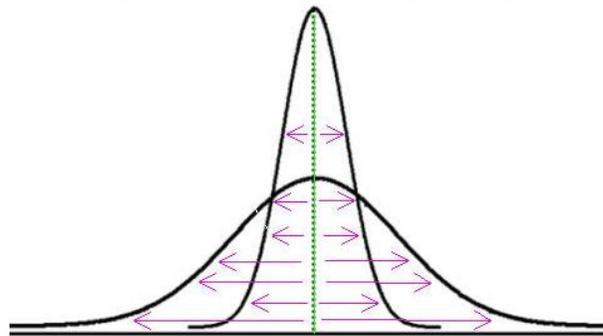


Figura 17. Varianza respecto a la media

Una varianza grande indica que hay mucha variación entre los sujetos, que hay mayores diferencias individuales con respecto a la media; una varianza pequeña nos indica poca variabilidad entre los sujetos, diferencias menores entre los sujetos. La varianza cuantifica todo lo que hay de diferente entre los sujetos u observaciones.

La varianza total (del gran grupo; el que resultaría si unimos a todos los sujetos en un único grupo) la vamos a descomponer en dos varianzas: Una varianza nos va a expresar las diferencias entre las medias (entre los grupos) y otra varianza nos va a expresar las diferencias o variabilidad entre los sujetos, dentro de los grupos (y que consideramos que es la variabilidad normal).

Si la diversidad entre las medias (los grupos) es mayor que la diversidad entre los sujetos dentro de los grupos, es cuando afirmaremos que entre las medias hay diferencias superiores a lo que podemos encontrar por azar (que es lo que sucede dentro de los grupos).

3.4 Incertidumbre

Cuando se da a conocer el resultado de la medición de una cierta cantidad física, es indispensable dar una indicación cuantitativa de la calidad del resultado, para que pueda tenerse una idea de su confiabilidad. Sin esto, es imposible hacer comparaciones de dichos resultados, ya sea entre ellos mismos, o con valores de referencia. Por ello debe existir un procedimiento comprensible y aceptado generalmente que lleve a una evaluación y expresión apropiada de la incertidumbre.

El método ideal para la evaluación de las incertidumbres debe tener las siguientes propiedades:

- *Universal*: se podrá aplicar a todo tipo de mediciones y todo tipo de datos usados en las mediciones.
- *Consistente internamente*: debe ser derivable directamente de las componentes que contribuyen a ella, y ser independiente de cómo se agrupan esas componentes.
- *Transferible*: la incertidumbre evaluada para un resultado debe poderse usar directamente en la evaluación de la incertidumbre de otra medición en que se utilice dicho resultado.

3.4.1 Conceptos generales. La incertidumbre de una medición es un parámetro asociado con el resultado de esa medición, que caracteriza la dispersión de los valores que se podrían atribuir razonablemente al mensurando.

3.4.1.1 Incertidumbre estándar. Es la incertidumbre del resultado de una medición expresado como una desviación estándar.

3.4.1.2 Incertidumbre estándar combinada. Es la incertidumbre estándar del resultado de una medición cuando el resultado se obtiene de los valores de otras cantidades, y es igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, los cuales son las varianzas o covarianzas de estas otras cantidades ponderadas de acuerdo a cómo el resultado de la medición varía con cambios en estas cantidades.

3.4.1.3 Incertidumbre expandida. Es una cantidad que define un intervalo alrededor del resultado de una medición, y que se espera abarque una fracción grande de la distribución de valores que se podrían atribuir razonablemente al mensurando.

3.4.1.4 Factor de cobertura. Es un factor numérico utilizado como un multiplicador de la incertidumbre estándar combinada para obtener la incertidumbre expandida.

3.4.1.5 Error de medición. Es el resultado de una medición menos el valor real del mensurando. No debe confundirse error con incertidumbre. [29]

Para la estimación de incertidumbres, se recomienda seguir los siguientes pasos:

Tabla 15. Pasos para la estimación de incertidumbre

| Pasos | Descripción |
|--------------|--|
| 1 | Especificación de la cantidad bajo determinación medición (mensurando) incluyendo las relaciones entre el mensurando y los parámetros (cantidades medidas, constantes, patrones de calibración, etc.) de los cuales el mensurando depende. |
| 2 | Identificación de las fuentes de incertidumbre incluyendo por lo menos todos los parámetros especificados en el transcurso del primer paso. |
| 3 | Cuantificación de los componentes de incertidumbre (componente por componente) usando estimados para los parámetros y las demás fuentes identificadas. |
| 4 | Calculo de la incertidumbre total según las reglas de la propagación de incertidumbre. |

3.1.1 Diferencias entre error e incertidumbre. En general, todo procedimiento de medición tiene imperfecciones que dan lugar a un error en el resultado de la medición, lo que provoca que el resultado sea sólo una aproximación o estimado del valor del mensurando. Es importante distinguir entre error e incertidumbre. El error es definido como la diferencia entre un resultado individual de una medición y el valor verdadero del mensurando. Es decir el error es un simple valor. En principio el valor de un error conocido puede ser aplicado como una corrección al resultado de una medición.

El valor verdadero del mensurando es aquel que caracterizaría idealmente al resultado de la medición, o sea, el que resultaría de una medición “perfecta”. El error es un concepto idealizado y los errores no pueden ser conocidos exactamente.

La incertidumbre, por otro lado, toma la forma de un rango, y, si es estimada para un procedimiento de medición, puede aplicarse a todas las determinaciones descritas en dicho procedimiento. En general, el valor de la incertidumbre no puede utilizarse para corregir el resultado de la medición. Es considerado que un error tiene dos componentes una componente sistemática y una componente aleatoria.

El error aleatorio normalmente se origina de variaciones impredecibles de magnitudes influyentes. Estos efectos aleatorios dan origen a variaciones en observaciones repetidas del mensurando. El valor exacto del error aleatorio en la media, originado de estos efectos, no puede ser conocido. Puede disminuir con el aumento de mediciones.

El error sistemático es definido como la componente de error la cual en el curso de un número de mediciones del mismo mensurando, permanece constante o varía de una forma predecible. Es independiente del número de mediciones.

El resultado de una medición debe ser corregido para todos los efectos sistemáticos significativos reconocidos. El valor que es sumado algebraicamente al resultado no corregido de una medición, para compensar el error sistemático se denomina corrección. El factor numérico por el cual se multiplica el resultado no corregido de una medición para compensar el error sistemático se denomina factor de corrección.

Los instrumentos y sistemas de medición son frecuentemente ajustados o calibrados utilizando patrones de medición y materiales de referencia para corregir efectos sistemáticos. Las incertidumbres asociadas con estos patrones y materiales de referencia y la incertidumbre de la corrección tienen que ser tomados en cuenta.

3.4.3 Propagación de incertidumbres. El valor de las incertidumbres asociadas a mediciones indirectas, obviamente dependerá de las incertidumbres correspondientes a las mediciones directas utilizadas para obtenerlas los valores indirectos.

Se aplica la ley de propagación de las incertidumbres para obtener la incertidumbre típica combinada, $u(y)$, asociada a la estimación de la magnitud de salida. Se presentan dos situaciones:

3.4.3.1 Magnitudes de entrada no correlacionadas. Si las magnitudes de entrada no están correlacionadas, es decir, son independientes entre sí, la incertidumbre típica combinada se calcula según la siguiente expresión:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 \cdot u^2(x_i) \quad (31)$$

Donde::

$c_{i=}$ $\left[\frac{\partial y}{\partial x_i} \right]$ coeficiente de sensibilidad, que describe cómo varía la estimación de la magnitud de salida, y , en función de las variaciones de las estimaciones de las magnitudes de entrada, x_i .

Nota: En el caso de medidas directas, $c_i = 1$.

$u(x_i)$ es la incertidumbre típica asociada a cada una de las estimaciones de las magnitudes de entrada, cuya estimación se realiza según se define en el apartado 5.3.

3.4.3.2 Magnitudes de entrada correlacionadas. Si las magnitudes de entrada no son independientes, sino que existe algún tipo de correlación entre dos o más de ellas (por ejemplo medidas que se realizan con el mismo equipo), la expresión para el cálculo de la incertidumbre típica combinada, $u(y)$, es la siguiente:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 \cdot u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_i^2 \cdot c_j^2 u(x_i, x_j) \quad (32)$$

Donde:

$$c_i = \left[\frac{\partial y}{\partial x_i} \right] \quad \text{coeficiente de sensibilidad, que describe cómo varía la estimación de la magnitud de salida } y \text{ en función de las variaciones de las magnitudes de entrada, } x_i$$

$$c_j = \left[\frac{\partial y}{\partial x_j} \right] \quad \text{coeficiente de sensibilidad, que describe cómo varía la estimación de la magnitud de salida } y, \text{ en función de las variaciones de las magnitudes de entrada, } x_j.$$

$$u(x_i, x_j) = u(x_i)u(x_j)r(x_i, x_j) \quad (33)$$

$u(x_i)$ y $u(x_j)$: son las incertidumbres típicas asociadas a las estimaciones de las magnitudes de entrada x_i y x_j ,

3.4.3.1 Sumas y restas. Según lo que hemos visto tanto para las sumas como para las restas la incertidumbre absoluta se obtiene como la suma de las incertidumbres absolutas de los sumandos. Recordemos que la resta no es más que un caso particular de la suma, donde uno de los sumandos es un número negativo.

Si Y es de la forma $Y = X_1 + X_2 + \dots + X_N$ por lo que todos los c_i son iguales a 1, la ecuación de la incertidumbre típica combinada se expresaría:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N u^2(x_i) \quad (34)$$

3.4.3.1 Multiplicaciones. La incertidumbre absoluta del producto será una suma de tantos términos como factores tenga el producto, y cada uno de ellos corresponde a la incertidumbre de uno de los

factores multiplicada por los valores centrales de los otros factores. [30]

Si Y es de la forma $Y = X_1^{p_1} \cdot X_2^{p_2} \dots \cdot X_N^{p_N}$ y los exponentes p_i son números conocidos, positivos o negativos de incertidumbres despreciables, la ecuación de la incertidumbre típica combinada se puede expresar de la siguiente forma:

$$\left[\frac{u(y)}{y} \right]^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i \cdot u(x_i)}{x_i} \right]^2 \quad (35)$$

3.4.4 Tipo de evaluaciones

3.4.4.1 Evaluación tipo A. La incertidumbre de una magnitud de entrada obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima con base en la dispersión de los resultados individuales. Para una medición que se realiza por un método bien caracterizado y bajo condiciones controladas, es razonable suponer que la distribución (dispersión) no cambia, o sea se mantiene prácticamente igual para las mediciones realizadas en diferentes días, por distintos metrólogos, etc. (esto es, la medición está bajo control estadístico). En este caso esta componente de la incertidumbre puede ser más confiablemente estimada con la desviación estándar, obtenida de un solo experimento. La incertidumbre estándar de la media se estima en este caso por:

$$u(x_i) = \frac{S_p}{\sqrt{n}} \quad (36)$$

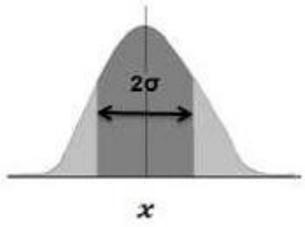
Otras fuentes de incertidumbre que se estima por este método son la reproducibilidad y las obtenidas al hacer una regresión lineal.

3.4.4.2 Evaluación tipo B. Son cuantificadas usando información externa u obtenida por experiencia. Estas fuentes de información pueden ser: Certificados de calibración, Manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento, Normas o literatura, Valores de mediciones anteriores, Conocimiento sobre las características o el comportamiento del sistema de medición.

3.4.5 Distribución de probabilidad. La cuantificación de una fuente de incertidumbre incluye la asignación de un valor y la determinación de la distribución a la cual se refiere este valor. Las distribuciones que aparecen más frecuentemente son:

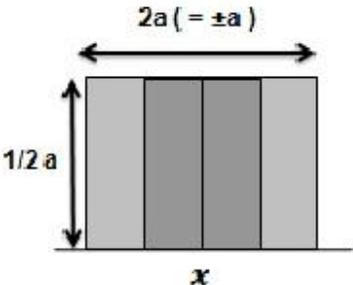
3.4.5.1 Distribución normal. Los resultados de una medición repetida “repetibilidad de las mediciones” afectada por una o más magnitudes de influencia que varían aleatoriamente, generalmente siguen en buena aproximación una distribución normal. También la incertidumbre indicada en certificados de calibración se refiere generalmente a una distribución normal. Una de las características principales de la curva normal es que es asintótica en la base, es decir, “sus colas” tocan el cero hasta el infinito.

Tabla 16. Distribución normal

| Forma | Usar cuando: | Incertidumbre |
|---|--|------------------------|
|  | <p>Se dispone de valores de una incertidumbre expandida U, como los presentados por ejemplo en certificados de calibración, se divide U entre el factor de cobertura k, obtenido ya sea directamente o a partir de un nivel de confianza dado.</p> | $u(x_i) = \frac{U}{k}$ |

3.4.5.2 Distribución rectangular. En el caso de la fuente de incertidumbre por “resolución del instrumento de medición” es diferente, ya que el valor de resolución es una característica de operación del instrumento en la cual mide. La resolución del instrumento puede estar expresada en una escala analógica (mínima separación entre indicaciones o marcas) o digital (menor dígito significativo). En ambos casos, existe una zona donde el observador no conoce con exactitud donde se localiza el valor medido.

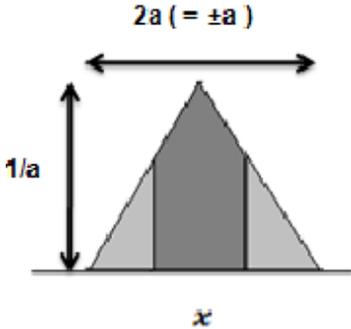
Tabla 17. Distribución rectangular

| Forma | Usar cuando: | Incertidumbre |
|---|--|---|
|  | <p>Exclusivamente hay conocimiento de los límites superior e inferior del intervalo de variabilidad de la magnitud de entrada.</p> | $a = \frac{\pm a}{2}$ $u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}}$ |

3.4.5.3 Distribución triangular. Si además del conocimiento de los límites superior e inferior hay

evidencia de que la probabilidad es más alta para valores en el centro del intervalo y se reduce hacia los límites, puede ser más adecuado basar la estimación de la incertidumbre en una distribución triangular.

Tabla 18. Distribución triangular

| Forma | Usar cuando: | Incertidumbre |
|---|--|---|
|  | <p>La información disponible referente a x es menos limitada que para una distribución rectangular.</p> | $a = \frac{\pm a}{2}$ $u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}}$ |

Resumiendo, a cada una de las fuentes de incertidumbre se les asigna una distribución probabilística que represente su comportamiento.

3.4.6 Cuantificación del mensurando. La cuantificación consiste en determinar el valor más probable del mensurando, es decir, por ejemplo el promedio de una serie de datos o en su defecto el valor único. Se determina a través del modelo matemático, simplemente se sustituyen las variables del modelo (magnitudes de entrada) por su valor. Estas magnitudes de entrada se determinan de la misma forma, ya que cada una de ellas puede ser tratada como otro mensurando que es necesario para determinar el mensurando final de interés. Si es complejo, se puede aislar la variable y tratarla por separado para simplificar el análisis.

3.4.7 Contribuciones a la incertidumbre

3.4.7.1 Certificado de calibración. Se utiliza la información del certificado de calibración del equipo (o del patrón). En el certificado debe figurar el valor del error como de la incertidumbre expandida, U , para cada uno de los puntos del campo de medida donde se ha realizado la calibración. La incertidumbre debida a la calibración de un equipo se calcula a partir de la ecuación:

$$u_{\text{(calibración)}} = \frac{U_{\text{cal}}}{k} \quad (37)$$

Donde:

U_{cal} = Incertidumbre expandida que aparece en el certificado de calibración

k = Factor de Cobertura

3.4.7.2 Deriva. Inicialmente, cuando todavía se desconoce ésta, se puede sustituir por la exactitud del instrumento de medida que viene dada por el fabricante, en algunos casos, como deriva en un período, y se interpreta como la máxima variación de sus características de medida a lo largo de un tiempo por todas las causas no especificadas de otra forma. Por su carácter de límite de desviación estándar asociada se calculará como la exactitud dividida para $\sqrt{3}$ de acuerdo a la ecuación:

$$u_{(deriva)} = \frac{Exactitud}{\sqrt{3}} \quad (38)$$

Cuando se tiene suficiente historia de un equipo, la exactitud puede ser sustituida por la máxima deriva, estimada como la diferencia entre dos certificados sucesivos, de acuerdo a la ecuación:

$$u_{(deriva)} = \frac{|C_n - C_{n-1}|_{max}}{\sqrt{3}} \quad (39)$$

Donde:

C_n = Corrección del certificado de calibración n, ml

C_{n-1} = Corrección del certificado de calibración n-1, ml

3.4.7.3 Temperatura. Incertidumbre debida a la diferencia entre la temperatura de calibración (o especificación del fabricante) y la de trabajo. Si no viene expresamente definida por el fabricante, ni se conoce o espera algún tipo de influencia, no se considera como contribución, siempre que se trabaje dentro de los márgenes de temperatura para los que esté garantizado. Su contribución a la incertidumbre se considerará como un límite máximo, salvo que se especifique de otra forma, y por lo tanto se divide para $\sqrt{3}$.

$$u_{(temperatura)} = \frac{(T - T_{20}) * \alpha}{\sqrt{3}} \quad (40)$$

Donde:

T = Temperatura ambiental, °C

T_{20} = Temperatura de calibración, °C

x = Valor medido, ml

α = coeficiente de dilatación del agua

3.4.7.4 Resolución. En los equipos digitales se considera como resolución el dígito menos significativo que pueda ser claramente leído por el operador. De acuerdo con la definición de resolución, se asigna una distribución rectangular. Su contribución se calcula de acuerdo a la ecuación:

$$u_{(\text{resolución})} = \frac{\text{Resolución}}{\sqrt{3}} \quad (41)$$

En equipos análogos se considera como la fracción más pequeña de una escala de división que pueda ser estimada. En general, puede estar considerada en la del operador y criterio de medida, relacionada con su apreciación de la división de escala.

3.4.8 Formas de expresar las incertidumbres

3.4.8.1 Incertidumbre absoluta: No es más que el valor absoluto de la diferencia entre el valor real y el valor medido. Sin embargo como el valor real es por definición desconocido, se utilizan las reglas prácticas explicadas anteriormente para asociar una incertidumbre a cada medición. La incertidumbre absoluta tiene las mismas unidades que la variable a la que está asociada y no depende de la magnitud de esta sino solamente de la resolución del instrumento utilizado.

3.4.8.2 Incertidumbre expandida. Frecuentemente es necesario dar una incertidumbre que defina un intervalo alrededor del resultado de la medición del que se espera comprenda una fracción grande de la distribución de valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando.

A fin de incrementar la confiabilidad la incertidumbre combinada se multiplica por un factor de cobertura que generalmente es cercano a 2 y se representa con la letra “k”. La incertidumbre resultante es llamada “Incertidumbre expandida”, U, y es la que típicamente se reporta en un informe de ensayo o calibración.

Por ejemplo, en una distribución normal, $k=1$ corresponde a un nivel de confianza de 68,27%, $k=2$ corresponde al 95,45%. En una distribución rectangular si $k=1$ corresponde a un nivel de confianza de 57,7%. [31]

3.4.8.3 Incertidumbre relativa: Representa que proporción del valor reportado es dudosa. Son adimensionales (no tienen unidades) y dependen de la magnitud de la variable medida. Mientras mayor sea el valor central menor será la incertidumbre relativa (para incertidumbres absolutas iguales).

3.4.8.4 Incertidumbre porcentual. También representa que proporción del valor reportado es dudosa, pero en este caso en tanto por ciento. Al igual que las incertidumbres relativas, las incertidumbres porcentuales son adimensionales) y dependen de la magnitud de la variable medida. Mientras menor sea el valor central mayor será el error porcentual cometido (para incertidumbres absolutas iguales).

3.5 Ensayos de intercomparación

Los ejercicios de intercomparación o ensayos interlaboratorios se definen como la serie de medidas realizadas sobre uno o varios analitos desarrolladas independientemente por un cierto número de laboratorios sobre un material dado.

El principal punto a ser considerado en el tratamiento estadístico de los resultados de un ejercicio de intercomparación es el establecimiento del valor asignado para un determinado analito, que se considera como valor verdadero o valor diana, asumiendo que los resultados obtenidos por los distintos laboratorios siguen una distribución normal y que sus varianzas son iguales para cada nivel.

Este valor es una estimación práctica de la concentración de analito en la matriz, y se puede calcular a partir de los resultados obtenidos por los participantes, a partir de los resultados de laboratorios considerados de referencia, o considerando la formulación del material analizado. [32]

La evaluación de los resultados se realiza normalmente por medio de la puntuación Z-score, que se calcula a partir de la fórmula:

$$Z = \frac{(x-m)}{s} \quad (42)$$

Donde:

x: es el valor medio obtenido por el laboratorio participante

m: es el valor asignad

s: es la desviación estándar del conjunto

La interpretación de la puntuación Z-score por parte de los organizadores es la siguiente:

- satisfactorio si $|z| < 2$,
- cuestionable si $2 < |z| < 3$,
- insatisfactorio si $|z| > 3$

4. DISEÑO EXPERIMENTAL Y CÁLCULOS

4.1 Procedimiento general de validación de un método

El esquema que resume un proceso de validación es el siguiente:

- **Detección de la necesidad analítica:** se establece, por la autoridad del laboratorio, la necesidad de satisfacción de una demanda analítica.
- **Método:** selección del método.
- **Elaboración del borrador del procedimiento:** teniendo en cuenta los aspectos formales de contenido.
- **Puesta a punto:** se ajustan y afinan las distintas variables del método. En este apartado “se prueba” teniendo en cuenta los diversos parámetros de validación.
- **Elección de los parámetros de validación:** teniendo en cuenta las guías aplicables y la experiencia obtenida en la puesta a punto.
- **Fijación de objetivos para los parámetros de validación:** teniendo en cuenta la bibliografía aplicable y la experiencia obtenida en la puesta a punto.
- **Diseño experimental y estadístico:** para la obtención de los parámetros elegidos, siguiendo el procedimiento.
- **Realización de los ensayos diseñados:** de acuerdo con el procedimiento (borrador). Evidencias registrables completas.
- **Tratamiento estadístico de los datos obtenidos:** se obtienen los valores propios del laboratorio para los parámetros de validación.

¿Cumplen objetivos predefinidos?

SI → Método validado, seguir con elaboración de Documentación

NO → Analizar incumplimientos y buscar posibles causas

¿Se han encontrado posibles razones?

SI → Corregir y volver a diseño experimental y estadístico

NO → ¿Se pueden cambiar objetivos?

SI → Cambiar y volver a fijar objetivos

NO → Volver a Puesta a Punto

- Elaboración de la documentación respectiva.
- Aprobación del procedimiento y declaración de método validado.
- Difundir / distribuir y archivar la documentación conjuntamente con los registros en forma ordenada.

Un procedimiento se considerará validado mientras no se produzcan cambios que impidan asegurar que se mantiene bajo control.

4.2 Detección de necesidad analítica

El Área de Aguas y Suelos del Laboratorio del Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación, DPEC tiene una gran demanda del ensayo de Sulfatos, Cromo Hexavalente y Cianuros, por ser un parámetro de control de la calidad del agua y suelos y porque permite la evaluación del cumplimiento de las limitaciones que regulan el vertido de efluentes. Razón por la cual, es de vital importancia garantizar la calidad del ensayo, mediante el desempeño de una buena práctica profesional, a fin de asegurar la satisfacción del cliente, basado en la confianza generada por la excelencia del servicio y la fiabilidad del resultado.

4.3 Puesta a punto

- Se analizó el efecto matriz en la determinación de la Sulfatos, Cromo Hexavalente y Cianuros tanto para Agua natural, Agua potable y Agua residual. Además, de Cromo Hexavalente y Cianuros en Suelos. Y Cromo Hexavalente en Lixiviados.
- Se realizó una recta de calibración por cada día para determinar la linealidad del parámetro y los límites para pendiente e intercepto.
- Se realizó la repetición de la recta que cumplía con los parámetros de linealidad.
- Se determinó la influencia de las condiciones ambientales del laboratorio en la determinación de Sulfatos, Cromo Hexavalente y Cianuros en sus diferentes matrices.

4.4 Elección de parámetros de validación y fijación de objetivos para los diferentes analitos

Tabla 19. Fijación de objetivos para sulfatos

| PARÁMETROS | OBJETIVO DE VALIDACIÓN |
|------------------------------------|---|
| Selectividad/Especificidad | Los sulfatos se determinan por su precipitación cuantitativa con cloruro de bario. La turbidez del sulfato de bario formado es proporcional a la cantidad de sulfato en la muestra, una lectura por medio de espectrofotometría en la longitud de onda de 450 nm permite determinar la concentración de sulfato con precisión. |
| Linealidad/ Función de Respuesta | <p>Regresión Lineal. Grado de Ajuste $r^2 \geq 0,995$</p> <p>Se determinarán los coeficientes de regresión y sus intervalos de confianza, L_0 y m.</p> <p>Se determinará la contribución de la Función de Respuesta a la U de cada nivel.</p> <p>Se decidirá si se puede mantener la Función de Respuesta durante períodos superiores a un día o si hay que elaborarla cada día.</p> |
| Límite de Cuantificación | 2,126 mg/L |
| Límite de Detección | 0,738 mg/L |
| Repetibilidad, %CV _r | ≤ 15% en todos los niveles de concentración |
| Reproducibilidad, %CV _R | ≤ 15% en todos los niveles de concentración |
| Veracidad | 80 < %R < 120, en todos los niveles de concentración |
| Incertidumbre | U ≤ 30 % (k=2), en todos los niveles de concentración |
| Intervalo de Trabajo | 2,280 – 1500,000 mg/L |

Tabla 20. Fijación de objetivos para cromo hexavalente

| PARÁMETROS | OBJETIVO DE VALIDACIÓN |
|--|--|
| Selectividad/Especificidad | Cromo hexavalente se determina con la reacción de difenilcarbazida que es una reacción redox en la cual el cromo hexavalente se reduce a cromo trivalente y el reactivo se oxida a difenilcarbazona, es éste compuesto el que forma el complejo de color rojo-violeta con el cromo trivalente naciente. Una lectura por medio de espectrofotometría en la longitud de onda de 540 nm permite determinar directamente la concentración. |
| Límite de Cuantificación <ul style="list-style-type: none"> • Aguas • Suelos • Lixiviados | 0,011 mg/L 0,136 mg/kg 0,218 mg/kg |
| Límite de Detección <ul style="list-style-type: none"> • Aguas • Suelos • Lixiviados | 0,004 mg/L 0,048 mg/kg 0,076 mg/kg |
| Linealidad/ Función de Respuesta | <ul style="list-style-type: none"> • Regresión Lineal. Grado de Ajuste $r^2 \geq 0,995$ • Se determinarán los coeficientes de regresión y sus intervalos de confianza, Lo y m. • Se determinará la contribución de la Función de Respuesta a la U de cada nivel. • Se decidirá si se puede mantener la Función de Respuesta durante un mes. |
| Repetibilidad, %CV _r | ≤ 15 % en todos los niveles de concentración |
| Reproducibilidad, %CV _R | ≤ 15 % en todos los niveles de concentración |
| Veracidad | 80 < %R < 120 en todos los niveles de concentración en Aguas y Suelos 70 < %R < 130 en todos los niveles de concentración en Lixiviados |
| Incertidumbre | U ≤ 35 % (k=2), en todos los niveles de concentración |
| Intervalo de Trabajo <ul style="list-style-type: none"> • Aguas • Suelos • Lixiviados | <ul style="list-style-type: none"> • 0,010 – 1,500 mg/L • 0,013 – 62,500 mg/kg • 10,000 – 1100 mg/kg |

Tabla 21. Fijación de objetivos para cianuros

| PARÁMETROS | OBJETIVO DE VALIDACIÓN |
|--|--|
| Selectividad/Especificidad | Cianuro se determina con la reacción de la piridina pirazolona que es un método utilizado para la medición de cianuro, que le da un color azul intenso con el cianuro libre. La destilación de la muestra es necesaria para determinar el cianuro desde la transición y conjuntos de metales pesados de cianuro. Resultados de las pruebas que se miden a 612 nm permite determinar directamente la concentración. |
| Límite de Cuantificación <ul style="list-style-type: none"> • Cianuro Libre en Aguas • Cianuro Total en Aguas • Cianuro Libre en Suelos | 0,006 mg/L 0,006 mg/L 5,539 mg/kg |
| Límite de Detección <ul style="list-style-type: none"> • Cianuro Libre en Aguas • Cianuro Total en Aguas • Cianuro Libre en Suelos | 0,002 mg/L 0,002 mg/L 1,913 mg/kg |
| Linealidad/ Función de Respuesta | <ul style="list-style-type: none"> • Regresión Lineal. Grado de Ajuste $r^2 \geq 0,995$ • Se determinarán los coeficientes de regresión y sus intervalos de confianza, Lo y m. • Se determinará la contribución de la Función de Respuesta a la U de cada nivel. • Se decidirá si se puede mantener la Función de Respuesta durante un mes. |
| Repetibilidad, %CV _r | ≤ 15 % en todos los niveles de concentración |
| Reproducibilidad, %CV _R | ≤ 15 % en todos los niveles de concentración |
| Veracidad | 80 < %R < 120 en todos los niveles de concentración |
| Incertidumbre | U ≤ 35 % (k=2), en todos los niveles de concentración |
| Intervalo de Trabajo <ul style="list-style-type: none"> • Cianuro Libre en Aguas • Cianuro Total en Aguas • Cianuro Libre en Suelos | <ul style="list-style-type: none"> • 0,002 – 0,240 mg/L • 0,002 – 1,500 mg/L • 2,000 – 240,000 mg/kg |

4.5 Diseño experimental y estadístico

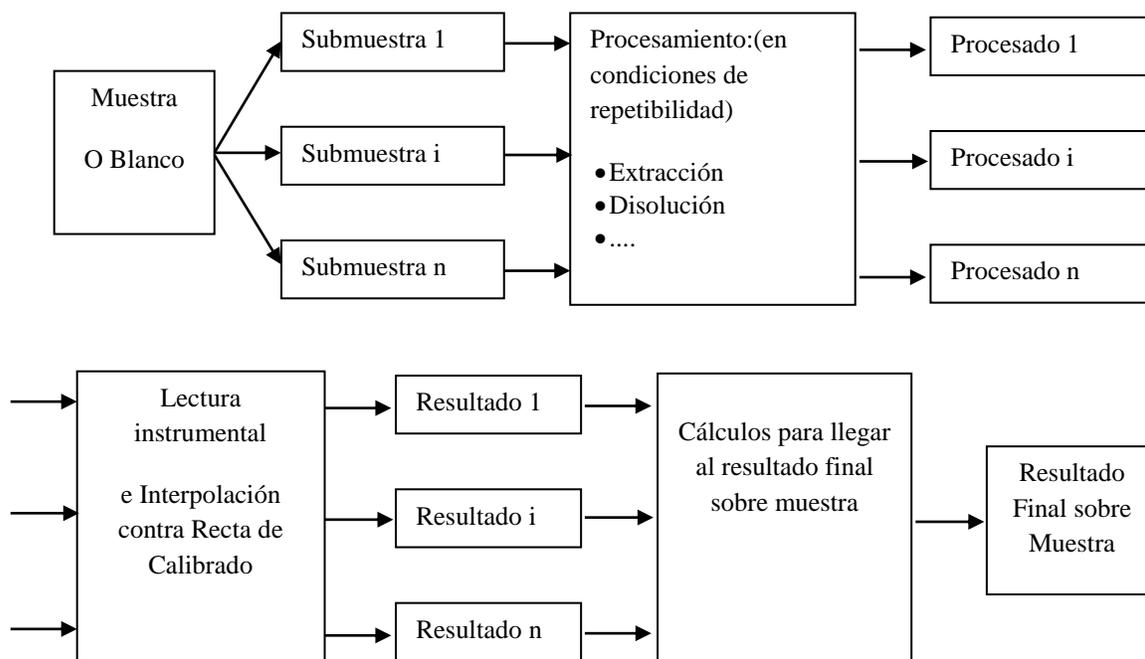


Tabla 22. Diseño experimental y estadístico para sulfatos

| | |
|--------------------------------|---|
| DISEÑO EXPERIMENTAL | <ul style="list-style-type: none"> • Condiciones de Repetibilidad: Determinación de Sulfatos de diez Niveles de Concentración por triplicado en cada nivel. • Condiciones de Reproducibilidad: Determinación de Sulfatos de diez Niveles de Concentración por triplicado en cada nivel en tres días distintos. • Veracidad Determinación del %Recuperación utilizando Material de Referencia Certificado, diariamente por triplicado; tomando como valor verdadero el proporcionado en el certificado de análisis y como valor experimental, la media de todos los valores obtenidos, en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad. |
|--------------------------------|---|

Tabla 22. (Continuación)

| | |
|---------------------------------------|--|
| <p>“MUESTRAS”</p> | <p>Se eligen 10 muestras diferentes a las cuales se les añade Material de Referencia para que cumplan con los niveles de concentración</p> <p>Muestras Fortificadas a diez niveles de concentración:</p> <p>Los niveles de concentración se determinaron de acuerdo a los datos obtenidos durante los últimos años, así:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 4 Bajos, cercanos al menor valor del Intervalo de Trabajo • 4 Medios, cercanos al valor medio del Intervalo de Trabajo • 2 Altos, cercanos al mayor valor del Intervalo de Trabajo |
| <p>SUBMUESTRAS</p> | <p>De cada muestra se obtiene tres submuestras, que se analizaran por tres días diferentes cambiando diariamente de analista. Obteniéndose un total de 90 datos.</p> |
| <p>PROCESAMIENTO</p> | <p>Se procesaran todo el conjunto de datos obtenidos tanto en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, para cada nivel de concentración.</p> |
| <p>LECTURA</p> | <p>Concentración de la muestra en mg/L</p> |
| <p>FUNCIÓN DE RESPUESTA</p> | <p>Se realiza la lectura de absorbancia de cada uno de los niveles de la recta de calibración del equipo nueve veces. Se calcula los niveles inferiores y superiores para la pendiente e intercepto.</p> <p>Se realiza diariamente una recta de calibración que debe estar dentro de los límites, esto permitirá hacer la corrección de los datos leídos en el equipo conjuntamente con el material de referencia.</p> |
| <p>TRATAMIENTO ESTADÍSTICO</p> | <p>Análisis de varianza simple de los resultados obtenidos para obtención de la precisión por niveles de concentración.</p> <p>Obtención del Intervalo de Trabajo y de la Incertidumbre asociada a cada nivel.</p> |

Tabla 23. Diseño experimental y estadístico para cromo hexavalente

| | |
|---------------------------------------|---|
| <p>DISEÑO EXPERIMENTAL</p> | <ul style="list-style-type: none">• Condiciones de Repetibilidad: Determinación de Cromo Hexavalente en aguas de diez Niveles, en suelos de ocho Niveles y en lixiviados de seis Niveles de Concentración por triplicado en cada nivel.• Condiciones de Reproducibilidad: Determinación de Cromo Hexavalente en aguas de diez Niveles, en suelos de ocho Niveles y en lixiviados de seis Niveles de Concentración por triplicado en cada nivel en tres días distintos.• Veracidad Determinación del %Recuperación utilizando Material de Referencia Certificado, diariamente por triplicado; tomando como valor verdadero el proporcionado en el certificado de análisis y como valor experimental, la media de todos los valores obtenidos, en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad. |
|---------------------------------------|---|

Tabla 23. (Continuación)

| | |
|-------------------|--|
| “MUESTRAS” | <p>Se eligen 10 muestras diferentes a las cuales se les añade Material de Referencia para que cumplan con los niveles de concentración para determinar <u>Cromo Hexavalente en Aguas</u></p> <p>Muestras Fortificadas a diez niveles de concentración: Los niveles de concentración se determinaron de acuerdo a los datos obtenidos durante los últimos años, así:</p> <ul style="list-style-type: none">• 4 Bajos, cercanos al menor valor del Intervalo de Trabajo• 4 Medios, cercanos al valor medio del Intervalo de Trabajo• 2 Altos, cercanos al mayor valor del Intervalo de Trabajo <p>Se eligen 8 muestras diferentes a las cuales se les añade Material de Referencia para que cumplan con los niveles de concentración para determinar <u>Cromo Hexavalente en Suelos</u></p> <p>Muestras Fortificadas a ocho niveles de concentración: Los niveles de concentración se determinaron de acuerdo a los datos obtenidos durante los últimos años, así:</p> <ul style="list-style-type: none">• 3 Bajos, cercanos al menor valor del Intervalo de Trabajo• 3 Medios, cercanos al valor medio del Intervalo de Trabajo• 2 Altos, cercanos al mayor valor del Intervalo de Trabajo <p>Se eligen 6 muestras diferentes a las cuales se les añade Material de Referencia para que cumplan con los niveles de concentración para determinar <u>Cromo Hexavalente en Lixiviados</u></p> <p>Muestras Fortificadas a seis niveles de concentración: Los niveles de concentración se determinaron de acuerdo a los datos obtenidos durante los últimos años, así:</p> <ul style="list-style-type: none">• 3 Bajos, cercanos al menor valor del Intervalo de Trabajo• 2 Medios, cercanos al valor medio del Intervalo de Trabajo• 1 Alto, cercanos al mayor valor del Intervalo de Trabajo |
|-------------------|--|

Tabla 23. (Continuación)

| | |
|--------------------------------|---|
| SUBMUESTRAS | De cada muestra se obtienen tres submuestras, que se analizarán por tres días diferentes cambiando diariamente de analista. Obteniéndose un total de 90 datos para determinación de Cromo Hexavalente en Aguas, 72 datos para determinación de Cromo Hexavalente en Suelos y 54 datos para determinación de Cromo Hexavalente en Lixiviados. |
| PROCESAMIENTO | Se procesarán todo el conjunto de datos obtenidos tanto en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, para cada nivel de concentración. |
| LECTURA | Concentración de la muestra en mg/L para Aguas. Concentración de la muestra en mg/kg para Suelos. Concentración de la muestra en mg/kg para Lixiviados. |
| FUNCIÓN DE RESPUESTA | Se realiza la lectura de absorbancia de cada uno de los niveles de la curva de calibración del equipo nueve veces. Se calcula los niveles inferiores y superiores para la pendiente e intercepto. Se realiza diariamente una curva de calibración que debe estar dentro de los límites, esto permitirá hacer la corrección de los datos leídos en el equipo conjuntamente con el material de referencia. |
| TRATAMIENTO ESTADÍSTICO | Análisis de varianza simple de los resultados obtenidos para obtención de la precisión por niveles de concentración. Obtención del Intervalo de Trabajo y de la Incertidumbre asociada a cada nivel. |

Tabla 24. Diseño experimental y estadístico para cianuros

| | |
|---------------------------------------|---|
| <p>DISEÑO EXPERIMENTAL</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Condiciones de Repetibilidad: Determinación de Cianuro Libre en aguas de cinco Niveles, Cianuro Total en aguas de nueve Niveles y Cianuro Libre en suelos de seis Niveles de Concentración por triplicado en cada nivel. • Condiciones de Reproducibilidad: Determinación de Cianuro Libre en aguas de cinco Niveles, Cianuro Total en aguas de nueve Niveles y Cianuro Libre en suelos de seis Niveles de Concentración por triplicado en cada nivel en tres días distintos. • Veracidad Determinación del %Recuperación utilizando Material de Referencia Certificado, diariamente por triplicado; tomando como valor verdadero el proporcionado en el certificado de análisis y como valor experimental, la media de todos los valores obtenidos, en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad. |
| <p>“MUESTRAS”</p> | <p>Se eligen 5 muestras diferentes a las cuales se les añade Material de Referencia para que cumplan con los niveles de concentración para determinar <i>Cianuro Libre en Aguas</i></p> <p>Muestras Fortificadas a cinco niveles de concentración:</p> <p>Los niveles de concentración se determinaron de acuerdo a los datos obtenidos durante los últimos años, así:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2 Bajos, cercanos al menor valor del Intervalo de Trabajo • 2 Medios, cercanos al valor medio del Intervalo de Trabajo • 1 Alto, cercanos al mayor valor del Intervalo de Trabajo |

Tabla 24. (Continuación)

| | |
|---|--|
| <p style="text-align: center;">“MUESTRAS”</p> | <p>Se eligen 9 muestras diferentes a las cuales se les añade Material de Referencia para que cumplan con los niveles de concentración para determinar <u>Cianuro Total en Aguas</u></p> <p>Muestras Fortificadas a nueve niveles de concentración: Los niveles de concentración se determinaron de acuerdo a los datos obtenidos durante los últimos años, así:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 4 Bajos, cercanos al menor valor del Intervalo de Trabajo • 3 Medios, cercanos al valor medio del Intervalo de Trabajo • 2 Altos, cercanos al mayor valor del Intervalo de Trabajo <p>Se eligen 6 muestras diferentes a las cuales se les añade Material de Referencia para que cumplan con los niveles de concentración para determinar <u>Cianuro Libre en Suelos</u></p> <p>Muestras Fortificadas a seis niveles de concentración: Los niveles de concentración se determinaron de acuerdo a los datos obtenidos durante los últimos años, así:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 3 Bajos, cercanos al menor valor del Intervalo de Trabajo • 2 Medios, cercanos al valor medio del Intervalo de Trabajo • 1 Alto, cercanos al mayor valor del Intervalo de Trabajo |
| <p style="text-align: center;">SUBMUESTRAS</p> | <p>De cada muestra se obtiene tres submuestras, que se analizaran por tres días diferentes cambiando diariamente de analista. Obteniéndose un total de 45 datos para determinación de Cianuro Libre en Aguas. Un total de 81 datos para determinación de Cianuro Total en Aguas. Un total de 54 datos para determinación de Cianuro Libre en Suelos.</p> |
| <p style="text-align: center;">PROCESAMIENTO</p> | <p>Se procesaran todo el conjunto de datos obtenidos tanto en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, para cada nivel de concentración.</p> |
| <p style="text-align: center;">LECTURA</p> | <p>Concentración de la muestra en mg/L para Aguas. Concentración de la muestra en mg/kg para Suelos.</p> |

Tabla 24. (Continuación)

| | |
|------------------------------------|--|
| FUNCIÓN DE RESPUESTA | <p>Se realiza la lectura de absorbancia de cada uno de los niveles de la curva de calibración del equipo nueve veces. Se calcula los niveles inferiores y superiores para la pendiente e intercepto.</p> <p>Se realiza diariamente una curva de calibración que debe estar dentro de los límites, esto permitirá hacer la corrección de los datos leídos en el equipo conjuntamente con el material de referencia.</p> |
| TRATAMIENTO ESTADÍSTICO | <p>Análisis de varianza simple de los resultados obtenidos para obtención de la precisión por niveles de concentración.</p> <p>Obtención del Intervalo de Trabajo y de la Incertidumbre asociada a cada nivel.</p> |

4.6 Realización de ensayos. Datos experimentales

Tabla 25. Datos primarios para validación de sulfatos en aguas

| Concentración mg/l | Analista 1 | Analista 2 | Analista 3 |
|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 2,28 | 1,120 | 0,920 | 1,680 |
| | 1,090 | 0,880 | 1,680 |
| | 1,150 | 0,990 | 1,720 |
| 5 | 4,930 | 4,950 | 5,490 |
| | 4,510 | 4,400 | 5,470 |
| | 4,530 | 4,590 | 4,990 |
| 8 | 8,310 | 7,760 | 8,100 |
| | 7,810 | 8,360 | 7,810 |
| | 8,750 | 8,500 | 8,430 |
| 20 | 19,550 | 18,290 | 19,440 |
| | 18,600 | 18,670 | 19,360 |
| | 19,260 | 17,820 | 18,990 |
| 30 | 30,870 | 32,050 | 31,310 |
| | 31,360 | 31,200 | 30,540 |
| | 31,560 | 31,520 | 31,530 |
| 50 | 49,680 | 50,120 | 50,020 |
| | 50,410 | 50,820 | 49,990 |
| | 50,060 | 49,810 | 50,500 |
| 100 | 97,200 | 101,520 | 98,800 |
| | 94,470 | 100,960 | 102,100 |
| | 102,300 | 101,250 | 100,150 |
| 500 | 485,870 | 489,840 | 489,800 |
| | 479,640 | 494,050 | 471,500 |
| | 492,870 | 474,950 | 479,900 |
| 1000 | 974,150 | 955,310 | 972,140 |
| | 970,140 | 940,510 | 1011,300 |
| | 1014,500 | 926,400 | 979,800 |
| 1500 | 1452,800 | 1477,300 | 1495,700 |
| | 1444,600 | 1492,700 | 1532,000 |
| | 1427,800 | 1417,200 | 1508,500 |

Tabla 26. Datos primarios para validación de cromo hexavalente en aguas

| Concentración mg/l | Analista 1 | Analista 2 | Analista 3 |
|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,010 | 0,008 | 0,004 | 0,003 |
| | 0,004 | 0,015 | 0,006 |
| | 0,004 | 0,010 | 0,005 |
| 0,050 | 0,048 | 0,049 | 0,046 |
| | 0,047 | 0,051 | 0,053 |
| | 0,057 | 0,054 | 0,047 |
| 0,100 | 0,091 | 0,094 | 0,094 |
| | 0,091 | 0,092 | 0,095 |
| | 0,097 | 0,094 | 0,094 |
| 0,200 | 0,194 | 0,186 | 0,190 |
| | 0,198 | 0,189 | 0,200 |
| | 0,197 | 0,195 | 0,202 |
| 0,400 | 0,397 | 0,403 | 0,397 |
| | 0,406 | 0,396 | 0,406 |
| | 0,399 | 0,400 | 0,412 |
| 0,600 | 0,594 | 0,608 | 0,603 |
| | 0,604 | 0,592 | 0,607 |
| | 0,603 | 0,598 | 0,615 |
| 0,800 | 0,822 | 0,801 | 0,841 |
| | 0,823 | 0,823 | 0,820 |
| | 0,854 | 0,820 | 0,825 |
| 1,000 | 1,028 | 1,002 | 1,042 |
| | 1,041 | 1,001 | 1,051 |
| | 1,037 | 0,973 | 1,034 |
| 1,200 | 1,236 | 1,191 | 1,204 |
| | 1,230 | 1,211 | 1,211 |
| | 1,242 | 1,162 | 1,223 |
| 1,500 | 1,482 | 1,485 | 1,474 |
| | 1,510 | 1,506 | 1,519 |
| | 1,504 | 1,481 | 1,519 |

Tabla 27. Datos primarios para validación de cromo hexavalente en suelos

| Concentración mg/kg | Analista 1 | Analista 2 | Analista 3 |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,013 | -0,175 | 0,225 | 0,113 |
| | 0,063 | 0,288 | 0,313 |
| | -0,163 | 0,863 | 0,100 |
| 0,625 | 0,463 | 0,500 | 0,588 |
| | 0,563 | 0,500 | 0,613 |
| | 0,538 | 0,513 | 0,550 |
| 1,250 | 1,063 | 0,925 | 0,938 |
| | 1,113 | 1,013 | 0,925 |
| | 1,113 | 0,925 | 1,013 |
| 2,375 | 2,100 | 2,263 | 1,875 |
| | 2,025 | 2,063 | 1,675 |
| | 2,113 | 1,725 | 1,975 |
| 5,000 | 4,113 | 4,250 | 4,300 |
| | 4,475 | 4,450 | 4,125 |
| | 4,113 | 4,300 | 4,125 |
| 7,500 | 5,650 | 5,688 | 5,700 |
| | 6,813 | 5,713 | 5,638 |
| | 5,688 | 6,925 | 7,175 |
| 31,250 | 31,775 | 31,175 | 30,813 |
| | 30,675 | 30,638 | 31,425 |
| | 31,925 | 30,613 | 30,925 |
| 62,500 | 64,400 | 62,888 | 65,563 |
| | 67,925 | 61,438 | 66,888 |
| | 60,563 | 67,675 | 64,675 |

Tabla 28. Datos primarios para validación de cromo hexavalente en lixiviados

| Concentración mg/kg | Analista 1 | Analista 2 | Analista 3 |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,200 | 0,880 | 0,640 | 1,440 |
| | 1,860 | 0,580 | 0,820 |
| | 0,280 | 1,080 | 1,360 |
| 10,000 | 7,000 | 7,360 | 8,120 |
| | 7,040 | 7,220 | 7,500 |
| | 7,160 | 7,240 | 7,340 |
| 40,000 | 35,280 | 36,160 | 35,580 |
| | 35,220 | 35,700 | 35,680 |
| | 36,500 | 35,760 | 36,760 |
| 110,000 | 92,598 | 93,368 | 89,826 |
| | 92,620 | 91,058 | 91,696 |
| | 90,728 | 93,324 | 93,368 |
| 240,000 | 175,656 | 182,376 | 166,920 |
| | 172,968 | 184,032 | 174,840 |
| | 177,312 | 184,032 | 171,360 |
| 560,000 | 387,156 | 397,012 | 406,392 |
| | 391,048 | 394,968 | 404,712 |
| | 385,560 | 406,868 | 415,072 |
| 1250,000 | 1103,050 | 1165,400 | 1119,600 |
| | 1098,400 | 1126,750 | 1100,800 |
| | 1123,650 | 1116,200 | 1128,150 |

Tabla 29. Datos primarios para validación de cianuros libres en aguas

| Concentración mg/l | Analista 1 | Analista 2 | Analista 3 |
|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,002 | 0,003 | 0,004 | 0,003 |
| | 0,003 | 0,006 | 0,005 |
| | 0,001 | 0,006 | 0,007 |
| 0,008 | 0,009 | 0,009 | 0,008 |
| | 0,008 | 0,008 | 0,009 |
| | 0,008 | 0,008 | 0,009 |
| 0,030 | 0,028 | 0,031 | 0,031 |
| | 0,031 | 0,032 | 0,029 |
| | 0,031 | 0,029 | 0,033 |
| 0,120 | 0,121 | 0,122 | 0,121 |
| | 0,122 | 0,124 | 0,121 |
| | 0,114 | 0,120 | 0,114 |
| 0,240 | 0,253 | 0,237 | 0,235 |
| | 0,247 | 0,247 | 0,230 |
| | 0,246 | 0,243 | 0,235 |

Tabla 30. Datos primarios para validación de cianuros totales en aguas

| Concentración mg/l | Analista 1 | Analista 2 | Analista 3 |
|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,003 | 0,002 | 0,003 |
| | 0,004 | 0,002 | 0,005 |
| 0,008 | 0,009 | 0,009 | 0,008 |
| | 0,009 | 0,009 | 0,008 |
| | 0,009 | 0,009 | 0,008 |
| 0,025 | 0,025 | 0,027 | 0,024 |
| | 0,029 | 0,026 | 0,026 |
| | 0,027 | 0,028 | 0,028 |
| 0,110 | 0,113 | 0,113 | 0,110 |
| | 0,110 | 0,113 | 0,108 |
| | 0,109 | 0,114 | 0,096 |
| 0,240 | 0,232 | 0,233 | 0,234 |
| | 0,231 | 0,230 | 0,224 |
| | 0,231 | 0,228 | 0,225 |
| 0,400 | 0,398 | 0,375 | 0,382 |
| | 0,393 | 0,378 | 0,366 |
| | 0,376 | 0,384 | 0,353 |
| 0,800 | 0,793 | 0,733 | 0,737 |
| | 0,795 | 0,750 | 0,735 |
| | 0,763 | 0,776 | 0,759 |
| 1,200 | 1,187 | 1,094 | 1,169 |
| | 1,167 | 1,117 | 1,116 |
| | 1,110 | 1,148 | 1,167 |
| 1,500 | 1,481 | 1,413 | 1,469 |
| | 1,409 | 1,424 | 1,433 |
| | 1,381 | 1,582 | 1,376 |

Tabla 31. Datos primarios para validación de cianuros libres en suelos

| Concentración mg/kg | Analista 1 | Analista 2 | Analista 3 |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 2,000 | 2,000 | 3,000 | 1,000 |
| | 3,000 | 2,000 | 1,000 |
| | 2,000 | 2,000 | 1,000 |
| 6,000 | 6,000 | 6,000 | 7,000 |
| | 7,000 | 7,000 | 6,000 |
| | 6,000 | 7,000 | 7,000 |
| 10,000 | 11,000 | 12,000 | 11,000 |
| | 11,000 | 10,000 | 9,000 |
| | 10,000 | 11,000 | 10,000 |
| 30,000 | 29,000 | 30,000 | 28,000 |
| | 27,000 | 25,000 | 26,000 |
| | 27,000 | 27,000 | 27,000 |
| 120,000 | 115,000 | 97,000 | 115,000 |
| | 105,000 | 109,000 | 110,000 |
| | 112,000 | 114,000 | 114,000 |
| 240,000 | 214,000 | 221,000 | 215,000 |
| | 218,000 | 215,000 | 219,000 |
| | 206,000 | 237,000 | 213,000 |

4.7 Tratamiento estadístico

4.7.1 Selectividad

4.7.1.1 Selectividad para determinación de sulfatos. Este método de ensayo cubre la determinación por medio del Espectrofotómetro del ión sulfato en aguas residuales, de consumo y naturales que precipita en medio ácido con cloruro de bario de modo que forma cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. El dato obtenido en el equipo se indica directamente en mg/l sin ser necesaria ninguna transformación. Las muestras a analizarse pueden presentar las siguientes interferencias.

- Calcio: más de 20000 mg/L como CaCO_3^- (8000 mg/L Ca^{2+})
- Cloruro: más de 40 000 mg/L como Cl^-
- Magnesio: más de 10 000 mg/L como CaCO_3^- (2400 mg/L Mg^{2+})
- Sílice: más de 500 mg/L o como SiO_2

4.7.1.2 Selectividad para determinación de cromo hexavalente. Este método de ensayo cubre la determinación por medio del Espectrofotómetro de Cromo Hexavalente en aguas residuales, Potables, Naturales, Suelos y Lixiviados. Se determina con la reacción de difenilcarbazida que es una reacción redox. El dato obtenido en el equipo se indica directamente en mg Cr^{6+} /L sin ser necesaria ninguna transformación para determinación en Aguas, y en el caso de Suelos y Lixiviados se hace la conversión a mg/kg multiplicando por la relación: volumen del extracto/peso de muestra. Las muestras a analizarse pueden presentar las siguientes interferencias.

- Hierro: por encima de 1 mg / L
- Los iones de mercurio (I y II)
- Vanadio: por encima de 1 mg / L
- Turbiedad

4.7.1.3 Selectividad para determinación de cianuros. Este método de ensayo cubre la determinación por medio del Espectrofotómetro de Cianuros en aguas residuales, Potables, Naturales y Suelos. Se determina con la reacción de piridina pirazolona. El dato obtenido en el equipo se indica directamente en mg/l sin ser necesaria ninguna transformación para determinación en Aguas, y en el caso de Suelos se hace la conversión a mg/kg multiplicando por la relación: volumen del extracto/peso de muestra. Las muestras a analizarse pueden presentar las siguientes interferencias.

- Compuestos oxigenados del cloro
- Níquel por encima de 1 mg/L
- Cobalto: por encima de 1 mg/L
- Cobre: por encima de 20 mg / L
- Hierro: por encima de 5 mg / L
- Agentes oxidantes
- Agentes reductores
- Turbiedad
- Sulfuros
- Ácidos grasos

4.7.2 Preparación de la muestra fortificada: Al no contar con muestras a todos los niveles para realizar la validación, se realiza la fortificación de la muestra de la siguiente manera:

- Realizar la lectura de concentración inicial de la muestra a utilizar (tres veces) y sacar el promedio, mg/L.
- Hacer la diferencia entre la concentración de la muestra fortificada y el promedio de la muestra, mg/L.
- Calcular con la siguiente ecuación el volumen del Material de Referencia a añadir para tener la concentración determinada.

$$V_{MR} = \frac{Q_{MF} \cdot V_{af}}{Q_{MR}} \quad (43)$$

Donde:

Q_{MF} = Concentración de la Muestra Fortificada, mg/L

Q_{MR} = Concentración del Material de Referencia, mg/L

V_{MR} = Volumen del Material de Referencia a añadir, ml

V_{af} = Volumen de Aforo, ml

- Preparar la Muestra Fortificada

4.7.2.1 Cálculo modelo para la muestra fortificada de 30 mg/L en sulfatos

Tabla 32. Concentración inicial de la muestra para sulfatos

| | |
|-----------------------|----|
| Concentración 1, mg/L | 19 |
| Concentración 2, mg/L | 18 |
| Concentración 3, mg/L | 20 |
| Promedio, mg/L | 19 |

Tabla 33. Concentración a añadir a la muestra para sulfatos

| | |
|------------------------------|----|
| Concentración MF, mg/L | 30 |
| Concentración Inicial, mg/L | 19 |
| Concentración a añadir, mg/L | 11 |

Al aplicar la Ecuación (43), se tiene:

$$V_{MR} = \frac{11 \text{ mg/L} * 500 \text{ ml}}{111 \text{ mg/L}} = 49,55 \text{ ml}$$

El volumen a añadir del Material de Referencia es de 49,55 ml a la Muestra de Concentración Inicial de 19 mg/L, para tener una Muestra Fortificada de 30 mg/L.

4.7.3 Determinación de la linealidad de la función de respuesta. Se determinan utilizando el Método de Mínimos Cuadrados. Los cálculos que a continuación se describen hacen referencia al modelo para determinación de Sulfatos en Aguas.

Tabla 34. Calibración de puesta a punto.

| Concentración (x), mg/L | DÍA 1 Absorbancia (y) | DÍA 2 Absorbancia (y) | DÍA 3 Absorbancia (y) |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1,000 | 0,003 | 0,001 | 0,003 |
| 1,000 | 0,004 | 0,001 | 0,003 |
| 1,000 | 0,004 | 0,001 | 0,002 |
| 5,000 | 0,082 | 0,072 | 0,078 |

Tabla 34. (Continuación)

| Concentración (x), mg/L | DÍA 1 Absorbancia (y) | DÍA 2 Absorbancia (y) | DÍA 3 Absorbancia (y) |
|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 5,000 | 0,083 | 0,063 | 0,068 |
| 5,000 | 0,081 | 0,065 | 0,081 |
| 10,000 | 0,185 | 0,184 | 0,196 |
| 10,000 | 0,194 | 0,184 | 0,185 |
| 10,000 | 0,220 | 0,198 | 0,24 |
| 20,000 | 0,444 | 0,466 | 0,462 |
| 20,000 | 0,446 | 0,443 | 0,466 |
| 20,000 | 0,418 | 0,437 | 0,484 |
| 40,000 | 0,978 | 0,962 | 0,99 |
| 40,000 | 0,995 | 0,936 | 0,995 |
| 40,000 | 0,989 | 0,991 | 0,994 |
| 60,000 | 1,367 | 1,386 | 1,399 |
| 60,000 | 1,375 | 1,393 | 1,397 |
| 60,000 | 1,355 | 1,403 | 1,394 |

Gráfico 1. Absorbancia en función de concentración de la puesta a punto

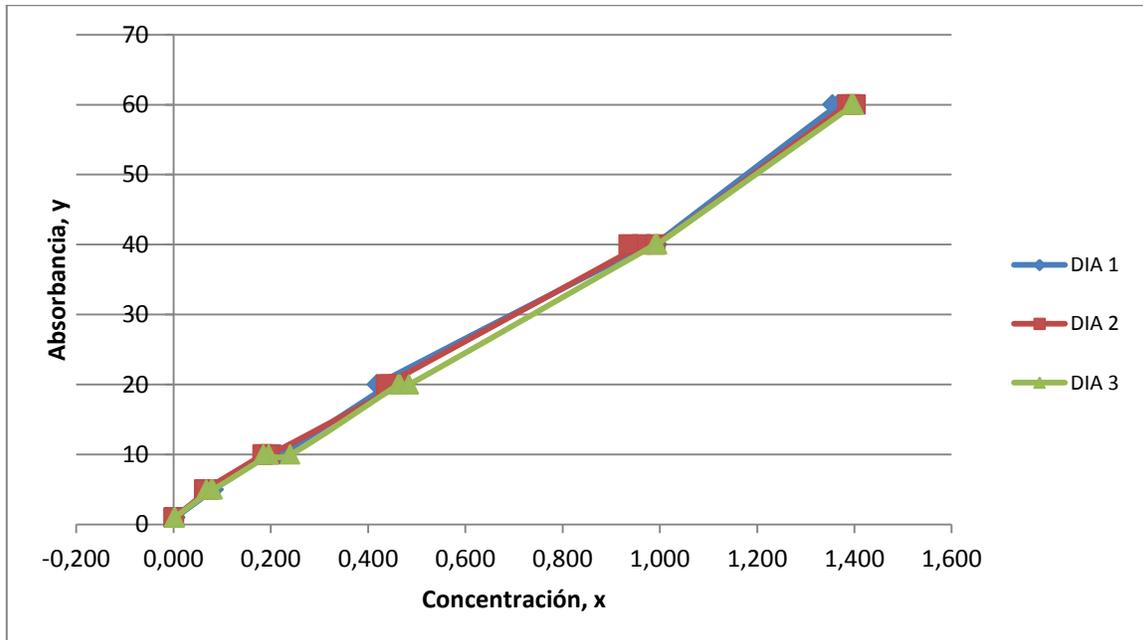


Tabla 35. Estadísticos-Estimación lineal

| Variable | Ecuación | DÍA 1 | DÍA 2 | DÍA 3 |
|---|--|------------------|------------------|------------------|
| Pendiente, m | $m = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$ | 0,024 | 0,024 | 0,024 |
| Intercepto, L ₀ | $L_0 = \frac{\sum_{i=1}^N y_i - m * \sum_{i=1}^N x_i}{N}$ | -0,027 | -0,038 | -0,025 |
| Coefficiente de determinación, r ² | $r^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 * \sum (y_i - \bar{y})^2}}$ | 0,996 | 0,998 | 0,997 |
| Error Tipo de la Estimación de y | $S_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{N - 2}}$ $\hat{y} = y_0 + m * x_i$ | 0,034 | 0,024 | 0,030 |
| Error Tipo de la Estimación de x | $S_{x,y} = \frac{S_{y,x}}{m}$ | 1,417 | 0,978 | 1,250 |
| Desviación Estándar de Pendiente | $S_m = \frac{S_{y,x}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$ | 0,0004 | 0,0003 | 0,0003 |
| Desviación Estándar de Intercepto | $S_{L_0} = S_{y,x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$ | 0,012 | 0,008 | 0,010 |
| Intervalos de confianza para Pendiente | $IC_{m_{inferior}} = m - S_m * t$ $IC_{m_{superior}} = m + S_m * t$ | 0,023 0,025 | 0,024 0,025 | 0,024 0,024 |
| Intervalos de confianza para Intercepto | $IC_{L_0_{inferior}} = L_0 - S_{L_0} * t$ $IC_{L_0_{superior}} = L_0 + S_{L_0} * t$ | -0,052 -0,001 | -0,056 -0,020 | -0,048 -0,003 |
| t de student | calculada con 95,45 % | 2,175 | 2,175 | 2,175 |
| Límite de Detección | $LD = \frac{[(L_0 + t * S_{L_0}) - L_0]}{m}$ | 1,071 | 0,738 | 0,931 |
| Límite de Cuantificación | $LC = \frac{[(L_0 + t * S_{y,x}) - L_0]}{m}$ | 3,086 | 2,126 | 2,683 |

Con los estadísticos obtenidos se establecen los rangos para pendiente e intercepto, que deberán cumplir las curvas de validación diarias.

Tabla 36. Verificación de recta para la validación

| | m | m min | m máx. | Lo | Lo min | Lo máx |
|-----------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| DÍA 1 | 0,024 | 0,023 | 0,025 | -0,027 | -0,052 | -0,001 |
| DÍA 2 | 0,024 | 0,024 | 0,025 | -0,038 | -0,056 | -0,020 |
| DÍA 3 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | -0,025 | -0,048 | -0,003 |
| CONJUNTO | <i>0,024</i> | <i>0,023</i> | <i>0,025</i> | <i>-0,030</i> | <i>-0,056</i> | <i>-0,001</i> |

Se realiza una curva de calibración diaria durante los días de Validación, estas curvas deben cumplir los requisitos planteados anteriormente, y finalmente se fijará la mejor curva para determinar los diferentes parámetros en las diferentes matrices.

Tabla 37. Rectas de calibración. Validación

| Concentración (x), mg/L | DÍA 1 Absorbancia (y) | DÍA 2 Absorbancia (y) | DÍA 3 Absorbancia (y) |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1,000 | 0,006 | 0,001 | 0,003 |
| 10,000 | 0,189 | 0,176 | 0,171 |
| 20,000 | 0,452 | 0,474 | 0,416 |
| 30,000 | 0,717 | 0,729 | 0,715 |
| 40,000 | 0,975 | 0,990 | 0,951 |
| 50,000 | 1,226 | 1,197 | 1,215 |
| 60,000 | 1,399 | 1,397 | 1,357 |

Gráfico 2. Absorbancia en función de concentración-validación

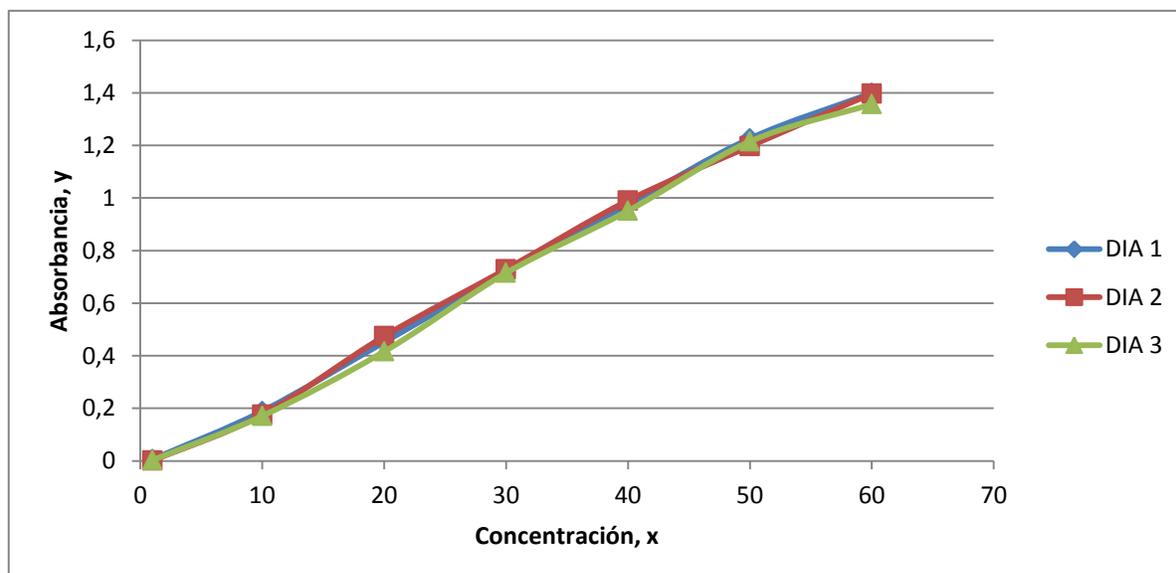


Tabla 38. Estadísticos-Estimación lineal-Validación

| Estimación Lineal | DÍA 1 Absorbancia (y) | DÍA 2 Absorbancia (y) | DÍA 3 Absorbancia (y) |
|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| m | 0,024 | 0,024 | 0,024 |
| Lo | -0,028 | -0,025 | -0,038 |
| r² | 0,997 | 0,996 | 0,995 |
| S_{Y,X} | 0,029 | 0,034 | 0,041 |
| S_{X,Y} | 1,208 | 1,417 | 1,708 |
| F | 1917,866 | 1419,272 | 938,622 |
| g.l | 5 | 5 | 5 |
| t (95,45%) | 2,658 | 2,658 | 2,658 |
| σ_{X,Y} (∞ g.l.) | 1,605 | 1,883 | 2,270 |

Tabla 39. Análisis para fijar la recta de calibración

| Concentración (x), mg/L | Absorbancia (y) | Concentración estimada, mg/L | % Recuperación |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| 1,000 | 0,006 | 1,403 | 140,286 |
| 1,000 | 0,001 | 1,066 | 106,624 |
| 1,000 | 0,003 | 1,695 | 169,527 |
| 10,000 | 0,189 | 8,883 | 88,827 |
| 10,000 | 0,176 | 8,252 | 82,518 |
| 10,000 | 0,171 | 8,655 | 86,548 |
| 20,000 | 0,452 | 19,632 | 98,162 |
| 20,000 | 0,474 | 20,488 | 102,439 |
| 20,000 | 0,416 | 18,804 | 94,020 |
| 30,000 | 0,717 | 30,464 | 101,547 |
| 30,000 | 0,729 | 30,958 | 103,194 |
| 30,000 | 0,715 | 31,190 | 103,968 |
| 40,000 | 0,975 | 41,009 | 102,524 |
| 40,000 | 0,990 | 41,675 | 104,187 |
| 40,000 | 0,951 | 40,967 | 102,417 |
| 50,000 | 1,226 | 51,269 | 102,537 |
| 50,000 | 1,215 | 50,914 | 101,827 |
| 50,000 | 1,215 | 51,903 | 103,806 |
| 60,000 | 1,399 | 58,340 | 97,233 |
| 60,000 | 1,397 | 58,387 | 97,311 |
| 60,000 | 1,357 | 57,786 | 96,309 |

Al ser los puntos de menor concentración los más críticos, se fija la recta de calibración del segundo día al ser la que cumple el porcentaje de recuperación.

$$y = 0,024 x - 0,025$$

(44)

4.7.4 Precisión

4.7.4.1 Cálculo modelo para precisión para determinar sulfatos en aguas para el nivel de 2,28 mg/l

Tabla 40. Datos reportados por analistas

| Concentración mg/l- Analista | Analista 1 | Analista 2 | Analista 3 |
|---------------------------------|------------|------------|------------|
| 2,280 | 1,120 | 0,920 | 1,680 |
| | 1,090 | 0,880 | 1,680 |
| | 1,150 | 0,990 | 1,720 |

Tabla 41. Valor medio de las determinaciones

| Concentración mg/l- Analista | Analista 1 | Analista 2 | Analista 3 |
|---------------------------------|------------|------------|------------|
| 2,280 | 1,120 | 0,920 | 1,680 |
| | 1,090 | 0,880 | 1,680 |
| | 1,150 | 0,990 | 1,720 |
| Sumatoria | 3,360 | 2,790 | 5,080 |
| Xm | 1,120 | 0,930 | 1,693 |
| $\sum (X - X_m)^2$ | 0,002 | 0,006 | 0,001 |

➤ **Cálculo de la sumatoria de diferencias dentro de grupos “SDC_w”**

$$SDC_w = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad (45)$$

$$SDC_w = \sum_{i=1}^3 (0,002 + 0,006 + 0,001)$$

$$SDC_w = 0,009$$

➤ **Cálculo de la determinación del valor medio de las sumas de las diferencias al cuadrado dentro de grupos “DCM_w”**

$$DCM_w = \frac{SDC_w}{6} \quad (46)$$

$$DCM_w = \frac{0,009}{6}$$

$$DCM_w = 0,002$$

➤ **Cálculo de la media de las medias**

$$\bar{x} = \frac{3,748}{3}$$

$$\bar{x} = 1,248 \text{mg/L}$$

➤ **Cálculo de la sumatoria de diferencias entre grupos “SDC_B”**

$$SDC_B = \sum_{i=1}^3 3(\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad (47)$$

$$SDC_B = 3*(1,120-1,248)^2 + 3*(0,930-1,248)^2 + 3*(1,693-1,248)^2$$

$$SDC_B = 0,947$$

➤ **Cálculo de la determinación del valor medio de las sumas de las diferencias al cuadrado entre grupos “DCM_B”**

$$DCM_B = \frac{SDC_B}{2} \quad (48)$$

$$DCM_B = \frac{0,947}{2}$$

$$DCM_B = 0,474$$

➤ **Cálculo de desviación estándar por repetibilidad “S_r”**

$$s_r = \sqrt{DCM_w} \quad (49)$$

$$s_r = \sqrt{0,002}$$

$$s_r = 0,039$$

➤ **Cálculo de precisión intermedia “SL”**

$$s_L^2 = \frac{DCM_B - DCM_W}{3} \quad (50)$$

$$s_L^2 = \frac{0,474 - 0,002}{3}$$

$$s_L^2 = 0,157$$

➤ **Cálculo de la desviación estándar por reproducibilidad “SR”**

$$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2} \quad (51)$$

$$s_R = \sqrt{0,002 + 0,157}$$

$$s_R = 0,399$$

➤ **Cálculo del coeficiente de variación de repetibilidad “CVr”**

$$\%CVr = \frac{sr}{\bar{x}} * 100 \quad (52)$$

$$\%CVr = \frac{0,039}{1,248} * 100 = 3,115\%$$

➤ **Cálculo del coeficiente de variación de reproducibilidad “CVR”**

$$\%CVR = \frac{SR}{\bar{x}} * 100 \quad (53)$$

$$\%CVR = \frac{0,399}{1,248} * 100 = 31,949\%$$

4.7.5 Cálculo de Incertidumbre

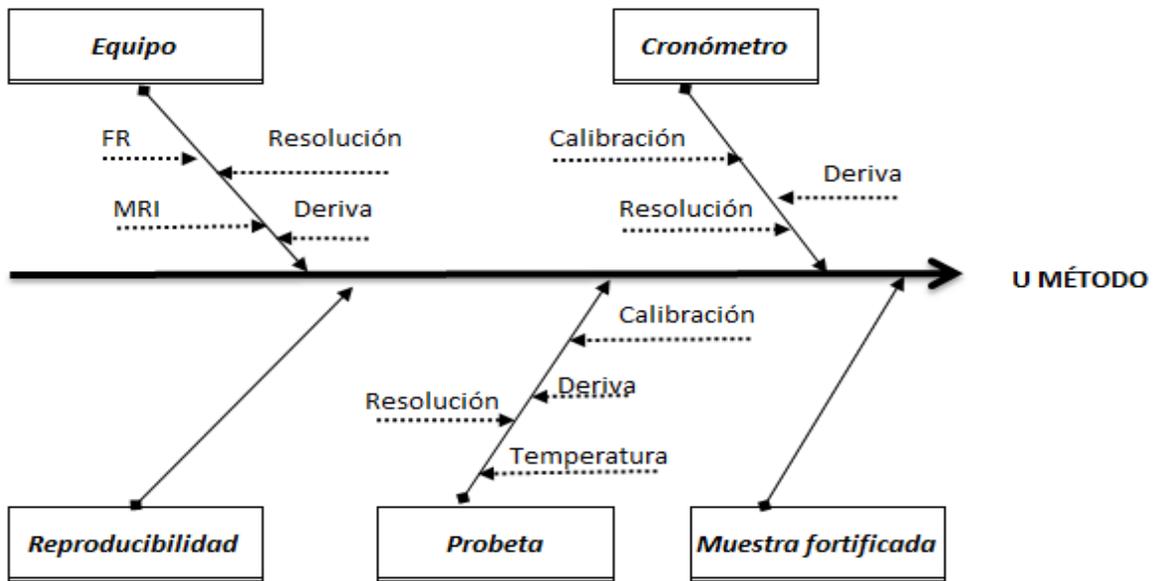


Figura 18. Diagrama de ishikawa para incertidumbre del método

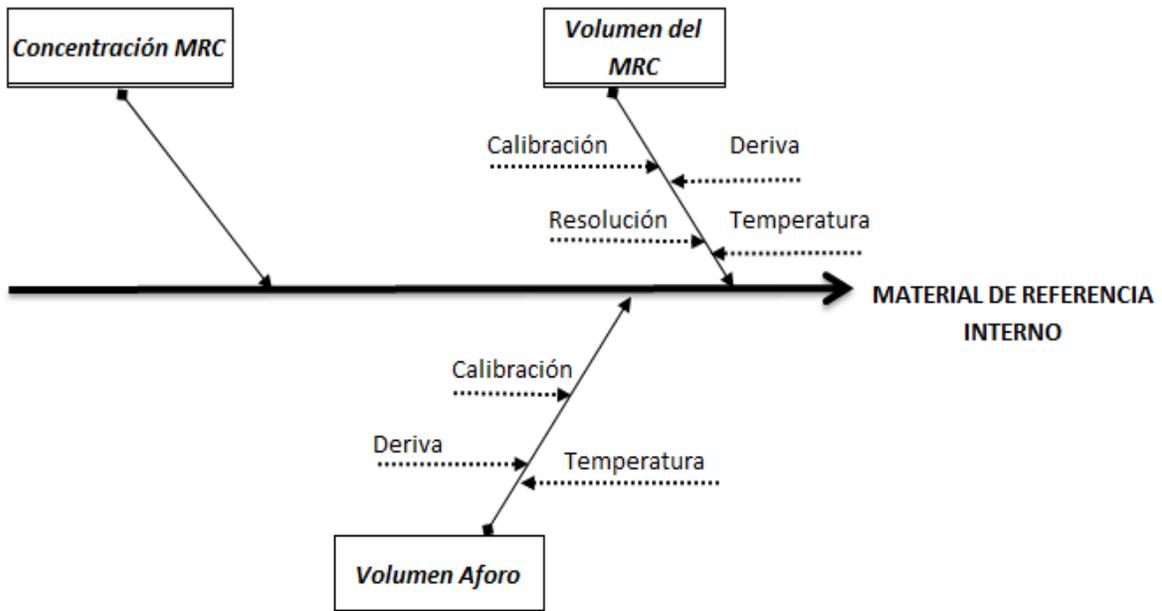


Figura 19. Diagrama de ishikawa para incertidumbre del material de referencia interno

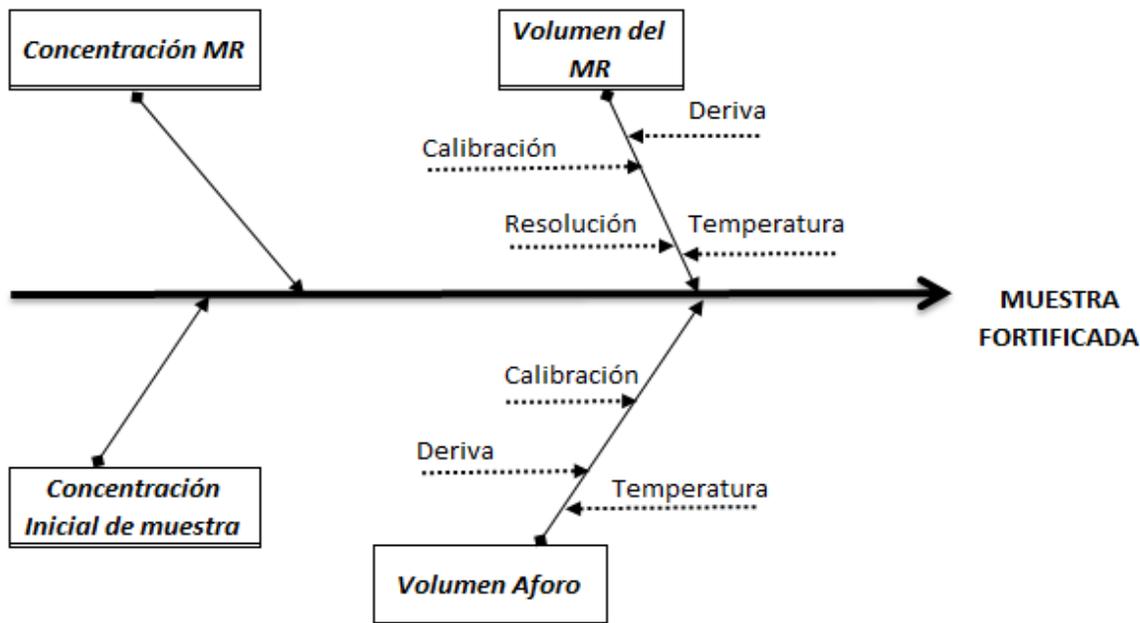


Figura 20. Diagrama de ishikawa para incertidumbre de la muestra fortificada

Con el fin de establecer todas las contribuciones a la incertidumbre de medida, a continuación se detalla el procedimiento aplicado para su determinación para Sulfatos:

La siguiente ecuación define la forma de determinar la incertidumbre estándar, aplicando **INCERTIDUMBRES RELATIVAS**, debido a que las variables que contribuyen a la incertidumbre tienen diferentes unidades:

$$\frac{u_{SO_4^{-2}}}{SO_4^{-2}} = \sqrt{\left(\frac{u_{\text{Reproducibilidad}}}{SO_4^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{Equipo}}}{SO_4^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{MF}}}{\text{MF}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{Cronómetro}}}{\text{tiempo}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{Probeta}}}{V_{\text{probeta}}}\right)^2} \quad (54)$$

$$u_{SO_4^{-2}} = SO_4^{-2} * \sqrt{\left(\frac{u_{\text{Reproducibilidad}}}{SO_4^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{Equipo}}}{SO_4^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{MF}}}{\text{MF}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{Cronómetro}}}{\text{tiempo}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{Probeta}}}{V_{\text{probeta}}}\right)^2} \quad (55)$$

Donde:

$u_{SO_4^{-2}}$ = Incertidumbre estándar de reproducibilidad, mg/L

SO_4^{-2} = Concentración de sulfatos, mg/L

u_{Equipo} = Incertidumbre del Equipo, mg/L

u_{MF} = Incertidumbre debido a la Muestra Fortificada, mg/L

MF= Concentración de la Muestra Fortificada, mg/L

$u_{\text{Cronómetro}}$ = Incertidumbre estándar del cronómetro, s

La siguiente ecuación define la forma de determinar la **Incertidumbre Total Expandida de la Concentración de Sulfatos**:

$$U_{\text{SO}_4^{2-}} = k u_{\text{SO}_4^{2-}} + \sum |\text{Correcciones no Aplicadas}| \quad (56)$$

Desarrollo:

4.7.5.1 Cálculo de la Incertidumbre estándar por Reproducibilidad

$S_R \rightarrow$ REPRODUCIBILIDAD \rightarrow ANOVA

$$u_{(\text{Reproducibilidad})} = \frac{SR}{\sqrt{n}} \quad (57)$$

Donde:

SR = Desviación estándar por Reproducibilidad, mg/L

n = número de repeticiones

$$u_{(\text{Reproducibilidad})} = \frac{0,399}{\sqrt{9}} = 0,133 \text{ mg/L}$$

Tabla 42. Incertidumbre estándar por reproducibilidad

| Concentración mg/L | SR mg/L | u Reproducibilidad mg/L |
|--------------------|---------|-------------------------|
| 2,280 | 0,399 | 0,133 |
| 5,000 | 0,442 | 0,147 |
| 8,000 | 0,397 | 0,132 |
| 20,000 | 0,636 | 0,212 |
| 30,000 | 0,440 | 0,147 |
| 50,000 | 0,401 | 0,134 |
| 100,000 | 2,639 | 0,880 |
| 500,000 | 8,726 | 2,909 |
| 1000,000 | 31,464 | 10,488 |
| 1500,000 | 42,094 | 14,031 |

4.7.5.2 Cálculo de la incertidumbre estándar del equipo

$$u_{\text{equipo}} = \sqrt{(u_{\text{(FR)}})^2 + (u_{\text{(resolución)}})^2 + (u_{\text{(deriva)}})^2 + (u_{\text{(MRI)}})^2} \quad (58)$$

Donde:

$u_{\text{(FR)}}$ = Incertidumbre de la función respuesta

$u_{\text{(resolución)}}$ = Incertidumbre de resolución

$u_{\text{(deriva)}}$ = Incertidumbre de deriva

$u_{\text{(MRI)}}$ = Incertidumbre de material de referencia interno

4.7.5.2.1 Cálculo de incertidumbre de la función respuesta

$$u_{\text{FR}} = \frac{|C_{\text{estimada}} - C_{\text{verdadera}}|_{\text{máx}}}{\sqrt{3}} \quad (59)$$

Donde:

C_{estimada} : concentración estimada de cada nivel de la curva de calibración, mg/L

$C_{\text{verdadera}}$: concentración verdadera de cada nivel de la curva de calibración, mg/L

$$u_{\text{FR}} = \frac{|-0,011|}{\sqrt{3}} = 0,006 \text{ abs}$$

$$\frac{0,001 \text{ abs}}{-0,006 \text{ abs}} = -1,031$$

Nota: las contribuciones del equipo tienen que ser relativas para poder realizar los cálculos posteriores, así se divide la absorbancia obtenida para la absorbancia a cada nivel (transformando la concentración mg/L de cada nivel a absorbancia utilizando la ecuación de la recta fijada).

4.7.5.2.2 Incertidumbre de resolución

$$u_{\text{(resolución)}} = \frac{\text{Especificación del Fabricante}}{\sqrt{3}} \quad (60)$$

Donde:

Especificación del Fabricante: Se considera la Resolución del Espectrofotómetro DR 5000, UV-VIS, mg/L

$$u_{(\text{resolución})} = \frac{0,001}{\sqrt{3}} = 0,001 \text{ abs}$$

$$\frac{0,001 \text{ abs}}{-0,006 \text{ abs}} = -0,097$$

4.7.5.2.3 Incertidumbre de deriva

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{U_{\text{cal}}}{\sqrt{3}} \quad (61)$$

Donde:

U_{cal} = Incertidumbre Expandida del Espectrofotómetro DR 5000, UV-VIS, mg/L

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{0,009}{\sqrt{3}} = 0,005 \text{ abs}$$

$$\frac{0,005 \text{ abs}}{-0,006 \text{ abs}} = -0,874$$

4.7.5.2.4 Cálculo de incertidumbre de material de referencia interno

$$Q_{MRI} = \frac{Q_{MRC} * V_{MRC}}{V_{af}} \quad (62)$$

Donde:

Q_{MRI} = Concentración del Material de Referencia Interno, mg/L

Q_{MRC} = Concentración del Material de Referencia Certificado, mg/L

V_{MRC} = Volumen del Material de Referencia, ml

V_{af} = Volumen de aforo, ml

$$u^2_{C_2} = \sum_{i=1}^n C_i^2 u^2(x_i) \quad (63)$$

$$u_{Q_{MRI}} = \sqrt{(C_{Q_{MRC}} * u_{Q_{MRC}})^2 + (C_{V_{MRC}} * u_{V_{MRC}})^2 + (C_{V_{af}} * u_{V_{af}})^2} \quad (64)$$

$C_{Q_{MRC}}$, $C_{V_{MRC}}$ y $C_{V_{af}}$ = Coeficientes de Sensibilidad

Coeficientes de sensibilidad (C_i):

$$\left(\frac{\partial Q_{MRI}}{\partial Q_{MRC}}\right)_{V_{MRC}, V_{af}} = \frac{V_{MRC}}{V_{af}} = C_{Q_{MRC}} \quad (65)$$

$$\left(\frac{\partial Q_{MRI}}{\partial V_{MRC}}\right)_{Q_{MRC}, V_{af}} = \frac{Q_{MRC}}{V_{af}} = C_{V_{MRC}} \quad (66)$$

$$\left(\frac{\partial Q_{MRI}}{\partial V_{af}}\right)_{Q_{MRC}, V_{MRC}} = \frac{-Q_{MRC} * V_{MRC}}{V_{af}^2} = C_{V_{af}} \quad (67)$$

Donde:

$$\left(\frac{\partial Q_{MRI}}{\partial Q_{MRC}}\right)_{V_{MRC}, V_{af}} = \text{Coeficiente de Sensibilidad de la concentración del Material de Referencia}$$

Interno con respecto a Q_{MRC} .

$$\left(\frac{\partial Q_{MRI}}{\partial V_{MRC}}\right)_{Q_{MRC}, V_{af}} = \text{Coeficiente de Sensibilidad de la concentración del Material de Referencia}$$

Interno con respecto a V_{MRC} .

$$\left(\frac{\partial Q_{MRI}}{\partial V_{af}}\right)_{Q_{MRC}, V_{MRC}} = \text{Coeficiente de Sensibilidad de la concentración del Material de Referencia}$$

Interno con respecto a V_{af} .

Reemplazando los valores de los coeficientes de sensibilidad $C_{Q_{MRC}}$, $C_{V_{MRC}}$ y $C_{V_{af}}$, en la Ecuación (69) se tiene lo siguiente:

$$u_{Q_{MRI}} = \sqrt{\left(\frac{V_{MRC}}{V_{af}} * u_{Q_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{Q_{MRC}}{V_{af}} * u_{V_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{-Q_{MRC} * V_{MRC}}{V_{af}^2} * u_{V_{af}}\right)^2} \quad (68)$$

a. Cálculo de incertidumbre de concentración del MRC

$$u_{Q_{MRC}} = \frac{U_{MRC}}{k} \quad (69)$$

Donde:

U_{MR} : Obtenida del certificado del Material de Referencia, mg/L

k = Factor de Cobertura (generalmente $k=2$ corresponde a un nivel de confianza de 95,45%)

$$uQ_{MRC} = \frac{1,92}{1,96} = 0,980 \text{ mg/L}$$

k = 1,96 valor proporcionado en el certificado del MRC

b. Cálculo de incertidumbre de volumen del material de referencia

$$uV_{MRC} = \sqrt{u_{\text{calibración}}^2 + u_{\text{resolución}}^2 + u_{\text{deriva}}^2 + u_{\text{temperatura}}^2} \quad (70)$$

Donde:

- **Incertidumbre de Calibración**

$$u_{(\text{calibración})} = \frac{U}{k} \quad (71)$$

Donde:

U = Se obtiene del Certificado de Calibración de la Probeta, ml

k = Factor de Cobertura (generalmente k=2 corresponde a un nivel de confianza de 95,45%)

$$u_{(\text{calibración})} = \frac{0,032 \text{ ml}}{2} = 0,016 \text{ ml}$$

- **Incertidumbre de Resolución**

$$u_{(\text{resolución})} = \frac{\text{Especificación del Fabricante}}{2\sqrt{3}} \quad (72)$$

Donde:

Especificación del Fabricante: Se considera la Resolución de la Probeta, ml

$$u_{(\text{resolución})} = \frac{0,2 \text{ ml}}{2\sqrt{3}} = 0,058 \text{ ml}$$

- **Incertidumbre de Deriva**

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{|C_n - C_{n-1}|_{\text{max}}}{\sqrt{3}} \quad (73)$$

Donde:

C_n = Corrección del certificado de calibración n, ml

C_{n-1} = Corrección del certificado de calibración n-1, ml

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{|-0,056 - (-0,070)|}{\sqrt{3}} = 0,008 \text{ ml}$$

- **Incertidumbre por Temperatura**

$$u_{(\text{temperatura})} = \frac{(T - T_{20}) * V * \alpha}{\sqrt{3}} \quad (74)$$

Donde:

T = Temperatura ambiental, °C

T_{20} = Temperatura de calibración de la Probeta, °C

V = Volumen medido, ml

α = coeficiente de dilatación del agua (0,000214 °C⁻¹) → **Fuente:**

http://www.engineeringtoolbox.com/cubic-expansion-coefficients-d_1262.html & anno = 2

$$u_{(\text{temperatura})} = \frac{(19,1 - 20) * 2,250 * 0,0002}{\sqrt{3}} = -0,0002 \text{ ml}$$

Al aplicar la Ecuación (70), se tiene:

$$u_{V_{MRC}} = \sqrt{0,016^2 + 0,058^2 + 0,008^2 + (-0,0002)^2} = 0,060 \text{ ml}$$

$$U_{V_{MRC}} = 2u_{V_{MRC}} + |\text{Corrección no aplicada}|_{\text{Probeta}} \quad (75)$$

$$U_{V_{MRC}} = 2(0,060) + |-0,056|_{\text{Probeta}} = 0,177 \text{ ml}$$

$$u_{V_{MRC}} = \frac{U_{V_{MRC}}}{2} \quad (76)$$

$$u_{V_{MRC}} = \frac{0,177}{2} = 0,088 \text{ ml}$$

c. Cálculo de Incertidumbre de Volumen de Aforo

$$u_{Vaf} = \sqrt{u_{calibración}^2 + u_{deriva}^2 + u_{temperatura}^2} \quad (77)$$

Donde:

- **Incertidumbre de Calibración**

$$u_{(calibración)} = \frac{U}{k} \quad (78)$$

Donde:

U = Se obtiene del Certificado de Calibración del Balón Aforado, ml

k = Factor de Cobertura (generalmente k=2 corresponde a un nivel de confianza de 95,45%)

$$u_{(calibración)} = \frac{0,040}{2} = 0,020 \text{ ml}$$

- **Incertidumbre de Deriva**

$$u_{(deriva)} = \frac{|C_n - C_{n-1}|_{\max}}{\sqrt{3}} \quad (79)$$

Donde:

C_n = Corrección del certificado de calibración n, ml

C_{n-1} = Corrección del certificado de calibración n-1, ml

$$u_{(deriva)} = \frac{|-0,556 - (-0,556)|_{\max}}{\sqrt{3}} = 0 \text{ ml}$$

- **Incertidumbre por Temperatura**

$$u_{(temperatura)} = \frac{(T - T_{20}) * V * \alpha}{\sqrt{3}} \quad (80)$$

Donde:

T = Temperatura ambiental, °C

T_{20} = Temperatura de calibración del Balón Aforado, °C

V = Volumen medido, ml

α = coeficiente de dilatación del agua ($0,000214 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) → **Fuente:**

http://www.engineeringtoolbox.com%2Fcubical-expansion-coefficients-d_1262.html&anno=2

$$u_{(\text{temperatura})} = \frac{(19,1-20) * 250 * 0,0002}{\sqrt{3}} = -0,026 \text{ ml}$$

Al aplicar la Ecuación (77), se tiene:

$$u_{Vaf} = \sqrt{0,020^2 + 0^2 + (-0,026^2)} = 0,033 \text{ ml}$$

$$U_{Vaf} = 2u_{Vaf} + |\text{Corrección no aplicada}|_{\text{Balón Aforado}} \quad (81)$$

$$U_{Vaf} = 2(0,033) + |-0,556|_{\text{Balón Aforado}} = 0,622 \text{ ml}$$

$$u_{Vaf} = \frac{U_{Vaf}}{2} \quad (82)$$

$$u_{Vaf} = \frac{0,622}{2} = 0,311 \text{ ml}$$

Al aplicar la Ecuación (68), se tiene:

$$u_{Q_{MRI}} = \sqrt{\left(\frac{2,250 \text{ ml}}{250 \text{ ml}} * 0,980 \text{ mg/L}\right)^2 + \left(\frac{111 \text{ mg/L}}{250 \text{ ml}} * 0,088 \text{ ml}\right)^2 + \left(\frac{-111 \text{ mg/L} * 2,250 \text{ ml}}{250 \text{ ml}^2} * 0,311 \text{ ml}\right)^2}$$

$$u_{Q_{MRI}} = 0,040 \text{ mg/L}$$

Tabla 43. Incertidumbre del MRI

| Concentración | u MRI mg/L | u MRI Relativa |
|---------------|------------|----------------|
| 1,000 | 0,040 | 0,040 |
| 5,000 | 0,234 | 0,047 |
| 10,000 | 0,257 | 0,026 |
| 20,000 | 0,327 | 0,016 |
| 40,000 | 0,425 | 0,011 |
| 60,000 | 1,463 | 0,024 |

Al aplicar la Ecuación (58), se tiene:

$$u_{\text{equipo}} = \sqrt{(-1,031)^2 + (-0,097)^2 + (-0,874)^2 + (0,040)^2} = 1,356$$

$$u_{\text{equipo}} = 1,356 * 1 \text{ mg/L} = 1,356 \text{ mg/L}$$

Tabla 44. Incertidumbre estándar del equipo

| Nivel, mg/L | u resolución | u deriva | u MRI | u FR | u equipo Relativa | u equipo mg/L |
|-------------|--------------|----------|-------|--------|-------------------|---------------|
| 1 | -0,097 | -0,874 | 0,040 | -1,031 | 1,356 | 1,356 |
| 5 | 0,005 | 0,043 | 0,047 | 0,085 | 0,106 | 0,531 |
| 10 | 0,002 | 0,022 | 0,026 | 0,023 | 0,041 | 0,408 |
| 20 | 0,001 | 0,023 | 0,016 | 0,018 | 0,033 | 0,667 |
| 40 | 0,001 | 0,011 | 0,011 | 0,022 | 0,027 | 1,067 |
| 60 | 0,000 | 0,018 | 0,024 | 0,003 | 0,030 | 1,813 |

4.7.5.3 Cálculo de la incertidumbre debida a la muestra fortificada

$$Q_{MF} = \frac{Q_{MR} * V_{MR}}{V_{af}} \quad (83)$$

Donde:

Q_{MF} = Concentración de la Muestra Fortificada, mg/L

Q_{MR} = Concentración del Material de Referencia, mg/L

V_{MR} = Volumen del Material de Referencia a añadir, ml

V_{af} = Volumen de Aforo, ml

$$u_{MF}^2 = \sum_{i=1}^n C_i^2 u^2(x_i) \quad (84)$$

$$u_{MF} = \sqrt{(C_{Q_{MR}} * u_{Q_{MR}})^2 + (C_{V_{MR}} * u_{V_{MR}})^2 + (C_{V_{af}} * u_{V_{af}})^2 + u_{Cinial}^2} \quad (85)$$

$C_{Q_{MR}}$, $C_{V_{MR}}$ y $C_{V_{af}}$ = Coeficientes de Sensibilidad

Coefficientes de sensibilidad (C_i):

$$\left(\frac{\partial Q_{MF}}{\partial Q_{MR}}\right)_{V_{MR}, V_{af}} = \frac{V_{MR}}{V_{af}} = C_{Q_{MR}} \quad (86)$$

$$\left(\frac{\partial Q_{MF}}{\partial V_{MR}}\right)_{Q_{MR}, V_{af}} = \frac{Q_{MR}}{V_{af}} = C_{V_{MR}} \quad (87)$$

$$\left(\frac{\partial Q_{MF}}{\partial V_{af}}\right)_{Q_{MR}, V_{MR}} = \frac{-Q_{MR} \cdot V_{MR}}{V_{af}^2} = C_{V_{af}} \quad (88)$$

Donde:

$\left(\frac{\partial Q_{MF}}{\partial Q_{MR}}\right)_{V_{MR}, V_{af}}$ = Coeficiente de Sensibilidad de la concentración del Material de Referencia con respecto a Q_{MR} .

$\left(\frac{\partial Q_{MF}}{\partial V_{MR}}\right)_{Q_{MR}, V_{af}}$ = Coeficiente de Sensibilidad de la concentración del Material de Referencia con respecto a V_{MR} .

$\left(\frac{\partial Q_{MF}}{\partial V_{af}}\right)_{Q_{MR}, V_{MR}}$ = Coeficiente de Sensibilidad de la concentración del Material de Referencia con respecto a V_{af} .

4.7.5.3.1 Cálculo de la incertidumbre estándar de la concentración inicial de la muestra

$$u_{Ci} = \frac{S_{Ci}}{\sqrt{n}} \quad (89)$$

Donde:

S_{Ci} = Desviación estándar de la concentración inicial de la muestra, mg/L

n = Numero de determinaciones de la concentración inicial de la muestra.

$$u_{Ci} = \frac{0,000}{\sqrt{3}} = 0,000$$

Reemplazando los valores de los coeficientes de sensibilidad, en la Ecuación (85) se tiene lo siguiente:

$$u_{MF} = \sqrt{\left(\frac{V_{MR}}{V_{af}} \cdot u_{Q_{MR}}\right)^2 + \left(\frac{Q_{MR}}{V_{af}} \cdot u_{V_{MR}}\right)^2 + \left(\frac{-Q_{MR} \cdot V_{MR}}{V_{af}^2} \cdot u_{V_{af}}\right)^2 + u_{Cinial}} \quad (90)$$

Realizando los cálculos como el modelo anterior, se obtiene:

$$u_{MF} = \sqrt{\left(\frac{10,270 \text{ ml}}{500 \text{ ml}} * 0,980 \text{ mg/L}\right)^2 + \left(\frac{111 \text{ mg/L}}{500 \text{ ml}} * 0,518 \text{ ml}\right)^2 + \left(\frac{-111 \text{ mg/L} * 10,27 \text{ ml}}{500 \text{ ml}^2} * 0,407 \text{ ml}\right)^2 + 0}$$

$$u_{MF} = 0,117 \text{ mg/L}$$

Tabla 45. Incertidumbre de la muestra fortificada

| Concentración | u MF mg/L | u MF Relativa |
|---------------|-----------|---------------|
| 2,280 | 0,117 | 0,051 |
| 5,000 | 0,129 | 0,026 |
| 8,000 | 0,149 | 0,019 |
| 20,000 | 0,212 | 0,011 |
| 30,000 | 0,592 | 0,020 |
| 50,000 | 0,909 | 0,018 |
| 100,000 | 0,948 | 0,009 |
| 500,000 | 9,794 | 0,020 |
| 1000,000 | 17,771 | 0,018 |
| 1500,000 | 14,494 | 0,010 |

4.7.5.4 Cálculo de la Incertidumbre debida al cronómetro

$$u_{\text{Cronómetro}} = \sqrt{u_{\text{calibración}}^2 + u_{\text{resolución}}^2 + u_{\text{deriva}}^2} \quad (91)$$

$$u_{\text{Cronómetro}} = \sqrt{0,030^2 + 0,0003^2 + 0,008^2} = 0,031$$

$$U_{\text{cronómetro}} = 2u_{\text{cronómetro}} + |\text{Corrección no aplicada}|_{\text{cronómetro}} \quad (92)$$

$$U_{\text{cronómetro}} = 2(0,031) + |0,004|_{\text{cronómetro}} = 0,066 \text{ seg}$$

$$u_{\text{cronómetro}} = \frac{U_{\text{cronómetro}}}{2} \quad (93)$$

$$u_{\text{cronómetro}} = \frac{0,066 \text{ seg}}{2} = 0,033 \text{ seg}$$

4.7.5.5 Cálculo de la incertidumbre debida a la probeta

$$u_{\text{probeta}} = \sqrt{u_{\text{calibración}}^2 + u_{\text{resolución}}^2 + u_{\text{deriva}}^2 + u_{\text{temperatura}}^2} \quad (94)$$

$$u_{\text{probeta}} = \sqrt{0,016^2 + 0,058^2 + 0,014^2 + (-0,001^2)} = 0,062 \text{ ml}$$

$$U_{\text{probeta}} = 2u_{\text{probeta}} + |\text{Corrección no aplicada}|_{\text{probeta}} \quad (95)$$

$$U_{\text{probeta}} = 2(0,062) + |-0,045|_{\text{probeta}} = 0,168 \text{ ml}$$

$$u_{\text{probeta}} = \frac{U_{\text{probeta}}}{2} \quad (96)$$

$$u_{\text{probeta}} = \frac{0,168 \text{ ml}}{2} = 0,084 \text{ ml}$$

Al aplicar la Ecuación (54), se tiene:

$$\frac{u_{\text{SO}_4^{-2}}}{\text{SO}_4^{-2}} = \sqrt{\left(\frac{1,356 \text{ mg/L}}{2,280 \text{ mg/L}}\right)^2 + \left(\frac{1,356 \text{ mg/L}}{2,280 \text{ mg/L}}\right)^2 + \left(\frac{0,117 \text{ mg/L}}{2,280 \text{ mg/L}}\right)^2 + \left(\frac{0,033 \text{ seg}}{300 \text{ seg}}\right)^2 + \left(\frac{0,084 \text{ m}}{10 \text{ ml}}\right)^2}$$

$$\frac{u_{\text{SO}_4^{-2}}}{\text{SO}_4^{-2}} = 0,600$$

Al aplicar la Ecuación (55), se tiene:

$$u_{\text{SO}_4^{-2}} = 2,280 * 0,600 = 1,367 \text{ mg/L}$$

4.7.5.6 Correcciones no Aplicadas

Las correcciones fueron aplicadas al inicio del cálculo, según cada caso. Por tanto, las correcciones no aplicadas solo estarían dadas por:

$$\Sigma |\text{Correcciones no Aplicadas}| = |\bar{C}_{\text{obtenido}} - C_{\text{verdadero}}|_{\text{bias}} \quad (97)$$

Donde:

$\bar{C}_{\text{obtenido}}$: Promedio de la concentración obtenida, mg/l

$C_{\text{verdadero}}$: Concentración verdadera, mg/l

$$\sum |\text{Correcciones no Aplicadas}| = |1,248 - 2,280|_{\text{bias}} = 1,032 \text{ mg/L}$$

Al aplicar la Ecuación (61), se tiene:

$$U_{\text{SO}_4^{2-}} = 2 * 1,367 + \sum |1,032| = 3,767$$

$$\%U = \frac{U_{\text{SO}_4^{2-}}}{\text{SO}_4^{2-}} * 100 \quad (98)$$

$$\%U = \frac{3,767}{2,280} * 100 = 165,206\%$$

Tabla 46. Cálculo de incertidumbre por niveles para sulfatos en aguas

| Nivel | Xm | u Reprod | u Equipo | u Cron | u MF | u Prob | ux/X | ux mg/l | CNR | U mg/L | %U |
|----------|----------|-------------|-------------|--------|-------|-----------|-------|------------|--------|---------|---------|
| 2,280 | 1,248 | 0,106 | 1,086 | 0,0001 | 0,051 | 0,008 | 1,093 | 1,364 | 1,032 | 3,760 | 164,891 |
| 5,000 | 4,873 | 0,030 | 0,109 | 0,0001 | 0,026 | 0,008 | 0,116 | 0,567 | 0,127 | 1,260 | 25,202 |
| 8,000 | 8,203 | 0,016 | 0,050 | 0,0001 | 0,019 | 0,008 | 0,056 | 0,461 | 0,203 | 1,125 | 14,064 |
| 20,000 | 18,887 | 0,011 | 0,035 | 0,0001 | 0,011 | 0,008 | 0,039 | 0,745 | 1,113 | 2,603 | 13,014 |
| 30,000 | 31,327 | 0,005 | 0,034 | 0,0001 | 0,020 | 0,008 | 0,041 | 1,269 | 1,327 | 3,866 | 12,885 |
| 50,000 | 50,157 | 0,003 | 0,036 | 0,0001 | 0,018 | 0,008 | 0,041 | 2,077 | 0,157 | 4,311 | 8,622 |
| 100,000 | 99,861 | 0,009 | 0,045 | 0,0001 | 0,009 | 0,008 | 0,048 | 4,787 | 0,139 | 9,714 | 9,714 |
| 500,000 | 484,269 | 0,006 | 0,037 | 0,0001 | 0,020 | 0,008 | 0,043 | 21,065 | 15,731 | 57,861 | 11,572 |
| 1000,000 | 971,583 | 0,011 | 0,047 | 0,0001 | 0,018 | 0,008 | 0,052 | 50,291 | 28,417 | 128,998 | 12,900 |
| 1500,000 | 1472,067 | 0,010 | 0,062 | 0,0001 | 0,010 | 0,008 | 0,064 | 93,646 | 27,933 | 215,225 | 14,348 |

4.7.6 Veracidad. Se la define a partir del %Recuperación, dado por la siguiente ecuación:

$$\% \text{Recuperación} = \frac{\bar{x}_{\text{obtenido}}}{x_{\text{verdadero}}} * 100 \quad (99)$$

Siendo:

$\bar{X}_{\text{obtenido}}$ = Promedio de la concentración de analito medido en la muestra, mg/l

$X_{\text{verdadero}}$ = Concentración verdadera del analito en la muestra, mg/l

Tabla 47. Veracidad con MRC para sulfatos

| Nivel Fecha | Material de Referencia MR/ANIONSQC-L/1060/A | | |
|-----------------------------|---|----------|----------|
| | 27-06-12 | 28-06-12 | 29-06-12 |
| 111 | 111 | 114 | 112 |
| 111 | 113 | 112 | 116 |
| 111 | 110 | 115 | 114 |
| $\bar{X}_{\text{obtenido}}$ | 113 mg/L | | |

Al aplicar la Ecuación (104), se tiene:

$$\% \text{Recuperación} = \frac{113}{111} * 100 = 102\%$$

4.8 Elaboración de documentación respectiva

4.8.1 Codificación. Se debe realizar la codificación y asignar un código con la siguiente estructura:

XX/YY/ZZ-ZZ/TT

Donde:

XX puede ser: EI: Equipos Instrumentales, MV: Material Volumétrico

YY: indica una característica del equipo o material

ZZ: Número correlativo dentro del área en el que se utiliza

AA: área en el que se utiliza (P,G,A)

TT: dos dígitos para indicar el número de accesorios o elementos que tiene el equipo. El equipo principal lleva 00.

4.8.2 Identificación. El código asignado a un equipo deberá ir marcado sobre él o sobre su envase, de forma indeleble o a través de una etiqueta que indique su descripción y el código asignado. Las etiquetas de identificación (color blanco) contendrán la siguiente información: Nombre, Código, Descripción, Estado, Fecha de Calibración, Fecha próxima Calibración, Limitación de Uso.

4.8.3 Documentación. La documentación relacionada con los equipos estará formada por Documentación aportada por el fabricante (manual) e Histórico del equipo que estará formado por todos los registros (internos o externos) que demuestren la realización de las diferentes actividades (recepción, calibración, mantenimiento, reparación, etc).

4.8.4 Fichas. De todos los equipos que se utilizan en los ensayos, existirá una ficha en la que se incluirá la siguiente información: Datos generales (Descripción, Código, Marca, Modelo, Número de Serie, Localización, Fabricante, Suministrador), Características Técnicas, Condiciones Especiales de Utilización y Operaciones de Control (Calibración, Verificación, Mantenimiento y Estado del Equipo).

4.8.5 Listado general de equipos y material volumétrico. Se tendrá el listado General de Equipos en el que conste Código, Descripción, Marca/Modelo, Número de Serie y Estado. Además, el listado de Material Volumétrico tendrá Código, Descripción, Características y Marca.

4.8.6 Utilización. De todos los equipos se dispondrá de Instructivos de Uso. En caso de que el manual se encuentre en otro idioma se debe disponer del Documento Traducido. Estos documentos deberán estar accesibles al personal del laboratorio.

4.8.7 Instructivos. Se deberá contar con un Instructivo que describa el Ajuste, Calibración y Verificación de cada método. Este deberá contar con la Verificación de Precisión, preparación de la Curva de Calibración y Criterios de Aceptación o Rechazo.

4.8.8 Programa de programa de calibración, verificación y mantenimiento. Se mantendrá el programa de calibraciones/verificaciones con el siguiente contenido: Código, Descripción, Fecha/Frecuencia de Calibración/Verificación, Fecha de Próxima Calibración/Verificación.

4.8.1 Registros de calibración/verificación. Cada vez que se lleve a cabo una calibración / verificación, se registran los datos obtenidos en los formatos definidos.

5. RESULTADOS

5.1 Resultados de validación de sulfatos en aguas

Tabla 48. Veracidad con MRC de sulfatos en aguas

| Nivel | Fecha | Material de Referencia MR/ANIONSQC-L/1060/A | | |
|---|-------|---|----------|----------|
| | | 27-06-12 | 28-06-12 | 29-06-12 |
| 111 | | 111 | 114 | 112 |
| 111 | | 113 | 112 | 116 |
| 111 | | 110 | 115 | 114 |
| Media general (\bar{X}) | | 113 | | |
| % Recuperación | | 102 | | |

Tabla 49. Precisión, veracidad e incertidumbre de sulfatos en aguas

| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-------------|
| Nivel de Concentración, mg/L | Repetibilidad | | Reproducibilidad | | Veracidad | U expandida |
| | S _r | %CV _r | S _R | %CV _R | % Recuperación | %U (k=2) |
| 2,280 | 0,039 | 3,115 | 0,399 | 31,949 | 54,727 | 165,206 |
| 5,000 | 0,267 | 5,484 | 0,442 | 9,063 | 97,467 | 25,234 |
| 8,000 | 0,397 | 4,835 | 0,397 | 4,835 | 102,542 | 14,027 |
| 20,000 | 0,398 | 2,109 | 0,636 | 3,367 | 94,433 | 13,067 |
| 30,000 | 0,440 | 1,404 | 0,440 | 1,404 | 104,422 | 12,786 |
| 50,000 | 0,401 | 0,800 | 0,401 | 0,800 | 100,313 | 8,616 |
| 100,000 | 2,492 | 2,495 | 2,639 | 2,643 | 99,861 | 9,714 |
| 500,000 | 8,726 | 1,802 | 8,726 | 1,802 | 96,854 | 11,639 |
| 1000,000 | 20,345 | 2,094 | 31,464 | 3,238 | 97,158 | 12,943 |
| 1500,000 | 26,413 | 1,794 | 42,094 | 2,859 | 98,138 | 14,358 |

5.2 Resultados de validación de cromo hexavalente en aguas

Tabla 50. Veracidad con MRC de cromo hexavalente en aguas

| Nivel | Fecha | Material de Referencia MR/CHQC-L/1088/A | | |
|---|-------|---|------------|------------|
| | | 03/07/2012 | 04/07/2012 | 05/07/2012 |
| 0,542 | | 0,552 | 0,551 | 0,549 |
| 0,542 | | 0,560 | 0,548 | 0,545 |
| 0,542 | | 0,554 | 0,550 | 0,559 |
| Media general (\bar{X}) | | 0,552 | | |
| % Recuperación | | 101,845 | | |

Tabla 51. Precisión, veracidad e incertidumbre de cromo hexavalente en aguas

| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-------------|
| Nivel de Concentración, mg/L | Repetibilidad | | Reproducibilidad | | Veracidad | U expandida |
| | S _r | %CV _r | S _R | %CV _R | % Recuperación | %U (k=2) |
| 0,010 | 0,004 | 54,290 | 0,004 | 60,663 | 65,556 | 141,820 |
| 0,050 | 0,004 | 8,210 | 0,004 | 8,210 | 100,444 | 39,284 |
| 0,100 | 0,002 | 2,281 | 0,002 | 2,281 | 93,556 | 24,620 |
| 0,200 | 0,005 | 2,423 | 0,006 | 2,845 | 97,278 | 12,190 |
| 0,400 | 0,006 | 1,376 | 0,006 | 1,376 | 100,444 | 9,831 |
| 0,600 | 0,007 | 1,105 | 0,007 | 1,218 | 100,444 | 11,062 |
| 0,800 | 0,014 | 1,704 | 0,015 | 1,812 | 103,181 | 18,132 |
| 1,000 | 0,011 | 1,111 | 0,029 | 2,815 | 102,322 | 14,443 |
| 1,200 | 0,016 | 1,292 | 0,027 | 2,243 | 101,019 | 11,247 |
| 1,500 | 0,019 | 1,262 | 0,019 | 1,262 | 99,852 | 8,355 |

5.3 Resultados de validación de cromo hexavalente en suelos

Tabla 52. Veracidad con MRC de cromo hexavalente en suelos

| Nivel | Fecha | Material de Referencia MR/CHSQC-S/012/A | | |
|---|-------|---|------------|------------|
| | | 14/08/2012 | 15/08/2012 | 16/08/2012 |
| 56,000 | | 50,625 | 62,500 | 64,530 |
| 56,000 | | 68,600 | 63,450 | 50,000 |
| 56,000 | | 47,200 | 47,575 | 49,400 |
| Media general (\bar{X}) | | 55,986 | | |
| % Recuperación | | 99,975 | | |

Tabla 53. Precisión, Veracidad e Incertidumbre de Cromo Hexavalente en Suelos

| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-------------|
| Nivel de Concentración, mg/kg | Repetibilidad | | Reproducibilidad | | Veracidad | U expandida |
| | S _r | %CV _r | S _R | %CV _R | % Recuperación | %U (k=2) |
| 0,013 | 0,228 | 126,123 | 0,332 | 183,874 | 1444,444 | 3514,197 |
| 0,625 | 0,035 | 6,595 | 0,051 | 9,466 | 85,778 | 82,159 |
| 1,250 | 0,043 | 4,318 | 0,088 | 8,778 | 80,222 | 54,439 |
| 2,375 | 0,182 | 9,196 | 0,193 | 9,750 | 83,333 | 35,885 |
| 5,000 | 0,147 | 3,459 | 0,147 | 3,459 | 85,000 | 27,679 |
| 7,500 | 0,751 | 12,299 | 0,751 | 12,299 | 81,463 | 32,435 |
| 31,250 | 0,474 | 1,523 | 0,507 | 1,631 | 99,542 | 5,718 |
| 62,500 | 2,913 | 4,504 | 2,913 | 4,504 | 103,469 | 7,205 |

5.4 Resultados de validación de cromo hexavalente en lixiviados

Tabla 54. Veracidad con MRC de cromo hexavalente en lixiviados

| Nivel | Fecha | Material de Referencia MR/CHSQC-S/012/A | | |
|---|-------|---|------------|------------|
| | | 01/08/2012 | 02/08/2012 | 03/08/2012 |
| 56,000 | | 50,850 | 38,650 | 31,400 |
| 56,000 | | 46,450 | 39,500 | 39,300 |
| 56,000 | | 46,200 | 40,350 | 30,600 |
| Media general (\bar{X}) | | 40,367 | | |
| % Recuperación | | 72,083 | | |

Tabla 55. Precisión, veracidad e incertidumbre de cromo hexavalente en lixiviados

| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-------------|
| Nivel de Concentración, mg/kg | Repetibilidad | | Reproducibilidad | | Veracidad | U expandida |
| | S _r | %CV _r | S _R | %CV _R | % Recuperación | %U (k=2) |
| 0,200 | 0,524 | 52,773 | 0,524 | 52,773 | 496,667 | 600,040 |
| 10,000 | 0,247 | 3,363 | 0,359 | 4,901 | 73,311 | 37,274 |
| 40,000 | 0,581 | 1,620 | 0,581 | 1,620 | 89,622 | 25,215 |
| 110,000 | 1,422 | 1,544 | 1,422 | 1,544 | 83,696 | 26,163 |
| 240,000 | 2,676 | 1,515 | 6,688 | 3,787 | 73,588 | 33,662 |
| 560,000 | 5,144 | 1,290 | 11,243 | 2,819 | 71,206 | 34,900 |
| 1250,000 | 18,684 | 1,668 | 20,916 | 1,867 | 89,618 | 21,985 |

5.5 Resultados de validación de cianuros libres en aguas

Tabla 56. Veracidad con MRC de cianuros libres en aguas

| Nivel | Fecha | Material de Referencia MR/CNEST-L/008/A | | |
|---|-------|---|------------|------------|
| | | 09/07/2012 | 10/07/2012 | 11/07/2012 |
| 0,050 | | 0,048 | 0,043 | 0,048 |
| 0,050 | | 0,049 | 0,044 | 0,051 |
| 0,050 | | 0,051 | 0,052 | 0,044 |
| Media general (\bar{X}) | | 0,048 | | |
| % Recuperación | | 95,556 | | |

Tabla 57. Precisión, veracidad e incertidumbre de cianuros libres en aguas

| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-------------|
| Nivel de Concentración, mg/L | Repetibilidad | | Reproducibilidad | | Veracidad | U expandida |
| | S _r | %CV _r | S _R | %CV _R | % Recuperación | %U (k=2) |
| 0,002 | 0,001 | 35,306 | 0,002 | 48,453 | 211,111 | 281,170 |
| 0,008 | 0,001 | 6,837 | 0,001 | 6,837 | 105,556 | 51,975 |
| 0,030 | 0,002 | 5,773 | 0,002 | 5,773 | 101,852 | 22,756 |
| 0,120 | 0,004 | 3,020 | 0,004 | 3,020 | 99,907 | 14,718 |
| 0,240 | 0,004 | 1,657 | 0,008 | 3,466 | 100,602 | 14,811 |

5.6 Resultados de validación de cianuros totales en aguas

Tabla 58. Veracidad con MRC de cianuros totales en aguas

| Nivel | Fecha | Material de Referencia MR/CNEST-L/008/A | | |
|---|-------|---|------------|------------|
| | | 17/07/2012 | 18/07/2012 | 19/07/2012 |
| 0,050 | | 0,048 | 0,043 | 0,048 |
| 0,050 | | 0,049 | 0,044 | 0,051 |
| 0,050 | | 0,051 | 0,052 | 0,044 |
| Media general (\bar{X}) | | 0,048 | | |
| % Recuperación | | 95,556 | | |

Tabla 59. Precisión, veracidad e incertidumbre de cianuros totales en aguas

| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-------------|
| Nivel de Concentración, mg/L | Repetibilidad | | Reproducibilidad | | Veracidad | U expandida |
| | S _r | %CV _r | S _R | %CV _R | % Recuperación | %U (k=2) |
| 0,002 | 0,001 | 33,333 | 0,001 | 33,333 | 150,000 | 209,338 |
| 0,008 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 6,662 | 108,333 | 54,834 |
| 0,025 | 0,002 | 6,495 | 0,002 | 6,495 | 106,667 | 30,508 |
| 0,110 | 0,005 | 4,150 | 0,006 | 5,282 | 99,596 | 16,414 |
| 0,240 | 0,004 | 1,528 | 0,004 | 1,528 | 95,741 | 18,585 |
| 0,400 | 0,011 | 2,915 | 0,014 | 3,761 | 94,583 | 23,167 |
| 0,800 | 0,018 | 2,363 | 0,026 | 3,362 | 95,014 | 20,186 |
| 1,200 | 0,033 | 2,875 | 0,033 | 2,886 | 95,139 | 15,678 |
| 1,500 | 0,068 | 4,707 | 0,068 | 4,707 | 96,059 | 20,330 |

5.7 Resultados de validación de cianuros libres en suelos

Tabla 60. Veracidad con MRC de cianuros libres en suelos

| Nivel | Fecha | Material de Referencia MR/CNSQC-L/011/A | | |
|---|-------|---|------------|------------|
| | | 24/07/2012 | 25/07/2012 | 26/07/2012 |
| 57,200 | | 63,540 | 65,200 | 58,480 |
| 57,200 | | 61,500 | 59,560 | 59,120 |
| 57,200 | | 63,840 | 58,640 | 61,680 |
| Media general (\bar{X}) | | 61,284 | | |
| % Recuperación | | 107,141 | | |

Tabla 61. Precisión, veracidad e incertidumbre de cianuros libres en suelos

| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-------------|
| Nivel de Concentración, mg/kg | Repetibilidad | | Reproducibilidad | | Veracidad | U expandida |
| | S _r | %CV _r | S _R | %CV _R | % Recuperación | %U (k=2) |
| 2,000 | 0,471 | 24,957 | 0,861 | 45,565 | 94,444 | 164,025 |
| 6,000 | 0,577 | 8,807 | 0,577 | 8,807 | 109,259 | 70,539 |
| 10,000 | 0,882 | 8,355 | 0,882 | 8,355 | 105,556 | 49,474 |
| 30,000 | 1,700 | 6,218 | 1,700 | 6,218 | 91,111 | 30,501 |
| 120,000 | 6,046 | 5,491 | 6,046 | 5,491 | 91,759 | 24,028 |
| 240,000 | 7,659 | 3,521 | 8,707 | 4,002 | 90,648 | 22,969 |

6. DISCUSIÓN

6.1 General

- En el proceso de Validación se planteó cumplir con los diferentes criterios para cada analito y su matriz, tales como coeficiente de variación de Repetibilidad y Reproducibilidad $\leq 15\%$ ó 10% ; Veracidad $80 < \%R < 120$ ó $70 < \%R < 130$ e Incertidumbre $U \leq 35\%$ ó $\leq 30\%$.
- Los parámetros de la función respuesta (pendiente e intervalo, intercepto e intervalo y coeficiente de determinación) fueron establecidos después de haber realizado las curvas de calibración durante tres días y con repeticiones de cada nivel por triplicado así; se tiene una variación en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad.
- En los días de validación, se realizó una curva de calibración que cumpla con los parámetros antes establecidos y se fijó la recta que cumpla el porcentaje de recuperación, teniendo en cuenta los puntos más críticos que son los de menor concentración.

6.2 Sulfatos en aguas

- Se realizó la validación en los siguientes niveles: 2,28; 5; 8; 20; 30; 50; 100; 500; 1000 y 1500 mg/L.
- Se realizaron los ensayos para valores de concentración que varían desde 2,280 hasta 1500 mg/L, así el nivel de 2,28 mg/L tiene una incertidumbre mayor al criterio establecido, por lo que queda fuera del rango validado, la cual se origina por el valor de la incertidumbre definida por el equipo.
- Para la determinación de sulfatos se utiliza SulfaVer que contiene cloruro de bario y un medio ácido, que permite en forma selectiva su cuantificación. Las lecturas de la concentración para este ensayo deben realizarse transcurrido un período de 5 minutos de lo contrario, las lecturas no serán correctas. Así; la lectura a los cinco minutos de una muestra fue de 111mg/L, a los seis minutos 109 mg/L, después de ocho minutos 106 mg/L y finalmente después de nueve minutos fue de 107 mg/L.
- El límite de Cuantificación fijado o definido de la recta de calibración con la ecuación (34) fue de 2,126 mg/L; por este motivo el rango de validación empezó con un valor cercano de 2,180 mg/L que quedo fuera del rango de validación por tener un %CVR superior al 15%; finalmente el límite de Cuantificación fue de 5mg/L que es el primer valor que cumple con los objetivos establecidos.

- Los parámetros de la función respuesta son: pendiente 0,024; intervalo estudiado de pendiente 0,023 a 0,025; intercepto -0,030; intervalo estudiado de intercepto -0,056 a -0,001 y el coeficiente de determinación $\geq 0,995$.
- El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 94,433 a 104,422 % y debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo %Recuperación es del 102%.
- Una de las principales interferencias que se trato fue por el contenido de calcio superior a 8000 mg/L, donde se realizó ablandamiento químico por el método cal-carbonato.

6.3 Cromo hexavalente en aguas

- Se realizó la validación en los siguientes niveles: 0,010; 0,050; 0,100; 0,200; 0,400; 0,600; 0,800; 1,000; 1,200 y 1,500 mg/L.
- Se realizaron los ensayos para valores de concentración que varían desde 0,010 hasta 1,500 mg/L, así el nivel de 0,010 y 0,050 mg/L tienen una incertidumbre mayor al criterio establecido, por lo que queda fuera del rango validado, la cual se origina por el valor de la incertidumbre definida por el equipo.
- El límite de fijado o definido de la recta de calibración con la ecuación (34) fue de 0,011 mg/L; por este motivo el rango de validación empezó con un valor cercano de 0,010 mg/L que quedo fuera del rango de validación por tener un %CVr y un %CVR superior al 15%; finalmente el límite de Cuantificación fue de 0,100 mg/L que es el primer valor que cumple con los objetivos establecidos.
- Los parámetros de la función respuesta son: pendiente 1,871; intervalo estudiado de pendiente 1,843 a 1,910; intercepto 0,027; intervalo estudiado de intercepto 0,015 a 0,041 y el coeficiente de determinación $\geq 0,995$. Estos son los mismos para todas las matrices.
- El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 93,556 a 103,181% y debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo %Recuperación es del 101,845 %.

6.4 Cromo hexavalente en suelos

- Se realizó la validación en los siguientes niveles: 0,013; 0,625; 1,250; 2,375; 5,000; 7,500; 31,250 y 62,500 mg/kg.
- Se realizaron los ensayos para valores de concentración que varían desde 0,013 hasta 65,500 mg/kg, así el nivel de 0,013; 0,625; 1,250 y 2,357 mg/kg tiene una incertidumbre mayor al criterio establecido, por lo que queda fuera del rango validado, la cual se origina por el valor de la incertidumbre definida por la muestra fortificada.

- La extracción se realiza con agua destilada, por este motivo la determinación de cromo hexavalente en suelos es solo para los cromatos solubles.
- La relación entre agua y suelo para la extracción es de 1:1; pero en el caso de ser suelo higroscópico la relación es de 2:1.
- El límite de Cuantificación fijado o definido de la recta de calibración con la ecuación (34) fue de 0,136 mg/kg; por este motivo el rango de validación empezó con un valor cercano de 0,013 mg/kg que quedo fuera del rango de validación por tener un %CVr y un %CVR superior al 15%; finalmente el límite de Cuantificación fue de 5,000 mg/kg que es el primer valor que cumple con los objetivos establecidos.
- El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 83,333 a 103,469% y debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo %Recuperación es del 99,975 %.
- Una interferencia para determinar Cromo Hexavalente en Suelos fue el color, esto se redujo realizando una filtración con discos de fibra de vidrio, lo que redujo considerablemente el color.

6.5 Cromo hexavalente en lixiviados

- Se realizó la validación en los siguientes niveles: 0,200; 10,000; 40,000; 110,000; 240,000; 560,000 y 1250,000 mg/kg.
- Se realizaron los ensayos para valores de concentración que varían desde 0,200 hasta 1250,000 mg/kg, así el nivel de 0,200 y 10,000 mg/kg tiene una incertidumbre mayor al criterio establecido, por lo que queda fuera del rango validado, la cual se origina por el valor de la incertidumbre definida por la reproducibilidad y por el equipo respectivamente.
- El límite de Cuantificación fijado o definido de la recta de calibración con la ecuación (34) fue de 0,218 mg/kg; por este motivo el rango de validación empezó con un valor cercano de 0,200 mg/kg que quedo fuera del rango de validación por tener un %CVr y un %CVR superior al 15%; finalmente el límite de Cuantificación fue de 40,000 mg/kg que es el primer valor que cumple con los objetivos establecidos.
- El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 71,206 a 89,622.% y debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo %Recuperación es del 72,083%.

6.6 Cianuros libres en aguas

- Se realizó la validación en los siguientes niveles: 0,002; 0,008; 0,030; 0,120 y 0,240 mg/L.

- Se realizaron los ensayos para valores de concentración que varían desde 0,002 hasta 0,240 mg/L, así los niveles de 0,002 mg/L y 0,008 mg/L tienen una incertidumbre mayor al criterio establecido, por lo que quedan fuera del rango validado, la cual se origina por el valor de la incertidumbre definida por el equipo.
- La temperatura óptima para la determinación de cianuros es de 25 ° C. Muestras con menos de 23 ° C requieren mayores tiempos de reacción y las muestras a más de 25 ° C dan resultados bajos, debido a que los compuestos complejos formados son térmicamente inestables.
- El límite de Cuantificación fijado o definido de la recta de calibración con la ecuación (34) fue de 0,006 mg/L; por este motivo el rango de validación empezó con un valor cercano de 0,002 mg/L que quedo fuera del rango de validación por tener un %CVr y un %CVR superior al 15%; finalmente el límite de Cuantificación fue de 0,030 mg/L que es el primer valor que cumple con los objetivos establecidos.
- Los parámetros de la función respuesta son: pendiente 7,252; intervalo estudiado de pendiente 6,847 a 7,666; intercepto 0,016; intervalo estudiado de intercepto -0,025 a 0,043 y el coeficiente de determinación $\geq 0,995$. Estos son los mismos para todas las matrices.
- El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 99,907a 105,556 % y debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo %Recuperación es del 95,556 %.
- Una de las principales intereferencias fue por ácidos grasos que forman jabones, esta se eliminó realizando una extracción con hexano.

6.7 Cianuros totales en aguas

- Se realizó la validación en los siguientes niveles: 0,002; 0,008; 0,025; 0,110; 0,240; 0,400; 0,800; 1,200 y 1,500 mg/L.
- Se realizaron los ensayos para valores de concentración que varían desde 0,002 hasta 1,500 mg/L, así el nivel de 0,002 mg/L y 0,008 mg/L tienen una incertidumbre mayor al criterio establecido, por lo que quedan fuera del rango validado, la cual se origina por el valor de la incertidumbre definida por el equipo.
- Para la determinación de cianuros totales se realiza la destilación ácida para descomponer todos los complejos y todos los cianuros metálicos fuertes.
- El límite de Cuantificación fijado como objetivo fue de 0,006 mg/L; por este motivo el rango de validación empezó con un valor cercano de 0,002 mg/L que quedo fuera del rango de validación por tener un %CVr y un %CVR superior al 15%; finalmente el límite de Cuantificación fue de 0,025 mg/L que es el primer valor que cumple con los objetivos establecidos.

- El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 94,583 a 108,333% y debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo %Recuperación es del 95,556%.

6.8 Cianuros libres en suelos

- Se realizó la validación en los siguientes niveles: 2,000; 6,000; 10,000; 30,000; 120,000 y 240,000 mg/kg.
- Se realizaron los ensayos para valores de concentración que varían desde 2,000 hasta 240,000 mg/kg, así los niveles de 2, 6 y 10 mg/kg tienen una incertidumbre mayor al criterio establecido, por lo que quedan fuera del rango validado, la cual se origina por el valor de la incertidumbre definida por el equipo.
- La determinación de cianuro libre requiere una lixiviación de la muestra solo con agua destilada, siendo suficiente una hora de agitación.
- El límite de Cuantificación fijado como objetivo fue de 5,539 mg/kg; por este motivo el rango de validación empezó con un valor cercano de 2 mg/kg que quedo fuera del rango de validación por tener un %CVr y un %CVR superior al 15%; finalmente el límite de Cuantificación fue de 30 mg/kg que es el primer valor que cumple con los objetivos establecidos.
- El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 99,648 a 109,259% y debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo %Recuperación es del 107,141%.

7. CONCLUSIONES

7.1 Conclusiones generales

El presente tesis de grado cumple con los objetivos planteados inicialmente para cada analito y su matriz, tales como coeficiente de variación de Repetibilidad y Reproducibilidad $\leq 15\%$ ó 10% ; Veracidad $80 < \%R < 120$ ó $70 < \%R < 130$ e Incertidumbre $U \leq 35\%$ ó $\leq 30\%$.

El Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación, DPEC de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central contará con los parámetros validados que posteriormente pueden ser sometidos a la acreditación, con lo cual el DPEC será un laboratorio que asegure la confiabilidad y validez técnica de sus resultados y cumplirá las normativas Nacionales como Internacionales.

7.2 Sulfatos

El método analítico para la cuantificación de Sulfatos en Aguas es selectivo, lineal, preciso y veraz en el rango de 5 a 50 mg/L, siempre que no contenga interferentes. Las Normas requieren valores superiores al rango lineal, por lo que se realizó la validación por dilución, cumpliendo con los criterios establecidos de precisión ($\%CVr \leq 15\%$, y $\%CVR \leq 15$); veracidad ($80 < \%R < 120$) e incertidumbre ($\leq 30\%$). Así, se obtuvo el mayor valor de CVr de 5,484 y CVR de 9,063; el rango de veracidad fue de 94,433 a 104,422 y la mayor incertidumbre de 25,234. En función de estos resultados y considerando los criterios de validación establecidos en los objetivos de la presente tesis de grado, se concluye que el método de análisis queda validado en el rango de 5 a 1500 mg/L en la matriz Aguas.

7.3 Cromo hexavalente en aguas

El método analítico para la cuantificación de Cromo Hexavalente en Aguas es selectivo, lineal, preciso y veraz en el rango de 0,100 a 0,600 mg/L, siempre que no contenga interferentes. Las Normas requieren valores superiores al rango lineal, por lo que se realizó la validación por dilución, cumpliendo con los criterios establecidos de precisión ($\%CVr \leq 15\%$, y $\%CVR \leq 15$); veracidad ($80 < \%R < 120$) e incertidumbre ($\leq 30\%$). Así, se obtuvo el mayor valor de CVr de 8,210 y CVR de 8,210; el rango de veracidad fue de 93,556 a 103,181 y la mayor incertidumbre de 24,620.

7.4 Cromo hexavalente en suelos

El método analítico para la cuantificación de Cromo Hexavalente en Suelos es selectivo, lineal, preciso y veraz en el rango de 1,250 a 7,500 mg/kg, siempre que no contenga interferentes. Las Normas requieren valores superiores al rango lineal, por lo que se realizó la validación por dilución, cumpliendo con los criterios establecidos de precisión ($\%CVr \leq 15 \%$, y $\%CVR \leq 15$); veracidad ($80 < \%R < 120$) e incertidumbre ($\leq 35 \%$). Así, se obtuvo el mayor valor de CVr de 9,196 y CVR de 9,750; el rango de veracidad fue de 83,333 a 103,469 y la mayor incertidumbre de 32,435.

7.5 Cromo hexavalente en lixiviados

El método analítico para la cuantificación de Cromo Hexavalente en Lixiviados es selectivo, lineal, preciso y veraz en el rango de 2,000 a 12,000 mg/kg, siempre que no contenga interferentes. Las Normas requieren valores superiores al rango lineal, por lo que se realizó la validación por dilución, cumpliendo con los criterios establecidos de precisión ($\%CVr \leq 15 \%$, y $\%CVR \leq 15$); veracidad ($70 < \%R < 130$) e incertidumbre ($\leq 35 \%$). Así, se obtuvo el mayor valor de CVr de 3,363 y CVR de 4,901; el rango de veracidad fue de 71,206 a 89,622 y la mayor incertidumbre de 34,900.

En función de estos resultados y considerando los criterios de validación establecidos en los objetivos de la presente tesis de grado, se concluye que el método de análisis queda validado en el rango de 0,100 a 1,500 mg/L en la matriz Aguas; de 5,000 a 62,500 mg/kg en la matriz Suelos y de 40,000 a 1250,000 mg/kg en la matriz Lixiviados.

7.6 Cianuros libres en aguas

El método analítico para la cuantificación de Cianuros Libres en Aguas es selectivo, lineal, preciso y veraz en el rango de 0,030 a 0,240 mg/L, siempre que no contenga interferentes. Se realizó la validación cumpliendo con los criterios establecidos de precisión ($\%CVr \leq 15 \%$, y $\%CVR \leq 15$); veracidad ($80 < \%R < 120$) e incertidumbre ($\leq 35 \%$). Así, se obtuvo el mayor valor de CVr de 6,837 y CVR de 6,837; el rango de veracidad fue de 99,907 a 105,556 y la mayor incertidumbre de 22,756.

7.7 Cianuros totales en aguas

El método analítico para la cuantificación de Cianuros Libres en Aguas es selectivo, lineal, preciso y veraz en el rango de 0,025 a 0,240 mg/L, siempre que no contenga interferentes. Las Normas requieren valores superiores al rango lineal, por lo que se realizó la validación por dilución,

cumpliendo con los criterios establecidos de precisión ($\%CVr \leq 15 \%$, y $\%CVR \leq 15$); veracidad ($80 < \%R < 120$) e incertidumbre ($\leq 35 \%$). Así, se obtuvo el mayor valor de CVr de 6,495 y CVR de 6,662; el rango de veracidad fue de 94,583 a 108,333 y la mayor incertidumbre de 30,508.

7.8 Cianuros libres en suelos

El método analítico para la cuantificación de Cianuros Libres en Suelos es selectivo, lineal, preciso y veraz en el rango de 30 a 240 mg/kg, siempre que no contenga interferentes. Se realizó la validación cumpliendo con los criterios establecidos de precisión ($\%CVr \leq 15 \%$, y $\%CVR \leq 15$); veracidad ($80 < \%R < 120$) e incertidumbre ($\leq 35 \%$). Así, se obtuvo el mayor valor de CVr de 8,807 y CVR de 8,807; el rango de veracidad fue de 90,648 a 109,259 y la mayor incertidumbre de 30,501.

En función de estos resultados y considerando los criterios de validación establecidos en los objetivos de la presente tesis de grado, se concluye que el método de análisis queda validado en el rango de 0,030 a 0,240 mg/L en la matriz Aguas para Cianuros Libres; de 0,025 a 1,500 mg/L en la matriz Aguas para Cianuros Totales y de 30,000 a 240,000 mg/kg en la matriz Suelos.

8. RECOMENDACIONES

- El DPEC deberá utilizar en todos los parámetros validados los Procedimientos Normalizados que detallan la forma de extracción, conservación y análisis de la muestra, así como el tratamiento detallado de las interferencias para cada analito. Además, el principal aporte del trabajo de tesis fue el cálculo de incertidumbre el cual se deberá reportar adjuntamente con los resultados reportados por el laboratorio.
- Al realizar curvas de calibración, tener máximo cuidado en los puntos más bajos ya que son los más críticos en la validación.
- En la destilación ácida para obtener cianuros totales, realizar el vacío con una bomba para recuperar todo el cianuro de hidrógeno generado en la reacción.
- Cumplir con los plazos establecidos para realizar los procesos de calibración externa e interna de los equipos, así como para el material volumétrico. Realizar la calibración externa del equipo y calibración interna del método de acuerdo a las diferentes necesidades.
- Para el cumplimiento de la veracidad de los métodos de análisis para los analitos establecidos, efectuar la verificación de cada analito en su matriz utilizando Material de Referencia Interno o Material de Referencia Certificado.
- Desarrollar una Intercomparación anual en los parámetros establecidos en sus diferentes matrices, para verificar el desempeño del método.
- Para valores menores a 5 mg/l de Sulfatos se recomienda aplicar el método de análisis fundamentado en el principio de dispersión de la luz (Método Nefelométrico).

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PNUMA. *Calidad y Normatividad del Agua para Consumo Humano* [en línea]. Panamá: Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2009 [Fecha de consulta: 10 Enero 2012]. Disponible en: < <http://www.pnuma.org/reccat/esp/documentos/cap5.pdf> >.
- [2] CIENCIA ABIERTA. *Coagulación y Floculación de contaminantes del agua* [en línea]. Chile: Universidad de Chile. 2009 [Fecha de consulta: 20 Febrero 2012]. Disponible en: < <http://cabierta.uchile.cl/revista/15/articulos/pdf/edu4.pdf>>.
- [3] Ibid ref 1
- [4] ARRELLANO, Javier. *Introducción a la Ingeniería Ambiental*. Editorial Alfa Omega, Primera Edición, México, 2002. p. 32
- [5] CALISPA, Fabián. *Caracterización de los suelos, ecosistemas y las cuencas hidrográficas*. Ecuador. 2000. p. 10
- [6] Ibid [4] p. 51
- [7] JUAREZ, Badillo. *Mecánica de suelos*. Editorial Limusa, Tercera Edición, México, 2001, p. 78
- [8] CALISPA, Fabián. *Caracterización de los suelos, ecosistemas y las cuencas hidrográficas*. Ecuador. 2000. p. 21
- [9] ROMERO, Carlos. *Aprovechamiento Integral de Lixiviados* [en línea]. Salamanca: Departamento de Ingeniería Química y Textil. 2010 [Fecha de consulta: 22 Mayo 2012]. Disponible en: <http://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=aprovechamiento+integral+de+lixiviados&source=web&cd=1&ved=0CCEQFjAA&url=http%3A%2F%2Fgredos.usal.es%2Fjspui%2Fbitstream%2F10366%2F76570%2F1%2FDIQT_Romero_Batallan_C_Aprovechamientointegral.pdf&ei=PJGIUISqHqXj0gHO1oGACg&usg=AFQjCNE7qAPD87-URxpGMkBgPQECp bW g4g>.
- [10] MANAHAN, Stanley. *Introducción a la Química Ambiental* [en línea]. Editorial Reverté México, 2007 [Fecha de consulta: 15 Marzo 2012]. Disponible en: < http://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=aprovechamiento+integral+de+lixiviados&source=web&cd=1&ved=0CCEQFjAA&url=http%3A%2F%2Fgredos.usal.es%2Fjspui%2Fbitstream%2F10366%2F76570%2F1%2FDIQT_Romero_Batallan_C_Aprovechamientointegral.pdf&ei=PJGIUISqHqXj0gHO1oGACg&usg=AFQjCNE7qAPD87-URxpGMkBgPQECp bW g4g>.

- l.pdf&ei=PJGIUISqHqXj0gHO1oGACg&usg=AFQjCNE7qAPD87-URxpGMkBgPQECpbWg4g>.
- [11] Ibid ref 9
- [12] EPA, *Test TCLP, Método 1311*. [en línea]. US EPA. 2008 [Fecha de consulta: 14 Abril 2012]. Disponible en: < <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf> >.
- [13] Instituto Internacional para el manejo del Cianuro. *Definiciones y Siglas para el Código Internacional para el manejo del Cianuro* [en línea]. Washington: New Target. 2011 [Fecha de consulta: 12 Junio 2012]. Disponible en: < http://www.cyanidecode.org/sppdf/Definitions%20Acronyms_SP.pdf >.
- [14] ROMERO, César, PELLERANO, Roberto. *Estandarización condiciones preliminares para la determinación de cromo en muestras ambientales* [en línea]. Argentina: Universidad Nacional del Nordeste. 2006 [Fecha de consulta: 15 Mayo 2012]. Disponible en: <<http://www.unne.edu.ar/Web/cyt/cyt2006/08-Exactas/2006-E-039.pdf>>.
- [15] MILOVANOVIC, Jelena. *Desarrollo y optimización de un método para la determinación de Cromo Hexavalente en Matrices Complejas* [en línea]. Alicante: Instituto Universitario del Agua y de las Ciencias Ambientales. 2011 [Fecha de consulta: 16 Abril 2012]. Disponible en: <<http://iuaca.ua.es/es/master-agua/documentos/-gestadm/trabajos-fin-de-master/jelenailovanovic.pdf>>
- [16] Ibid ref 10
- [17] MANUAL PARA MUESTREO DE AGUAS Y SEDIMENTOS, Dirección de Medio Ambiente. Ecuador, 1998. p. 42
- [18] SKOOG, Douglas. Química Analítica. Séptima Edición. Editorial McGraw-Hill, México, 2000. p. 567
- [19] ABRIL, Nieves, BARCENA, Antonio. *Espectrofotometría: Espectros de Absorción y Cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. [en línea]. Córdoba: Departamento de Bioquímica y Biología Molecular. 2011 [Fecha de consulta: 16 Abril 2012]. Disponible en: <http://www.uco.es/organiza/departamentos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA.pdf>.
- [20] RUBINSON, Kenneth. Análisis Instrumental. Editorial Prentice Hall. Madrid. 2001. p. 345
- [21] CHANG, Raymond. Fisicoquímica. Editorial McGraw-Hill. Tercera Edición. México. 2008. p. 575
- [22] SKOOG. Análisis Instrumental. Quinta Edición. Editorial McGraw-Hill, Madrid, 2001. p. 141
- [23] Ibid ref 19
- [24] Ibid ref 18

- [25] HACH. Manual del Espectrofotómetro del DR5000, Alemania, 2006. p. 10
- [26] JURADO, José. *Aplicación de Microsoft Excel a la Química Analítica*. [en línea]. España: Departamento de Química Analítica. 2008 [Fecha de consulta: 22 Mayo 2012]. Disponible en: <<http://personal.us.es/jmjurado/docs/AQAEXCEL.pdf>>.
- [27] EURACHEM. *Métodos Analíticos adecuados a su propósito*. [en línea]. Reino Unido: Centro Nacional de Metrología. 2005 [Fecha de consulta: 03 Junio 2012]. Disponible en: <<http://www.metroquimica.com.ar/descargas/Eurachem-Guia-Validacion-CNM-MRD-030-2da-Ed.pdf>>.
- [28] Ibid ref 26
- [29] GALANO, Annia. *Incertidumbres*. [en línea]. Chile: Universidad de la Habana. 2011 [Fecha de consulta: 22 Mayo 2012]. Disponible en: <<http://agalano.com/Cursos/MetExpI/Incertidumbres.pdf>>.
- [30] METRYCAL. *Estimación de Incertidumbre de Medida*. [en línea]. México: Centro Nacional de Metrología. 2010 [Fecha de consulta: 26 Mayo 2012]. Disponible en: <http://www.metrycal.com/Main/Estimacion_de_la_incertidumbre_de_medida.pdf>.
- [31] Ibid ref 29
- [32] ROMERO, Jairo. *Calidad de agua*, Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería, Segunda Edición, Colombia, 2005, p. 353

BIBLIOGRAFÍA

- ABRIL, Nieves, BARCENA, Antonio. Espectrofotometría: Espectros de Absorción y Cuantificación colorimétrica de biomoléculas. [en línea]. Córdoba: Departamento de Bioquímica y Biología Molecular. 2011 [Fecha de consulta: 16 Abril 2012]. Disponible en: <http://www.uco.es/organiza/departamentos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA.pdf>.
- ARRELLANO, Javier. *Introducción a la Ingeniería Ambiental*. Editorial Alfa Omega, Primera Edición, México, 2002.
- CALISPA, Fabián. *Caracterización de los suelos, ecosistemas y las cuencas hidrográficas*. Ecuador. 2000.
- CHANG, Raymond. *Fisicoquímica*. Editorial McGraw-Hill. Tercera Edición. México. 2008.
- CIENCIA ABIERTA. *Coagulación y Floculación de contaminantes del agua* [en línea]. Chile: Universidad de Chile. 2009 [Fecha de consulta: 20 Febrero 2012]. Disponible en: <<http://cabierta.uchile.cl/revista/15/articulos/pdf/edu4.pdf>>.
- EPA, *Test TCLP, Método 1311*. [en línea]. US EPA. 2008 [Fecha de consulta: 14 Abril 2012]. Disponible en: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>>.
- EURACHEM. *Métodos Analíticos adecuados a su propósito*. [en línea]. Reino Unido: Centro Nacional de Metrología. 2005 [Fecha de consulta: 03 Junio 2012]. Disponible en: <<http://www.metroquimica.com.ar/descargas/Eurachem-Guia-Validacion-CNM-MRD-030-2da-Ed.pdf>>.
- GALANO, Annia. *Incertidumbres*. [en línea]. Chile: Universidad de la Habana. 2011 [Fecha de consulta: 22 Mayo 2012]. Disponible en: <<http://agalano.com/Cursos/MetExpI/Incertidumbres.pdf>>.
- HACH. *Manual del Espectrofotómetro del DR5000*, Alemania, 2006.
- Instituto Internacional para el manejo del Cianuro. *Definiciones y Siglas para el Código Internacional para el manejo del Cianuro* [en línea]. Washington: New Target. 2011 [Fecha de consulta: 12 Junio 2012]. Disponible en: <http://www.cyanidecode.org/sppdf/Definitions%20Acronyms_SP.pdf>.
- JUAREZ, Badillo. *Mecánica de suelos*. Editorial Limusa, Tercera Edición, México, 2001

- JURADO, José. *Aplicación de Microsoft Excel a la Química Analítica*. [en línea]. España: Departamento de Química Analítica. 2008 [Fecha de consulta: 22 Mayo 2012]. Disponible en: <<http://personal.us.es/jmjurado/docs/AQAEXCEL.pdf>>.
- MANAHAN, Stanley. *Introducción a la Química Ambiental* [en línea]. Editorial Reverté México, 2007 [Fecha de consulta: 15 Marzo 2012]. Disponible en: <http://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=aprovechamiento+integral+de+lixiviados&source=web&cd=1&ved=0CCEQFjAA&url=http%3A%2F%2Fgredos.usal.es%2Fjspui%2Fbitstream%2F10366%2F76570%2F1%2FDIQT_Romero_Batallan_C_Aprovechamiento+integral.pdf&ei=PJGIUISqHqXj0gHO1oGACg&usg=AFQjCNE7qAPD87-URxpGMkBgPQECpbWg4g>.
- MANUAL PARA MUESTREO DE AGUAS Y SEDIMENTOS, Dirección de Medio Ambiente. Ecuador, 1998.
- METRYCAL. Estimación de Incertidumbre de Medida. [en línea]. México: Centro Nacional de Metrología. 2010 [Fecha de consulta: 26 Mayo 2012]. Disponible en: <http://www.metrocal.com/Main/Estimacion_de_la_incertidumbre_de_medida.pdf>.
- MILOVANOVIC, Jelena. Desarrollo y optimización de un método para la determinación de Cromo Hexavalente en Matrices Complejas [en línea]. Alicante: Instituto Universitario del Agua y de las Ciencias Ambientales. 2011 [Fecha de consulta: 16 Abril 2012]. Disponible en: <<http://iuaca.ua.es/es/master-agua/documentos/-gestadm/trabajos-fin-de-master/jelena-milovanovic.pdf>>
- PNUMA. *Calidad y Normatividad del Agua para Consumo Humano* [en línea]. Panamá: Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2009 [Fecha de consulta: 10 Enero 2012]. Disponible en: <<http://www.pnuma.org/reccat/esp/documentos/cap5.pdf>>.
- ROMERO, Carlos. *Aprovechamiento Integral de Lixiviados* [en línea]. Salamanca: Departamento de Ingeniería Química y Textil. 2010 [Fecha de consulta: 22 Mayo 2012]. Disponible en: <http://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=aprovechamiento+integral+de+lixiviados&source=web&cd=1&ved=0CCEQFjAA&url=http%3A%2F%2Fgredos.usal.es%2Fjspui%2Fbitstream%2F10366%2F76570%2F1%2FDIQT_Romero_Batallan_C_Aprovechamiento+integral.pdf&ei=PJGIUISqHqXj0gHO1oGACg&usg=AFQjCNE7qAPD87-URxpGMkBgPQECpbWg4g>.
- ROMERO, César, PELLERANO, Roberto. *Estandarización condiciones preliminares para la determinación de cromo en muestras ambientales* [en línea]. Argentina: Universidad Nacional del Nordeste. 2006 [Fecha de consulta: 15 Mayo 2012]. Disponible en: <<http://www.unne.edu.ar/Web/cyt/cyt2006/08-Exactas/2006-E-039.pdf>>.
- ROMERO, Jairo. *Calidad de agua*, Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería, Segunda Edición, Colombia, 2005.
- RUBINSON, Kenneth. *Análisis Instrumental*. Editorial Prentice Hall. Madrid. 2001.

- SKOOG, Douglas. Química Analítica. Séptima Edición. Editorial McGraw-Hill, México, 2000.
- SKOOG. Análisis Instrumental. Quinta Edición. Editorial McGraw-Hill, Madrid, 2001.

ANEXOS

ANEXO A

Declaración del método validado para sulfatos en aguas

| | | |
|---|---------------------------------------|---|
|  | DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO | Validación (PNE/DPEC/A/SM 4500 E) |
| DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC | | |

Método analítico: (Se Adjunta)

| | | | | | | |
|--|--|---------------------------|------------------|--------------------|---------------------|----------|
| CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/> | Analito: Sulfatos Unidades: mg SO ₄ ²⁻ /L Matriz: Agua Natural, Potable y Residual. | | | | | |
| FUNCIÓN DE RESPUESTA | INSTRUMENTAL | DEL MÉTODO | | | | |
| r ² | ≥ 0,995 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| m | 0,024 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de m | 0,023 a 0,025 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Lo | -0,030 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de Lo | -0,056 a -0,001 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
| Nivel de Concentración ,mg/L | Repetibilidad | Reproducibilidad | Veracidad | U expandida | | |
| | S _r | %CV _r | S _R | %CV _R | % Recuperación | %U (k=2) |
| 2,280 | 0,039 | 3,115 | 0,399 | 31,949 | 54,727 | 165,206 |
| 5,000 | 0,267 | 5,484 | 0,442 | 9,063 | 97,467 | 25,234 |
| 8,000 | 0,397 | 4,835 | 0,397 | 4,835 | 102,542 | 14,027 |
| 20,000 | 0,398 | 2,109 | 0,636 | 3,367 | 94,433 | 13,067 |
| 30,000 | 0,440 | 1,404 | 0,440 | 1,404 | 104,422 | 12,786 |
| 50,000 | 0,401 | 0,800 | 0,401 | 0,800 | 100,313 | 8,616 |
| 100,000 | 2,492 | 2,495 | 2,639 | 2,643 | 99,861 | 9,714 |
| 500,000 | 8,726 | 1,802 | 8,726 | 1,802 | 96,854 | 11,639 |
| 1000,000 | 20,345 | 2,094 | 31,464 | 3,238 | 97,158 | 12,943 |
| 1500,000 | 26,413 | 1,794 | 42,094 | 2,859 | 98,138 | 14,358 |
| Global | 26,413 | 5,484 | 42,094 | 9,063 | 94,433 a 104,422 | 25,234 |
| LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.) | | | | 0,738 mg/L | | |
| LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.) | | | | 5,000 mg/L | | |

ANEXO A (Continuación)

| SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD |
|---|
| <p>INTERFERENCIAS CONOCIDAS:</p> <ul style="list-style-type: none">• Calcio: más de 20000 mg/L como CaCO₃. (8000 mg/L Ca²⁺)• Cloruro: más de 40 000 mg/L como Cl⁻• Magnesio: más de 10 000 mg/L como CaCO₃(2400 mg/L Mg²⁺)• Sílice: más de 500 mg/L o como SiO₂ |
| <p>TIPO DE INTERFERENCIA:</p> <p>CORRECCIÓN: Para el tratamiento de cada una de las interferencias, referirse al numeral 5.3.3 del procedimiento normalizado PNE/DPEC/A/SM 4500 E.</p> |
| <p>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 5,000 – 1500,000 mg/L</p> |
| <p>CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:</p> <p>LINEALIDAD: $r^2 \geq 0,995$</p> <p>$\sigma_{P,L}$ (para ∞ g.l) $\leq 2,300$</p> <p>VERACIDAD: $80 < \%R < 120$</p> <p>El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 94,433 a 104,422 %.</p> <p>Debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo %Recuperación es del 102%.</p> <p>INCERTIDUMBRE ≤ 30 % (k=2) → Sulfatos $\geq 5,000$ mg/L</p> <p>Las incertidumbres fueron estimadas con un Nivel de Confianza (K=2), obteniéndose el mayor porcentaje de incertidumbre (25,234 %) en el nivel 5,000 mg/L.</p> <p>El nivel de 2,280 mg/L tiene una incertidumbre superior al criterio establecido, por lo cual queda fuera del rango validado.</p> <p>Las incertidumbres que deberán reportarse en el Informe de Resultados serán:</p> <p>Rango: 5,000 a 13,332 mg/l → U = 1,500 mg/L (K=2)</p> <p>Rango: 13,333 a 33,332 mg/l → U = 4,000 mg/L (K=2)</p> <p>Rango: 33,333 a 193,332 mg/l → U = 10,000 mg/L (K=2)</p> <p>Rango: 193,333 a 716,666 mg/l → U = 58,000 mg/L (K=2)</p> <p>Rango: 716,667 a 1500,000 mg/l → U = 215,000 mg/L (K=2)</p> |

ANEXO A (Continuación)

PRECISIÓN:

Repetibilidad: $CV_r \leq 15\% \rightarrow \text{Sulfatos} \geq 5,000 \text{ mg/L}$

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es de 5,484% que corresponde a la concentración de 5,000 mg/L.

Los Límites de Repetibilidad para efectuar el Control de Calidad de Repetibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo, mg/L | Límite de Repetibilidad al 95,45 %, mg/L | Límite de Repetibilidad al 99,74 %, mg/L |
|---------------------------|---|---|
| 5,000 a 19,715 | $\leq 1,336$ | $\leq 2,004$ |
| 19,716 a 208,970 | $\leq 8,365$ | $\leq 12,547$ |
| 208,971 a 1500,000 | $\leq 88,659$ | $\leq 132,988$ |

Reproducibilidad: $CV_R \leq 15\% \rightarrow \text{Sulfatos} \geq 5,000 \text{ mg/L}$

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es de 9,063% que corresponde a la concentración de 5,000 mg/L.

Los Límites de Reproducibilidad para efectuar el Control de Calidad de Reproducibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo, mg/L | Límite de Reproducibilidad al 95,45 %, mg/L | Límite de Reproducibilidad al 99,74 %, mg/L |
|---------------------------|--|--|
| 5,000 a 5,031 | $\leq 1,484$ | $\leq 2,225$ |
| 5,032 a 20,878 | $\leq 2,135$ | $\leq 3,202$ |
| 20,879 a 333,033 | $\leq 8,858$ | $\leq 13,287$ |
| 333,034 a 1500,000 | $\leq 141,294$ | $\leq 211,941$ |

Nota: Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/A /SM 4500 E.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.

ANEXO B

Declaración del método validado para cromo hexavalente en aguas

| | | |
|---|---------------------------------------|--------------------------------------|
|  | DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO | Validación (PNE/DPEC/A/SM 3500 D) |
| DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC | | |

Método analítico: (Se Adjunta)

| | | | | | | |
|--|--|---------------------------|-------------------------|------------|-----------------------|--------------------|
| CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/> | Analito: Cromo Hexavalente Unidades: mg Cr ⁶⁺ /L Matriz: Agua Natural, Potable y Residual. | | | | | |
| FUNCIÓN DE RESPUESTA | INSTRUMENTAL | DEL MÉTODO | | | | |
| r^2 | $\geq 0,995$ | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| m | 1,871 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de m | 1,843 a 1,910 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Lo | 0,027 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de Lo | 0,015 a 0,041 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
| Nivel de Concentración, mg/L | Repetibilidad | | Reproducibilidad | | Veracidad | U expandida |
| | S_r | $\%CV_r$ | S_R | $\%CV_R$ | % Recuperación | %U (k=2) |
| 0,010 | 0,004 | 54,290 | 0,004 | 60,663 | 65,556 | 141,820 |
| 0,050 | 0,004 | 8,210 | 0,004 | 8,210 | 100,444 | 39,284 |
| 0,100 | 0,002 | 2,281 | 0,002 | 2,281 | 93,556 | 24,620 |
| 0,200 | 0,005 | 2,423 | 0,006 | 2,845 | 97,278 | 12,190 |
| 0,400 | 0,006 | 1,376 | 0,006 | 1,376 | 100,444 | 9,831 |
| 0,600 | 0,007 | 1,105 | 0,007 | 1,218 | 100,444 | 11,062 |
| 0,800 | 0,014 | 1,704 | 0,015 | 1,812 | 103,181 | 18,132 |
| 1,000 | 0,011 | 1,111 | 0,029 | 2,815 | 102,322 | 14,443 |
| 1,200 | 0,016 | 1,292 | 0,027 | 2,243 | 101,019 | 11,247 |
| 1,500 | 0,019 | 1,262 | 0,019 | 1,262 | 99,852 | 8,355 |
| Global | 0,019 | 8,210 | 0,029 | 8,210 | 93,556 a 103,181 | 24,620 |
| LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.) | | | | 0,004 mg/L | | |
| LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.) | | | | 0,100 mg/L | | |

ANEXO B (Continuación)

| SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD |
|---|
| INTERFERENCIAS CONOCIDAS: Hierro: por encima de 1 mg / L, iones de mercurio (I y II), Vanadio: por encima de 1 mg / L y Turbiedad |
| TIPO DE INTERFERENCIA: CORRECCIÓN: Para el tratamiento de cada una de las interferencias, referirse al numeral 5.3.5 del procedimiento normalizado PNE/DPEC/A/SM 3500 D. |
| INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 0,100 a 1,500 mg/L |
| CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO: LINEALIDAD: $r^2 \geq 0,995$ $\sigma_{p,L}$ (para ∞ g.l) $\leq 0,007$ VERACIDAD: $80 < \%R < 120$ El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 93,556 a 103,181%. Debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo % Recuperación es del 101,845 %. INCERTIDUMBRE ≤ 30 % (k=2) \rightarrow Cromo Hexavalente $\geq 0,100$ mg/L Las incertidumbres fueron estimadas con un Nivel de Confianza (K=2), obteniéndose el mayor porcentaje de incertidumbre (24,620%) en el nivel 0,100 mg/L. Los niveles 0,010 y 0,050 mg/L tienen una incertidumbre superior al criterio establecido, por lo cual queda fuera del rango validado. Las incertidumbres que deberán reportarse en el Informe de Resultados serán: Rango: 0,100 a 0,499 mg/l $\rightarrow U = 0,040$ mg/L (K=2) Rango: 0,500 a 1,500 mg/l $\rightarrow U = 0,150$ mg/L (K=2) |

ANEXO B (Continuación)

PRECISIÓN:

Repetibilidad: $CV_r \leq 15\% \rightarrow$ Cromo Hexavalente $\geq 0,100$ mg/L

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es de 8,210 % que corresponde a la concentración de 0,050 mg/L. Los Límites de Repetibilidad para efectuar el Control de Calidad de Repetibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo, mg/L | Límite de Repetibilidad al 95,45 %, mg/L | Límite de Repetibilidad al 99,74%, mg/L |
|------------------------|--|---|
| 0,100 a 0,150 | $\leq 0,017$ | $\leq 0,025$ |
| 0,151 a 1,500 | $\leq 0,064$ | $\leq 0,096$ |

Reproducibilidad: $CV_R \leq 15\% \rightarrow$ Cromo Hexavalente $\geq 0,100$ mg/L

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es de 8,210 % que corresponde a la concentración de 0,050 mg/L. Los Límites de Reproducibilidad para efectuar el Control de Calidad de Reproducibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo, mg/L | Límite de Reproducibilidad al 95,45 %, mg/L | Límite de Reproducibilidad al 99,74 %, mg/L |
|------------------------|---|---|
| 0,100 a 0,229 | $\leq 0,020$ | $\leq 0,030$ |
| 0,230 a 1,500 | $\leq 0,097$ | $\leq 0,146$ |

Nota: Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/A /SM 3500 D.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.

ANEXO C

Declaración del método validado para cromo hexavalente en suelos

| | | |
|---|---------------------------------------|--------------------------------------|
|  | DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO | Validación (PNE/DPEC/A/SM 3500 D) |
| DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC | | |

Método analítico: (Se Adjunta)

| CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/> | Analito: Cromo Hexavalente Unidades: mg Cr ⁶⁺ /kg Matriz: Suelos | | | | | |
|--|--|---------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------|
| FUNCIÓN DE RESPUESTA | INSTRUMENTAL | DEL MÉTODO | | | | |
| r ² | ≥ 0,995 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| m | 1,871 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de m | 1,843 a 1,910 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Lo | 0,027 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de Lo | 0,015 a 0,041 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
| Nivel de Concentración, mg/kg | Repetibilidad | | Reproducibilidad | | Veracidad | U expandida |
| | S _r | %CV _r | S _R | %CV _R | % Recuperación | %U (k=2) |
| 0,013 | 0,228 | 126,123 | 0,332 | 183,874 | 1444,444 | 3514,197 |
| 0,625 | 0,035 | 6,595 | 0,051 | 9,466 | 85,778 | 82,159 |
| 1,250 | 0,043 | 4,318 | 0,088 | 8,778 | 80,222 | 54,439 |
| 2,375 | 0,182 | 9,196 | 0,193 | 9,750 | 83,333 | 35,885 |
| 5,000 | 0,147 | 3,459 | 0,147 | 3,459 | 85,000 | 27,679 |
| 7,500 | 0,751 | 12,299 | 0,751 | 12,299 | 81,463 | 32,435 |
| 31,250 | 0,474 | 1,523 | 0,507 | 1,631 | 99,542 | 5,718 |
| 62,500 | 2,913 | 4,504 | 2,913 | 4,504 | 103,469 | 7,205 |
| Global | 2,913 | 9,196 | 2,913 | 9,750 | 83,333 a 103,469 | 32, 435 |
| LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.) | | | | 0,048 mg/kg | | |
| LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.) | | | | 5,000 mg/kg | | |

ANEXO C (Continuación)

| SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD |
|--|
| <p>INTERFERENCIAS CONOCIDAS:</p> <ul style="list-style-type: none">• Hierro: por encima de 1 mg / L• Los iones de mercurio (I y II)• Vanadio: por encima de 1 mg / L• Turbiedad |
| <p>TIPO DE INTERFERENCIA:</p> <p>CORRECCIÓN: Para el tratamiento de cada una de las interferencias, referirse al numeral 5.3.5 del procedimiento normalizado PNE/DPEC/A/SM 3500 D.</p> |
| <p>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 5,000 - 62,500 mg/kg</p> |
| <p>CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:</p> <p>LINEALIDAD: $r^2 \geq 0,995$</p> <p>$\sigma_{P,L}$ (para ∞ g.l) $\leq 0,007$</p> <p>VERACIDAD: $80 < \%R < 120$</p> <p>El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 83,333 a 103,469%.</p> <p>Debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo %Recuperación es del 99,975 %.</p> <p>INCERTIDUMBRE ≤ 35 % (k=2) \rightarrow Cromo Hexavalente $\geq 5,000$ mg/kg</p> <p>Las incertidumbres fueron estimadas con un Nivel de Confianza (K=2), obteniéndose el mayor porcentaje de incertidumbre (32,435%) en el nivel 7,500 mg/kg.</p> <p>Los niveles 0,013; 0,625; 1,250 y 2,375 mg/kg tiene una incertidumbre superior al criterio establecido, por lo cual queda fuera del rango validado.</p> <p>Las incertidumbres que deberán reportarse en el Informe de Resultados serán:</p> <p>Rango: 5,000 a 7,142 mg/kg $\rightarrow U = 1,400$ mg/kg (K=2) Rango: 7,143 a 12,885 mg/kg $\rightarrow U = 2,500$ mg/kg (K=2) Rango: 12,886 a 62,500 mg/kg $\rightarrow U = 4,510$ mg/kg (K=2)</p> |

ANEXO C (Continuación)

PRECISIÓN:

Repetibilidad: $CV_r \leq 15\% \rightarrow$ Cromo Hexavalente $\geq 5,000$ mg/kg

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es de 9,196% que corresponde a la concentración de 2,375 mg/kg.

Los Límites de Repetibilidad para efectuar el Control de Calidad de Repetibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo, mg/kg | Límite de Repetibilidad al 95,45 %, mg/kg | Límite de Repetibilidad al 99,74 %, mg/kg |
|----------------------------|--|--|
| 5,000 a 5,941 | $\leq 0,611$ | $\leq 0,916$ |
| 5,942 a 23,046 | $\leq 2,521$ | $\leq 3,781$ |
| 23,047 a 62,500 | $\leq 9,778$ | $\leq 14,667$ |

Reproducibilidad: $CV_R \leq 15\% \rightarrow$ Cromo Hexavalente $\geq 1,250$ mg/kg

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es de 9,750 % que corresponde a la concentración de 2,375 mg/kg.

Los Límites de Reproducibilidad para efectuar el Control de Calidad de Reproducibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo mg/kg | Límite de Reproducibilidad al 95,45 %, mg/kg | Límite de Reproducibilidad al 99,74 %, mg/kg |
|---------------------------|---|---|
| 5,000 a 5,941 | $\leq 0,648$ | $\leq 0,972$ |
| 5,942 a 23,046 | $\leq 2,521$ | $\leq 3,781$ |
| 23,047 a 62,500 | $\leq 9,778$ | $\leq 14,667$ |

Nota: Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/A /SM 3500 D.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.

ANEXO D

Declaración del método validado para cromo hexavalente en lixiviados

| | | |
|---|---------------------------------------|--------------------------------------|
|  | DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO | Validación (PNE/DPEC/A/SM 3500 D) |
| DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC | | |

Método analítico: (Se Adjunta)

| | |
|--|---|
| CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/> | Analito: Cromo Hexavalente Unidades: mg Cr ⁶⁺ /kg Matriz: Lixiviados. |
|--|---|

| FUNCIÓN DE RESPUESTA | INSTRUMENTAL | DEL MÉTODO | | | | |
|--|----------------|---------------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------|
| r ² | ≥ 0,995 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| m | 1,871 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de m | 1,843 a 1,910 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Lo | 0,027 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de Lo | 0,015 a 0,041 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
| Nivel de Concentración, mg/kg | Repetibilidad | | Reproducibilidad | | Veracidad | U expandida |
| | S _r | %CV _r | S _R | %CV _R | % Recuperación | %U (k=2) |
| 0,200 | 0,524 | 52,773 | 0,524 | 52,773 | 496,667 | 600,040 |
| 10,000 | 0,247 | 3,363 | 0,359 | 4,901 | 73,311 | 37,274 |
| 40,000 | 0,581 | 1,620 | 0,581 | 1,620 | 89,622 | 25,215 |
| 110,000 | 1,422 | 1,544 | 1,422 | 1,544 | 83,696 | 26,163 |
| 240,000 | 2,676 | 1,515 | 6,688 | 3,787 | 73,588 | 33,662 |
| 560,000 | 5,144 | 1,290 | 11,243 | 2,819 | 71,206 | 34,900 |
| 1250,000 | 18,684 | 1,668 | 20,916 | 1,867 | 89,618 | 21,985 |
| Global | 18,684 | 3,363 | 20,916 | 4,901 | 71,206 a 89,622 | 34,900 |
| LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.) | | | | | 0,076 mg/kg | |
| LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.) | | | | | 40,000 mg/kg | |

ANEXO D (Continuación)

| SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD |
|---|
| INTERFERENCIAS CONOCIDAS: <ul style="list-style-type: none">• Hierro: por encima de 1 mg / L• Los iones de mercurio (I y II)• Vanadio: por encima de 1 mg / L• Turbiedad |
| TIPO DE INTERFERENCIA: CORRECCIÓN: Para el tratamiento de cada una de las interferencias, referirse al numeral 5.3.5 del procedimiento normalizado PNE/DPEC/A/SM 3500 D. |
| INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 40,000 - 1250,000 mg/kg |

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:

LINEALIDAD: $r^2 \geq 0,995$

$\sigma_{p,L}$ (para ∞ g.l) $\leq 0,007$

VERACIDAD: $70 < \%R < 130$

El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 71,206 a 89,622%.

Debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo % Recuperación es del **72,083%**.

INCERTIDUMBRE ≤ 35 % (k=2) \rightarrow Cromo Hexavalente $\geq 40,000$ mg/kg

Las incertidumbres fueron estimadas con un Nivel de Confianza (K=2), obteniéndose el mayor porcentaje de incertidumbre (34,900%) en el nivel 560,000 mg/kg.

Las incertidumbres que deberán reportarse en el Informe de Resultados serán:

Rango: 40,000 a 82,285 mg/kg $\rightarrow U = 10,125$ mg/kg (K=2)

Rango: 82,286 a 231,428 mg/kg $\rightarrow U = 28,800$ mg/kg (K=2)

Rango: 231,429 a 559,999 mg/kg $\rightarrow U = 81,000$ mg/kg (K=2)

Rango: 560,000 a 785,714 mg/kg $\rightarrow U = 196,000$ mg/kg (K=2)

Rango: 785,715 a 1250,000 mg/kg $\rightarrow U = 275,000$ mg/kg (K=2)

ANEXO D (Continuación)

PRECISIÓN:

Repetibilidad: $CV_r \leq 15\% \rightarrow$ Cromo Hexavalente $\geq 40,000$ mg/kg

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es de 3,363% que corresponde a la concentración de 10,000mg/kg.

Los Límites de Repetibilidad para efectuar el Control de Calidad de Repetibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo, mg/kg | Límite de Repetibilidad al 95,45 %, mg/kg | Límite de Repetibilidad al 99,74 %, mg/kg |
|-------------------------|---|---|
| 40,000 a 147,821 | $\leq 8,982$ | $\leq 13,474$ |
| 147,822 a 1250,000 | $\leq 62,715$ | $\leq 94,073$ |

Reproducibilidad: $CV_R \leq 15\% \rightarrow$ Cromo Hexavalente $\geq 40,000$ mg/kg

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es de 4,901% que corresponde a la concentración de 10,000 mg/kg.

Los Límites de Reproducibilidad para efectuar el Control de Calidad de Reproducibilidad del Método son:

| Rang de Trabajo, mg/kg | Límite de Reproducibilidad al 95,45 %, mg/kg | Límite de Reproducibilidad al 99,74 %, mg/kg |
|------------------------|--|--|
| 40,000 a 52,913 | $\leq 4,773$ | $\leq 7,160$ |
| 52,914 a 165,480 | $\leq 22,449$ | $\leq 33,674$ |
| 165,481 a 1250,000 | $\leq 70,207$ | $\leq 105,311$ |

Nota: Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/A /SM 3500 D.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.

ANEXO E

Declaración del método validado para cianuros libres en aguas

| | | |
|---|---------------------------------------|---|
|  | DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO | Validación (PNE/DPEC/A/SM 4500 CN E) |
| DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC | | |

Método analítico: (Se Adjunta)

| | | | | | | |
|--|---|---------------------------|----------------|------------------|---------------------|-------------|
| CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/> | Analito: Cianuros Libres Unidades: mg CN/L Matriz: Agua Natural, Potable y Residual. | | | | | |
| FUNCIÓN DE RESPUESTA | INSTRUMENTAL | DEL MÉTODO | | | | |
| r^2 | $\geq 0,995$ | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| m | 7,252 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de m | 6,847 a 7,666 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Lo | 0,016 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de Lo | -0,025 a 0,043 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
| Nivel de Concentración, mg/L | Repetibilidad | Reproducibilidad | Veracidad | U expandida | | |
| | S _r | %CV _r | S _R | %CV _R | % Recuperación | %U (k=2) |
| 0,002 | 0,001 | 35,306 | 0,002 | 48,453 | 211,111 | 281,170 |
| 0,008 | 0,001 | 6,837 | 0,001 | 6,837 | 105,556 | 51,975 |
| 0,030 | 0,002 | 5,773 | 0,002 | 5,773 | 101,852 | 22,756 |
| 0,120 | 0,004 | 3,020 | 0,004 | 3,020 | 99,907 | 14,718 |
| 0,240 | 0,004 | 1,657 | 0,008 | 3,466 | 100,602 | 14,811 |
| Global | 0,004 | 6,837 | 0,008 | 6,837 | 99,907 a 105,556 | 22,756 |
| LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.) | | | | 0,002 mg/L | | |
| LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.) | | | | 0,030 mg/L | | |

ANEXO E (Continuación)

| SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD |
|---|
| INTERFERENCIAS CONOCIDAS: <ul style="list-style-type: none">• Compuestos oxigenados del cloro• Níquel por encima de 1 mg/L, Cobalto: por encima de 1 mg/L, Cobre: por encima de 20 mg/L y Hierro: por encima de 5 mg / L• Agentes oxidantes y Agentes reductores• Turbiedad, Sulfuros y Ácidos grasos |
| TIPO DE INTERFERENCIA: CORRECCIÓN: Para el tratamiento de cada una de las interferencias, referirse al numeral 5.3.5 del procedimiento normalizado PNE/DPEC/A/SM 4500 CN E. |
| INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 0,030 a 0,240 mg/L |
| CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO: LINEALIDAD: $r^2 \geq 0,995$ $\sigma_{P,L}$ (para ∞ g.l) $\leq 0,009$ VERACIDAD: $80 < \%R < 120$ El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 99,907a 105,556 %. Debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo %Recuperación es del 95,556 %. INCERTIDUMBRE ≤ 35 % (k=2) \rightarrow Cianuros Libres $\geq 0,030$ mg/L Las incertidumbres fueron estimadas con un Nivel de Confianza (K=2), obteniéndose el mayor porcentaje de incertidumbre (22,756 %) en el nivel 0,030 mg/L. Los niveles 0,002 mg/L y 0,008 tienen una incertidumbre superior al criterio establecido, por lo cual quedan fuera del rango validado. Las incertidumbres que deberán reportarse en el Informe de Resultados serán: Rango: 0,030 a 0,057 mg/l \rightarrow U = 0,010 mg/L (K=2) Rango: 0,058 a 0,114 mg/l \rightarrow U = 0,020 mg/L (K=2) Rango: 0,115 a 0,240 mg/l \rightarrow U = 0,040 mg/L (K=2) |

ANEXO E (Continuación)

PRECISIÓN:

Repetibilidad: $CV_r \leq 15\% \rightarrow \text{Cianuros Libres} \geq 0,030 \text{ mg/L}$

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es de 6,837 % que corresponde a la concentración de 0,008 mg/L. Los Límites de Repetibilidad para efectuar el Control de Calidad de Repetibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo, mg/L | Límite de Repetibilidad al 95,45 %, mg/L | Límite de Repetibilidad al 99,74%, mg/L |
|------------------------|--|---|
| 0,030 a 0,031 | $\leq 0,007$ | $\leq 0,010$ |
| 0,032 a 0,240 | $\leq 0,013$ | $\leq 0,020$ |

Reproducibilidad: $CV_R \leq 15\% \rightarrow \text{Cianuros Libres} \geq 0,030 \text{ mg/L}$

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es 6,837 % que corresponde a la concentración de 0,080 mg/L. Los Límites de Reproducibilidad para efectuar el Control de Calidad de Reproducibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo, mg/L | Límite de Reproducibilidad al 95,45 %, mg/L | Límite de Reproducibilidad al 99,74 %, mg/L |
|------------------------|---|---|
| 0,030 a 0,031 | $\leq 0,007$ | $\leq 0,010$ |
| 0,032 a 0,063 | $\leq 0,013$ | $\leq 0,020$ |
| 0,064 a 0,240 | $\leq 0,027$ | $\leq 0,040$ |

Nota: Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/A /SM 4500 CN E.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.

ANEXO F

Declaración del método validado para cianuros totales en aguas

| | | |
|---|---------------------------------------|---|
|  | DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO | Validación (PNE/DPEC/A/SM 4500 CN E) |
| DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC | | |

Método analítico: (Se Adjunta)

| | | | | | | |
|--|--|---------------------------|------------------|------------------|---------------------|----------------|
| CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/> | Analito: Cianuros Totales Unidades: mg CN/L Matriz: Agua Natural, Potable y Residual. | | | | | |
| FUNCIÓN DE RESPUESTA | INSTRUMENTAL | DEL MÉTODO | | | | |
| r^2 | $\geq 0,995$ | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| m | 7,252 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de m | 6,847 a 7,666 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Lo | 0,016 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de Lo | -0,025 a 0,043 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
| Nivel de Concentración, mg/L | Repetibilidad | | Reproducibilidad | | Veracidad | U expandida |
| | S_r | %CV _r | S_R | %CV _R | % Recuperación | %U (k=2) |
| 0,002 | 0,001 | 33,333 | 0,001 | 33,333 | 150,000 | 209,338 |
| 0,008 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 6,662 | 108,333 | 54,834 |
| 0,025 | 0,002 | 6,495 | 0,002 | 6,495 | 106,667 | 30,508 |
| 0,110 | 0,005 | 4,150 | 0,006 | 5,282 | 99,596 | 16,414 |
| 0,240 | 0,004 | 1,528 | 0,004 | 1,528 | 95,741 | 18,585 |
| 0,400 | 0,011 | 2,915 | 0,014 | 3,761 | 94,583 | 23,167 |
| 0,800 | 0,018 | 2,363 | 0,026 | 3,362 | 95,014 | 20,186 |
| 1,200 | 0,033 | 2,875 | 0,033 | 2,886 | 95,139 | 15,678 |
| 1,500 | 0,068 | 4,707 | 0,068 | 4,707 | 96,059 | 20,330 |
| Global | 0,068 | 6,495 | 0,068 | 6,662 | 94,583 a 108,333 | 30,508 |
| LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.) | | | | 0,002 mg/L | | |
| LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.) | | | | 0,025 mg/L | | |

ANEXO F (Continuación)

| SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD |
|---|
| <p>INTERFERENCIAS CONOCIDAS:</p> <ul style="list-style-type: none">• Compuestos oxigenados del cloro• Níquel por encima de 1 mg/L, Cobalto: por encima de 1 mg/L, Cobre: por encima de 20 mg/L y Hierro: por encima de 5 mg / L• Agentes oxidantes y Agentes reductores• Turbiedad, Sulfuros y Ácidos grasos |
| <p>TIPO DE INTERFERENCIA:</p> <p>CORRECCIÓN: Para el tratamiento de cada una de las interferencias, referirse al numeral 5.3.5 del procedimiento normalizado PNE/DPEC/A/SM 4500 CN E.</p> |
| <p>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 0,025 a 1,500 mg/L</p> |
| <p>CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:</p> <p>LINEALIDAD: $r^2 \geq 0,995$</p> <p>$\sigma_{P,L}$ (para ∞ g.l) $\leq 0,009$</p> <p>VERACIDAD: $80 < \%R < 120$</p> <p>El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 94,583 a 108,333%.</p> <p>Debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo % Recuperación es del 95,556 %.</p> <p>INCERTIDUMBRE ≤ 35 % (k=2) \rightarrow Cianuros Totales $\geq 0,025$ mg/L</p> <p>Las incertidumbres fueron estimadas con un Nivel de Confianza (K=2), obteniéndose el mayor porcentaje de incertidumbre (30,508%) en el nivel 0,025 mg/L.</p> <p>Los niveles 0,002 mg/L y 0,008 tienen una incertidumbre superior al criterio establecido, por lo cual quedan fuera del rango validado.</p> <p>Las incertidumbres que deberán reportarse en el Informe de Resultados serán:</p> <p>Rango: 0,025 a 0,057 mg/L $\rightarrow U = 0,008$ mg/L (K=2) Rango: 0,058 a 0,142 mg/L $\rightarrow U = 0,020$ mg/L (K=2) Rango: 0,143 a 0,271 mg/L $\rightarrow U = 0,050$ mg/L (K=2) Rango: 0,272 a 0,456 mg/L $\rightarrow U = 0,095$ mg/L (K=2) Rango: 0,457 a 0,856 mg/L $\rightarrow U = 0,160$ mg/L (K=2) Rango: 0,857 a 1,500 mg/L $\rightarrow U = 0,300$ mg/L (K=2)</p> |

ANEXO F (Continuación)

PRECISIÓN:

Repetibilidad: $CV_r \leq 15\% \rightarrow \text{Cianuros Totales} \geq 0,025 \text{ mg/L}$

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es de 6,495 % que corresponde a la concentración de 0,025 mg/L. Los Límites de Repetibilidad para efectuar el Control de Calidad de Repetibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo, mg/L | Límite de Repetibilidad al 95,45 %, mg/L | Límite de Repetibilidad al 99,74%, mg/L |
|------------------------|--|---|
| 0,025 a 0,039 | $\leq 0,007$ | $\leq 0,010$ |
| 0,040 a 0,141 | $\leq 0,017$ | $\leq 0,025$ |
| 0,142 a 0,537 | $\leq 0,060$ | $\leq 0,091$ |
| 0,538 a 1,500 | $\leq 0,228$ | $\leq 0,342$ |

Reproducibilidad: $CV_R \leq 15\% \rightarrow \text{Cianuros Totales} \geq 0,025 \text{ mg/L}$

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es 6,662% que corresponde a la concentración de 0,008 mg/L. Los Límites de Reproducibilidad para efectuar el Control de Calidad de Reproducibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo, mg/L | Límite de Reproducibilidad al 95,45 %, mg/L | Límite de Reproducibilidad al 99,74 %, mg/L |
|------------------------|---|---|
| 0,025 a 0,047 | $\leq 0,007$ | $\leq 0,010$ |
| 0,048 a 0,205 | $\leq 0,020$ | $\leq 0,030$ |
| 0,206 a 0,537 | $\leq 0,087$ | $\leq 0,131$ |
| 0,538 a 1,500 | $\leq 0,228$ | $\leq 0,342$ |

Nota: Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/A /SM 4500 CN E.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.

ANEXO G

Declaración del método validado para cianuros libres en suelos

| | | |
|---|---------------------------------------|---|
|  | DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO | Validación (PNE/DPEC/A/SM 4500 CN E) |
| DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC | | |

Método analítico: (Se Adjunta)

| | | | | | | |
|--|---|---------------------------|-------------------------|--------------|---------------------------|------------------------|
| CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/> | Analito: Cianuros Libres Unidades: mg CN/kg Matriz: Suelos | | | | | |
| FUNCIÓN DE RESPUESTA | INSTRUMENTAL | DEL MÉTODO | | | | |
| r^2 | $\geq 0,995$ | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| m | 7,252 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de m | 6,847 a 7,666 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Lo | 0,016 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| Intervalo estudiado de Lo | -0,025 a 0,043 | NO APLICA (VER VERACIDAD) | | | | |
| PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE | | | | | | |
| Nivel de Concentración, mg/kg | Repetibilidad | | Reproducibilidad | | Veracidad | U expandida |
| | S_r | $\%CV_r$ | S_R | $\%CV_R$ | % Recuperación | %U (k=2) |
| 2,000 | 0,471 | 24,957 | 0,861 | 45,565 | 94,444 | 164,025 |
| 6,000 | 0,577 | 8,807 | 0,577 | 8,807 | 109,259 | 70,539 |
| 10,000 | 0,882 | 8,355 | 0,882 | 8,355 | 105,556 | 49,474 |
| 30,000 | 1,700 | 6,218 | 1,700 | 6,218 | 91,111 | 30,501 |
| 120,000 | 6,046 | 5,491 | 6,046 | 5,491 | 91,759 | 24,028 |
| 240,000 | 7,659 | 3,521 | 8,707 | 4,002 | 90,648 | 22,969 |
| Global | 7,659 | 8,807 | 8,707 | 8,807 | 90,648 a 109,259 | 30,501 |
| LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.) | | | | 1,913 mg/kg | | |
| LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.) | | | | 30,000 mg/kg | | |

ANEXO G (Continuación)

| SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD |
|---|
| <p>INTERFERENCIAS CONOCIDAS:</p> <ul style="list-style-type: none">• Compuestos oxigenados del cloro• Níquel por encima de 1 mg/L, Cobalto: por encima de 1 mg/L, Cobre: por encima de 20 mg/L y Hierro: por encima de 5 mg / L• Agentes oxidantes y Agentes reductores• Turbiedad, Sulfuros y Ácidos grasos |
| <p>TIPO DE INTERFERENCIA:</p> <p>CORRECCIÓN: Para el tratamiento de cada una de las interferencias, referirse al numeral 5.3.5 del procedimiento normalizado PNE/DPEC/A/SM 4500 CN E.</p> |
| <p>INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 30,000 a 240,000 mg/kg</p> |
| <p>CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:</p> <p>LINEALIDAD: $r^2 \geq 0,995$</p> <p>$\sigma_{P,L}$ (para ∞ g.l) $\leq 0,009$</p> <p>VERACIDAD: $80 < \%R < 120$</p> <p>El % Recuperación obtenido con las Muestras Fortificadas va desde 90,648 a 109,259%.</p> <p>Debido a que no se cuenta con Material de Referencia Certificado a todos los niveles, el % Recuperación que caracteriza al método es el obtenido a partir del Material de Referencia certificado cuyo %Recuperación es del 107,141%.</p> <p>INCERTIDUMBRE ≤ 35 % (k=2) \rightarrow Cianuros Libres ≥ 30 mg/kg</p> <p>Las incertidumbres fueron estimadas con un Nivel de Confianza (K=2), obteniéndose el mayor porcentaje de incertidumbre (30,501%) en el nivel 30,000 mg/kg.</p> <p>Los niveles de 2; 6 y 10 mg/kg tienen una incertidumbre superior al criterio establecido, por lo cual quedan fuera del rango validado.</p> <p>Las incertidumbres que deberán reportarse en el Informe de Resultados serán:</p> <p>Rango: 30,000 a 82,571 mg/kg $\rightarrow U = 9,200$ mg/kg (K=2) Rango: 82,572 a 157,714 mg/kg $\rightarrow U = 28,900$ mg/kg (K=2) Rango: 157,715 a 240,000 mg/kg $\rightarrow U = 55,200$ mg/kg (K=2)</p> |

ANEXO G (Continuación)

PRECISIÓN:

Repetibilidad: $CV_r \leq 15\% \rightarrow$ **Cianuros Libres ≥ 30 mg/kg**

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es de 8,807% que corresponde a la concentración de 6,000 mg/kg. Los Límites de Repetibilidad para efectuar el Control de Calidad de Repetibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo, mg/kg | Límite de Repetibilidad al 95,45 %, mg/kg | Límite de Repetibilidad al 99,74%, mg/kg |
|-------------------------|---|--|
| 30,000 a 47,834 | $\leq 5,706$ | $\leq 8,559$ |
| 47,835 a 60,595 | $\leq 20,294$ | $\leq 30,441$ |
| 60,596 a 240,000 | $\leq 25,708$ | $\leq 38,563$ |

Reproducibilidad: $CV_R \leq 15\% \rightarrow$ **Cianuros Libres ≥ 30 mg/kg**

El mayor Coeficiente de Variación obtenido es de 8,807% que corresponde a la concentración de 6,000 mg/kg.. Los Límites de Reproducibilidad para efectuar el Control de Calidad de Reproducibilidad del Método son:

| Rango de Trabajo, mg/kg | Límite de Reproducibilidad al 95,45 %, mg/kg | Límite de Reproducibilidad al 99,74 %, mg/kg |
|-------------------------|--|--|
| 30,000 a 47,834 | $\leq 5,706$ | $\leq 8,559$ |
| 47,835 a 68,887 | $\leq 20,294$ | $\leq 30,441$ |
| 68,888 a 240,000 | $\leq 29,226$ | $\leq 43,839$ |

Nota: Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/A /SM 4500 CN E.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.