

**ESTANDARIZACIÓN DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS DUREZA  
TOTAL Y CALCIO COMO CONTINUIDAD AL PROCESO DE  
VALIDACIÓN DE LOS PARÁMETROS ANALÍTICOS EJECUTADOS  
EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA CORPORACIÓN  
AUTÓNOMA REGIONAL DEL QUINDÍO (CRQ)**

**JULIÁN MAURICIO VARGAS FRANCO**

**UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
ARMENIA  
2006**

**ESTANDARIZACIÓN DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS DUREZA  
TOTAL Y CALCIO COMO CONTINUIDAD AL PROCESO DE  
VALIDACIÓN DE LOS PARÁMETROS ANALÍTICOS EJECUTADOS  
EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA CORPORACIÓN  
AUTÓNOMA REGIONAL DEL QUINDÍO (CRQ)**

**JULIÁN MAURICIO VARGAS FRANCO**

**Trabajo de grado para optar al título de Químico**

**Directora**

**BLANCA FARITH RUIZ CARRILLO**

**Química Pura del Laboratorio de Aguas C.R.Q**

**UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
ARMENIA  
2006**

## **CONTENIDO**

	<b>pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
<b>1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	<b>8</b>
<b>2. JUSTIFICACIÓN</b>	<b>10</b>
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>12</b>
3.1 OBJETIVOS GENERALES	12
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
<b>4. MARCO TEÓRICO</b>	<b>14</b>
4.1 MISIÓN DEL LABORATORIO	15
4.2 VISIÓN DEL LABORATORIO	16
4.3 CAMPO DE ACTIVIDAD DEL LABORATORIO	16
4.3.1 Recursos Humanos	16
4.3.2 Recursos Técnicos	17
4.3.3 Recursos Físicos	17
4.3.4 Recursos Organizacionales y Administrativos	18
4.4 ENFOQUE DE LA PASANTÍA	18
4.4.1 Recursos Técnicos	18
4.5 ACTIVIDADES DESARROLLADAS EN LA PASANTÍA	26
<b>5. ACTIVIDADES COMUNES DESARROLLADAS EN EL LABORATORIO</b>	<b>27</b>

<b>5.1 MUESTREO, LECTURA DE PARÁMETROS EN CAMPO Y MEDICIÓN DE CAUDALES</b>	<b>27</b>
5.1.1 Muestreo	28
5.1.2 Lectura de parámetros en campo	42
5.1.3 Aforo de caudales y efluentes	43
<b>5.2 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICOS Y BACTERIOLÓGICOS</b>	<b>50</b>
5.2.1 Métodos de análisis	50
5.2.2 Análisis realizados en el laboratorio	51
<b>5.3 PREPARACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN DE REACTIVOS</b>	<b>53</b>
5.3.1 Preparación de reactivos	53
5.3.2 Estandarización de soluciones patrón	55
<b>5.4 CONTROL DEL AGUA DESTILADA</b>	<b>56</b>
5.4.1 Definiciones	57
5.4.2 Procedimiento	58
<b>6. VALIDACIÓN DE DUREZA TOTAL Y CALCIO</b>	<b>59</b>
<b>6.1 ETAPA PRELIMINAR A LA VALIDACIÓN</b>	<b>60</b>
6.1.1 Documentación y montaje de la metodología	60
6.1.2 Mediciones iniciales (Prevalidación)	85
<b>6.2 PROCEDIMIENTO DE ESTANDARIZACIÓN</b>	<b>119</b>
6.2.1 Parte experimental o de mediciones	119
6.2.2 Análisis estadístico de resultados	133
6.2.3 Elaboración de cartas de control	143
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>145</b>
<b>8. RECOMENDACIONES</b>	<b>147</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>148</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>151</b>

## INTRODUCCIÓN

Las Corporaciones Autónomas Regionales son entes corporativos de carácter público, creados por la ley, integrados por las entidades territoriales que por sus características constituyen geográficamente un mismo ecosistema, biogeográfico o hidrogeográfico, dotados de autonomía administrativa y financiera, patrimonio propio y personería jurídica, encargados de administrar dentro del área de su jurisdicción, el medio ambiente y los recursos naturales renovables y propender por su desarrollo sostenible, de conformidad con las disposiciones legales y políticas del ministerio del medio ambiente.

En base a lo anterior, la Corporación Autónoma Regional del Quindío nació con el compromiso institucional de velar por la conservación, restauración, protección y administración del patrimonio natural de los quindianos y de sus interacciones dentro del espacio vital de los conciudadanos.

El accionar de la corporación responde a través de su programa de actuación estratégico, “agua como integrador”, a las necesidades y problemáticas del recurso hídrico evidenciadas en un gran deterioro del mismo, del cual se manifiestan la disminución de la oferta hídrica, la pérdida en calidad de nuestras aguas y la disminución de la capacidad reguladora de las cuencas.

Las dificultades en torno a la calidad y cantidad del agua en nuestro departamento en donde se evidencia que hacía el año 2025 el 41% de la población no contaría con disponibilidad de agua para consumo y donde la principal fuente hídrica, el Río Quindío tiene comprometido el 80.4 % de su producción, conllevan a atender esta problemática de una manera sistémica e integral de tal forma que se pueda avanzar en los procesos de ordenamiento, manejo adecuado y recuperación de los ecosistemas hídricos con énfasis en la

conservación, sostenibilidad en el uso del agua y reducción de los niveles de contaminación.

Partiendo de la necesidad de mitigar esta problemática la CRQ se sirve del laboratorio de aguas para obtener datos e información sobre indicadores de calidad hídrica a través de fundamentos técnicos basados en análisis físico-químicos y bacteriológicos. Dada esta responsabilidad, la CRQ dispuso de los elementos necesarios para cumplir con los requisitos de acreditación del laboratorio. Dicha acreditación le garantiza a la institución que el laboratorio es técnicamente competente y produce resultados válidos, con la capacidad de mostrar que opera con un sistema de calidad para sus análisis químico-ambientales y actividades de calibración; comprometido, para su mejora, con la constante validación de métodos.

Con el fin de satisfacer parte de sus necesidades y de igual forma permitir el logro de los objetivos de aquellos aspirantes a títulos universitarios, el laboratorio a través de la corporación ha realizado un convenio con el sector estudiantil, permitiendo así su formación y entrenamiento, mediante la realización de prácticas universitarias dentro de sus instalaciones.

En el siguiente trabajo se hará la descripción de algunas de las actividades fundamentales desarrolladas por el laboratorio, las cuales fueron objeto de la pasantía en cuestión. De igual forma se consignarán de manera detallada los informes producto de las validaciones de métodos efectuadas como aporte investigativo para continuar con la mejora del sistema de calidad y posteriormente reafirmar su prestigio como laboratorio acreditado.

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Un laboratorio químico analítico debe tener como propósito principal la producción de resultados de calidad excelente. Este propósito solo se puede lograr mediante el establecimiento de planes bien definidos y apropiadamente documentados y desarrollados.

Cuando en un laboratorio de análisis de aguas se realizan cientos de mediciones anualmente, éste debe contar con un amplio grupo de recursos locativos, humanos y de conocimiento que le permitan asegurar la obtención de unos resultados altamente confiables. Si las medidas que se realizan en el ámbito de análisis no están respaldadas por un adecuado proceso de muestreo, de calibración de aparatos e instrumentos, de control en la calidad y manejo de los reactivos, etc., no se podría garantizar de alguna manera el reporte de resultados veraces.

Para un laboratorio acreditado la responsabilidad en el reporte de resultados es predominante. El analista puede decir que ha determinado la presencia de cierto analito en una muestra de agua, pero como puede demostrar que los resultados obtenidos son confiables? La persona que solicita el análisis podría, una vez que cuenta con la respuesta cuantitativa, juzgar si la concentración es veraz. Para comprobar dichos resultados el analista debe suministrar evidencias sólidas, como por ejemplo una hoja de vida del equipo en el cual se realizó la medición, los límites de detección instrumental y del método, un reporte de análisis estadístico de las mediciones de prueba que se realizaron con muestras y patrones para verificar la efectividad del método y el procedimiento en las condiciones del laboratorio en el que se realizó el análisis, la óptima calidad de los reactivos soportada a través de un certificado de

calibración y un análisis de incertidumbre del resultado obtenido, manuales y protocolos utilizados para realizar correctamente las practicas del laboratorio.

## 2. JUSTIFICACIÓN

Es responsabilidad del laboratorio realizar actividades de análisis químico-ambientales y calibraciones de tal manera que satisfaga los requerimientos establecidos en la norma ISO/IEC 17025 (Requisitos Generales para la competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración) y también del cliente. Para ello debe ampliar y mantener un sistema de calidad apropiado al alcance de sus actividades. De igual forma debe documentar y planificar sus procedimientos, programas e instrucciones en el nivel necesario para asegurar la calidad de los resultados de ensayos y calibraciones. Para garantizar lo anterior el laboratorio debe tener personal técnico y de manejo con la autoridad y los recursos necesarios para realizar su trabajo y para identificar la ocurrencia de una desviación del sistema de calidad o de los procedimientos o calibraciones que le permitan iniciar acciones correctivas y preventivas para minimizar tales desviaciones.

Dentro de su grupo de trabajo el laboratorio de aguas de la CRQ cuenta con la participación de practicantes universitarios estudiantes de química, a los cuales se les asegura la competencia en las actividades que le serán encargadas, a través de una apropiada formación y capacitación con el acompañamiento del personal calificado y responsable de las diferentes actividades. De esta manera, el laboratorio permite a los estudiantes aplicar los conocimientos adquiridos en la universidad y por ende, obtener cierto grado de experiencia que le será de mucha utilidad en su futura vida profesional.

Por otra parte, para garantizar la calidad y confiabilidad de los resultados de los análisis físico-químicos y bacteriológicos obtenidos, es indispensable que los laboratorios que realicen muestreos, medición y análisis, estén debidamente acreditados y validen las técnicas analíticas que ejecutan. Dicha acreditación,

otorgada por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), fue adquirida por el laboratorio de aguas de la Corporación Autónoma Regional del Quindío a partir de octubre 27 del año 2003.

Anualmente el IDEAM realiza al laboratorio un proceso de verificación y auditoría del sistema de calidad y revisa los parámetros recientemente validados los cuales esperan la certificación por dicho ente.

En base a lo anterior el laboratorio a finales del año 2005 planificó el alcance de las metas en cuanto a validación de técnicas se refiere (entre ellas Dureza total y Calcio), para con ello mejorar el sistema de calidad del laboratorio y ampliar la gama de técnicas estandarizadas y acreditadas ofreciendo un mejor servicio.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVOS GENERALES**

- Apoyar la ejecución y mejoramiento de las actividades tanto internas como externas, desarrolladas por el laboratorio de aguas de la Corporación Autónoma Regional del Quindío (CRQ).
- Realizar la validación de las técnicas analíticas Dureza total y Calcio por el método titulométrico de EDTA, con el fin de continuar con el proceso de estandarización de los análisis que realiza dicho laboratorio

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Participar en todo el proceso de muestreo que incluye: la toma de muestras, su conservación y transporte; la medición de parámetros en campo y el aforo volumétrico o mecánico (según sea el caso) sobre aguas superficiales y residuales.
- Apoyar la realización de los diferentes análisis fisicoquímicos y bacteriológicos que se ejecutan en el laboratorio de aguas de la CRQ.
- Participar en la mejora continua al sistema de gestión de la calidad que incluye: diligenciamiento de formatos, preparación y estandarización de reactivos, mantenimiento y calibración de equipos y material volumétrico, control de semilla y de agua destilada, entre otros.
- Determinar de manera experimental y para las condiciones del laboratorio de aguas de la Corporación Autónoma Regional del Quindío, los valores de

los parámetros estadísticos que servirán como criterios de confianza para la determinación de la Dureza total y Calcio por el método titulométrico de EDTA. Estos parámetros son: precisión, exactitud, límite de detección, límite de confianza, porcentaje de recuperación y repetibilidad.

- Identificar y controlar las variables fisicoquímicas e instrumentales que determinen la estabilidad y optimización del método titulométrico de EDTA para la determinación de Dureza total y Calcio.
- Elaborar un manual de procedimientos para la preparación y estandarización de reactivos, con el fin de facilitar dicha actividad en el laboratorio.

## 4. MARCO TEÓRICO

La contaminación del agua es la incorporación en ella de materias extrañas, como microorganismos, productos químicos, residuos industriales y de otros tipos, o aguas residuales. Estas materias deterioran la calidad del agua y la hacen inútil para los usos pretendidos.

El hombre debe disponer de agua natural y limpia para proteger su salud. El agua se considera contaminada cuando su composición o estado no reúne las condiciones requeridas para los usos a los que se hubiera destinado en su estado natural.

El agua es el elemento vital para la alimentación, higiene y actividades del ser humano, la agricultura y la industria. Por eso, las exigencias higiénicas son más rigurosas con respecto a las aguas destinadas al consumo de la población, exigencias que están siendo cada vez menos satisfechas por su contaminación, lo que reduce la cantidad y calidad del agua disponible, como también sus fuentes naturales.

Los ríos y lagos se contaminan por que en ellos son vertidos los productos de desecho de las áreas urbanas y de las industrias. **(1)**

El análisis de aguas, dentro de las relaciones de un moderno estado industrial, se ha desarrollado como un extenso campo de la ciencia en el cual se aplican principios y técnicas que van desde las pruebas sensoriales pasando por las clásicas titrimétricas, espectrofotométricas, etc., hasta las altamente sofisticadas como la cromatografía de gases, cromatografía de capa fina, absorción atómica, etc.

El análisis de aguas comprende generalmente los siguientes exámenes:

1. Físicos
2. Químicos
3. Bacteriológicos **(2)**

En consecuencia con lo anterior y como resultado de la preocupación por esta problemática de contaminación del agua en el departamento del Quindío, fue creado en el año de 1977 el laboratorio de aguas de la Corporación Autónoma Regional del Quindío (LACRQ), con la infraestructura mínima para atender las necesidades básicas de la corporación en cuanto a control de contaminación se refiere.

Las primeras actividades de monitoreo y análisis se realizaron en el río Quindío y la Quebrada Cristales; con el crecimiento de la demanda de servicios el laboratorio se fue dotando de los equipos, reactivos y materiales necesarios para prestar un servicio óptimo de acuerdo a las necesidades del departamento, actualmente tiene sede propia y presta sus servicios a la entidad y a clientes externos.

#### **4.1 MISIÓN DEL LABORATORIO**

El laboratorio de aguas de la Corporación Autónoma Regional del Quindío tiene como misión generar información confiable que permita a la entidad la toma de decisiones, para velar, proteger, recuperar y administrar el recurso hídrico del departamento del Quindío. Además de ofrecer a la comunidad un servicio adecuado que le brinde herramientas para la planificación de las diferentes actividades que involucren el recurso hídrico en su diario quehacer.

## **4.2 VISIÓN DEL LABORATORIO**

El laboratorio de aguas de la CRQ es una dependencia transparente, eficiente y responsable, con credibilidad y reconocimiento por los clientes, con funcionarios comprometidos, capacitados y honestos, con una adecuada tecnología e infraestructura para satisfacer la demanda de análisis físico-químicos y bacteriológicos de agua en el departamento.

## **4.3 CAMPO DE ACTIVIDAD DEL LABORATORIO**

Las actividades del laboratorio están enfocadas a la obtención de información que permita evaluar las características físicas, químicas y bacteriológicas del recurso hídrico; así mismo sirve de apoyo a las subdirecciones técnicas en el control de la contaminación del recurso hídrico y su administración.

El laboratorio desarrolla todas sus actividades de forma idónea, garantizando sus resultados a través de personal capacitado y honesto, a través de adecuada infraestructura y equipos, aplicando permanentemente procedimientos estandarizados y con control de calidad; dispone además de una adecuada administración que permite mantener, implementar y mejorar la calidad de sus servicios.

Para alcanzar lo anterior el laboratorio cuenta con unos recursos humanos, técnicos, físicos y, organizacionales y administrativos altamente competentes los cuales serán descritos a continuación:

### **4.3.1 Recursos Humanos**

El laboratorio cuenta con el recurso humano debidamente seleccionado, calificado y entrenado para desarrollar efectivamente las actividades; para ello dispone de documentos y registros que garantizan que el personal cumple con los requisitos establecidos.

Para el laboratorio el recurso humano es el elemento más importante para lograr sus metas, por lo tanto promueve su desarrollo y capacitación para que se vincule al propósito de alcanzar la excelencia.

#### **4.3.2 Recursos Técnicos**

El laboratorio dispone de todo el equipo necesario para desarrollar las pruebas analíticas que ofrece. Cada equipo, que posee un código único de identificación y su respectiva hoja de vida, es sometido a programas de mantenimiento, calibración, verificación y ajuste a fin de garantizar su óptimo funcionamiento.

Para el desarrollo de las pruebas analíticas el laboratorio utiliza los métodos y procedimientos referenciados en el *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 21th Edition*, los cuales son actualizados a través de revisiones periódicas.

Para el control de calidad analítico el laboratorio cuenta con los siguientes mecanismos:

Pruebas de repetibilidad (validación de métodos), análisis de blancos, verificación mediante estándares, elaboración de cartas de control, muestras ciegas, etc.

#### **4.3.3 Recursos Físicos**

Para el desarrollo de las actividades el laboratorio cuenta con áreas dotadas de fluido eléctrico, agua potable, ventilación, iluminación, seguridad y sistema de recolección de residuos industriales, extractor de gases, campana extractora, entre otros. Las instalaciones son adecuadas y presentan condiciones óptimas. Su mantenimiento está a cargo de la subdirección administrativa y financiera de la corporación.

#### **4.3.4 Recursos Organizacionales y Administrativos**

La administración directa del laboratorio es realizada por la CRQ a través de la subdirección de control y seguimiento ambiental que le suministra apoyo técnico y soporte económico y administrativo para implementar, mantener y mejorar la calidad en sus servicios.

#### **4.4 ENFOQUE DE LA PASANTÍA**

Teniendo en cuenta que el propósito de la pasantía estuvo enfocado principalmente en el área de recursos técnicos, se hace necesario presentar una breve descripción de los componentes individuales que conforman dichos recursos.

##### **4.4.1 Recursos Técnicos**

En el laboratorio se realizan acciones que permiten controlar en lo posible aquellos factores que determinan la exactitud y fiabilidad de los ensayos. Tales factores son: personal, instalaciones y condiciones ambientales, métodos analíticos, validación de métodos, equipos, trazabilidad de la medición y muestreo. Por tanto son considerados al desarrollar los métodos y procedimientos, en la capacitación y calificación del personal y en la selección y calibración de los equipos utilizados.

##### **➤ Personal**

El laboratorio asegura la competencia técnica de todo su personal (coordinador, analistas, auxiliares, operarios de campo) mediante la inspección permanente por parte del comité de calidad; para ello dispone de sistemas de supervisión y procedimientos de evaluación o desempeño analítico. Así mismo

las personas que ingresan por primera vez, son entrenadas y sólo realizan análisis hasta que demuestren su competencia técnica.

### ➤ **Instalaciones**

Las instalaciones del laboratorio han sido diseñadas y adecuadas para protegerlo de condiciones externas tales como: calor, polvo y humedad, procurando suficiente espacio para permitir un adecuado ambiente de trabajo y minimizar el riesgo de accidentes y daños.

Las áreas analíticas se encuentran separadas para aquellos análisis que puedan producir contaminación cruzada o afectar otros equipos.

Así mismo el laboratorio dispone de las fuentes de energía necesarias para operar equipos y suministrar una correcta iluminación para realizar los análisis.

Las áreas que componen el laboratorio son:

- Área de recepción de muestras,
- área de lavado,
- área instrumental,
- área de balanzas,
- área de microbiología y,
- Dos áreas de físico-química.

La entrada a las áreas de balanzas, instrumental y microbiología es restringida y solamente ingresa el analista que va a realizar la determinación; para el resto de las áreas sólo ingresan las personas que trabajan directamente en el laboratorio.

## ➤ **Métodos de ensayo y calibración**

Dentro de su alcance el laboratorio usa métodos y procedimientos apropiados para todos los ensayos, incluyendo las etapas de la cadena de custodia: Muestreo, transporte, recepción, almacenamiento y preparación de las matrices de agua que serán ensayadas.

Dispone además de instructivos para el uso y operación de equipos, preparación y análisis de muestras, al alcance del personal que trabaja en el laboratorio. Las desviaciones, si se llegarán a presentar, sólo ocurrirán si han sido documentadas y autorizadas por el cliente.

### Selección de métodos

El laboratorio realiza sus procedimientos con base en las técnicas descritas en el *Standard Methods* para el análisis de aguas y aguas residuales, 21 edición, y dispone de procedimientos analíticos en español, teniendo en cuenta que no todos los analistas dominan otro idioma; estos procedimientos son adoptados de acuerdo con la disponibilidad de recursos (equipos, reactivos, materiales) con que cuenta el laboratorio y, una vez validado el método, se registran y especifican las condiciones aplicables al laboratorio y para las cuales se obtuvieron resultados confiables.

El laboratorio no desarrolla métodos y para realizar sus procedimientos se basa en los documentos relacionados anteriormente.

### Métodos no estandarizados

El laboratorio utiliza únicamente métodos estandarizados.

### Control de las pruebas realizadas

Para el control del desarrollo de las pruebas, el laboratorio dispone de varios mecanismos tales como: control con el registro de uso de equipos, control con

los métodos, control del personal (quien debe ser competente), control de muestras y reactivos, verificación de resultados.

#### ➤ **Validación de métodos**

El laboratorio realiza procedimientos que permiten confirmar y obtener evidencias objetivas de que los métodos de análisis cumplen con los objetivos propuestos. Así mismo registra los resultados obtenidos, el procedimiento usado en la validación y una declaración acerca de que el método se ajusta al uso propuesto.

Las técnicas para determinar el funcionamiento de un método se fundamentan en la evaluación de la incertidumbre de los resultados, los cuales, se basan en el método científico de los principios teóricos del método y en la experiencia práctica.

El rango y exactitud de los valores obtenidos de los métodos validados, así como la evaluación para el uso propuesto, son relevantes para las necesidades de los clientes. En caso contrario se buscan alternativas para así satisfacer dichas necesidades.

Conforme se avanza en el desarrollo del método, se verifica que se siguen cumpliendo las necesidades del cliente y, los resultados de la incertidumbre de los valores, se dan de forma simplificada.

#### ➤ **Control de datos**

En el laboratorio los cálculos respectivos se realizan utilizando calculadoras manuales, hojas de cálculo y, para la información espectrofotométrica, el equipo posee un software que lo hace automáticamente. Con respecto a la transferencia de datos, la información primaria es registrada en los formatos y allí se realiza el cálculo y se evalúa, luego esta información es documentada a

mano en el cuaderno de laboratorio, utilizando esfero de tinta no borrable. La persona que transfiere la información debe firmar el registro y el coordinador del laboratorio firma cuando los datos son ingresados correctamente; así mismo se lleva control cuando al transferir el dato se cometen errores.

### ➤ **Equipo y Material**

El laboratorio de aguas de la Corporación Autónoma Regional del Quindío, cuenta con los equipos y materiales necesarios para llevar acabo las actividades que le competen (toma de muestras, medición de caudales, análisis físicos, químicos y bacteriológicos de muestras de agua, entre otros).

Para garantizar el óptimo funcionamiento de los equipos, el laboratorio posee un manual de mantenimiento de equipos e instalaciones, así como de procedimientos para su manejo y uso seguro.

El laboratorio cuenta con tres programas de mantenimiento, verificación y calibración para el año:

1. Programa de mantenimiento y verificación por equipo,
2. Programa de verificación interna y,
3. Programa de mantenimiento y calibración externa.

Los equipos son identificados y codificados de acuerdo a su ubicación en el laboratorio y de acuerdo con el inventario institucional.

Es importante mencionar que el laboratorio dispone de procedimientos para el lavado del material de vidrio, en el que se describen las consideraciones a tener en cuenta de acuerdo al tipo de análisis que se va a realizar; igualmente se lleva control del lavado mediante la realización de pruebas sencillas para aceptar o rechazar el material.

### ➤ **Trazabilidad de la medición, estándares y materiales de referencia**

Los resultados obtenidos dentro del campo de trabajo del laboratorio se basan en un sistema válido de medición con cantidades aceptadas y conocidas.

El laboratorio cuenta con un programa de calibración de equipos y materiales. Este programa incluye la verificación que es realizada por el laboratorio y la calibración externa, asignada a empresas que prestan este servicio.

Las verificaciones intermedias, se realizan utilizando estándares secundarios con cada set de muestras y cuando se registran cambios en las pendientes, se realizan nuevas curvas de calibración.

Los estándares preparados por el analista (patrones secundarios) contienen todas las consideraciones que los hace trazables, es decir se documentan los componentes químicos, la vigencia y la pureza del reactivo, además las medidas físicas involucradas (masa, volumen, presión, temperatura); así mismo se verifican los contenedores usados y la estabilidad del estándar después de su preparación. A estos patrones se les estima la incertidumbre.

Algunos estándares físicos (materiales y equipos volumétricos) son adquiridos con valores certificados, que son verificados frecuentemente.

Es importante mencionar que el laboratorio no calibra, solamente verifica estados de calibración.

### ➤ **Muestreo**

El laboratorio ejecuta su acción de muestreo sobre aguas de carácter superficial (ríos, quebradas), residual e industrial en diferentes zonas del departamento del Quindío y sus alrededores.

Una buena toma de muestras representa la naturaleza de una fuente, es por ello que en la mayoría de ocasiones el laboratorio se hace cargo de esta actividad.

Cuando se trata de muestras para efectos legales, el laboratorio se encarga de realizar el muestreo.

Cuando el cliente se hace responsable de esta actividad, el laboratorio suministra los materiales y la capacitación necesaria.

La certeza de la información obtenida durante el muestreo, como georeferenciación, condiciones ambientales, preservación, recipientes, entre otras características, es tenida en cuenta para la validez de los resultados.

#### ➤ **Manejo de muestras de ensayo**

Las muestras son manipuladas con todas las precauciones para evitar su alteración, para ello, el laboratorio dispone de condiciones óptimas para la remisión, recepción, preparación y almacenamiento de muestras, designando responsables para cada una de las actividades.

El tiempo de residencia de la muestra depende del análisis, ya que existen tiempos límites para su procesamiento.

El laboratorio dispone del respectivo procedimiento de identificación de muestras, a fin de evitar confusiones cuando estas son procesadas.

#### **Aseguramiento de la calidad de los resultados del ensayo**

Para monitorear la validez de los resultados, se utiliza:

- Con cada lote de análisis, blancos de reactivos

- Calibraciones utilizando estándares
- Recuperación de adiciones conocidas
- Análisis de duplicados
- Cartas de control
- Evaluación de métodos
- Correlación de los resultados con las características de las muestras

➤ **Informe de los resultados**

Los resultados de cada análisis son reportados en formatos preestablecidos de manera precisa, clara, objetiva y de acuerdo a las instrucciones dadas en los métodos analíticos.

Así mismo en el laboratorio se garantiza la calidad de los datos generados a través de los siguientes mecanismos:

- Verificación para que la calibración de los instrumentos sea válida y los resultados de las muestras estén dentro de los rangos aceptables establecidos.
- Los cálculos de los datos y su transcripción son revisados y verificados por el coordinador del laboratorio (doble verificación).
- Existe el compromiso del personal por desarrollar actividades de autoverificación y autocontrol.

Los resultados se reportan con la información suficiente y necesaria para su interpretación, además, de acuerdo al cliente, de forma simplificada.

### ➤ **Formato de los informes**

Los formatos están diseñados de acuerdo al tipo de análisis; existe uno para el reporte de resultados físico-químicos y otro para el reporte de análisis bacteriológicos. **(3)**

## **4.5 ACTIVIDADES DESARROLLADAS EN LA PASANTÍA**

Como se mencionó al inicio de este trabajo, la pasantía estuvo dirigida hacia el cumplimiento de dos objetivos principales. El primero consistió en apoyar la ejecución y mejoramiento de las actividades técnicas desarrolladas por el laboratorio. El segundo se enfocó principalmente en la validación de métodos analíticos para la determinación de Dureza Total y Calcio, como aporte investigativo.

El desarrollo de ambos objetivos será sustentado en este trabajo a través de dos partes, las cuales, estarán conformadas de la siguiente manera:

En la primera parte se hablarán de las actividades comunes desarrolladas en el laboratorio durante el periodo de la pasantía, las cuales incluyen: proceso de muestreo y aforo, análisis físico-químicos y bacteriológicos, estandarización y preparación de reactivos y, control del agua destilada.

La segunda parte está orientada exclusivamente a todo el proceso de validación de los métodos para la cuantificación de los analitos Dureza total y Calcio, y al desarrollo de las respectivas etapas que éste contiene.

## **5. ACTIVIDADES COMUNES DESARROLLADAS EN EL LABORATORIO**

### **5.1 MUESTREO, LECTURA DE PARÁMETROS EN CAMPO Y MEDICIÓN DE CAUDALES**

El laboratorio de aguas de la CRQ para llevar a cabo el proceso de caracterización del recurso hídrico, realiza como etapa preliminar la recolección de las muestras de las cuales dependerán los procedimientos analíticos empleados y los objetivos del estudio. Para lograr que las muestras que ingresan al laboratorio conserven las concentraciones relativas de todos los componentes presentes en el material original y que no se desarrollen cambios significativos en su composición antes del análisis, el personal encargado de la recolección, manejo, protección y transporte de las muestras sigue a cabalidad los procedimientos descritos en el manual de muestreo elaborado por el laboratorio; por lo tanto, la responsabilidad de las condiciones iniciales de la muestra y validez de las mismas recae sobre dichas personas.

Teniendo en cuenta la importancia del proceso de muestreo (que incluye toma de muestras, medición de caudales y lectura de parámetros en campo) y de su papel fundamental como una de las actividades que se realizaron con mayor frecuencia durante el periodo de la pasantía, surge la necesidad de describirlo con un alto grado de profundidad.

### 5.1.1 Muestreo

El objetivo del muestreo es obtener una parte representativa del material bajo estudio (cuerpo de agua, efluentes industriales, agua residual, etc) para la cual se analizan las variables fisicoquímicas y bacteriológicas de interés; el volumen del material captado se transporta hasta el lugar de almacenamiento, para luego ser transferido hasta el laboratorio para el respectivo análisis, momento en el cual el material debe de conservar las características del material original.

#### Tipo de muestras

##### ➤ **Muestra simple o puntual**

Cuando la composición de una fuente es relativamente constante a través de un tiempo prolongado o a lo largo de distancias sustanciales en todas las direcciones, puede decirse que la muestra representa un intervalo de tiempo o un volumen más extenso. En tales circunstancias, un cuerpo de agua puede estar adecuadamente representado por muestras simples, como en el caso de aguas de suministro, aguas superficiales, y pocas veces efluentes residuales.

Cuando se sabe que un cuerpo de agua varía con el tiempo, las muestras simples tomadas a intervalos de tiempo precisados, y analizadas por separado, deben registrar la extensión, frecuencia y duración de las variaciones. Es necesario escoger los intervalos de muestreo de acuerdo con la frecuencia esperada de los cambios, que puede variar desde tiempos tan cortos como 5 minutos hasta 1 hora o más. Las variaciones estacionales en sistemas naturales pueden necesitar muestreo de varios meses. Cuando la composición de la fuente varía más con el espacio que con el tiempo, se requiere tomar las muestras en los sitios apropiados.

Es obligatoria una muestra puntual para el caso de análisis de oxígeno disuelto, temperatura, compuestos orgánicos volátiles tóxicos, organoclorados, sulfuros, cloro residual, otros gases disueltos y análisis bacteriológicos.

### ➤ **Muestras compuestas**

En la mayoría de los casos este término se refiere a una combinación de muestras sencillas o puntuales tomadas en el mismo sitio durante diferentes periodos de tiempo.

Para la recolección de muestras compuestas se deben tomar porciones individuales del cuerpo de agua en estudio medidas en botellas de boca ancha (en algunos casos cada media hora, 15 minutos o incluso cada 5 min) y mezcladas al final del periodo de muestreo. Si las muestras van a ser preservadas, se deben agregar previamente las respectivas sustancias a cada botella de tal manera que todas las porciones de la composición sean preservadas tan pronto como se recolectan.

Es deseable y a menudo esencial, combinar las muestras individuales en volúmenes proporcionales al caudal. Para el análisis de aguas residuales y efluentes, por lo general es suficiente un volumen final de muestra de 2 a 4 L.

### ➤ **Muestras integradas**

Para ciertos propósitos, es mejor analizar mezclas de muestras puntuales tomadas simultáneamente en diferentes puntos o lo más cercano posible. Un ejemplo de la necesidad de muestreo integrado ocurre en ríos o corrientes que varían en composición a lo ancho y profundo del cause. Para evaluar la composición promedio o la carga total, se usa una mezcla de muestras que representan varios puntos de la sección transversal, en proporción a sus flujos relativos. Es importante resaltar que las muestras integradas pueden brindar una información más útil.

La preparación de estas muestras requiere generalmente de equipos diseñados para la toma de submuestras a una profundidad determinada, sin que se contaminen con la columna de agua superior. La toma de muestras integradas es un proceso complicado y especializado que se debe describir adecuadamente en el plan de muestreo.

### **Instructivo para toma de muestras**

#### **➤ Precauciones generales**

Uno de los requerimientos básicos en el proceso de toma de muestras es una manipulación ausente de procesos de deterioro o de contaminación, por tal razón antes de coleccionar la muestra es necesario tener en cuenta las siguientes medidas generales:

- Todos los equipos, instrumentos y herramientas de muestreo deben mantenerse siempre limpios y en buenas condiciones de operación.
- El personal encargado del muestreo debe utilizar el equipo de protección adecuado suministrado por el laboratorio: Guantes, Mascaras, Botas, Vestido plástico etc.
- Las mediciones realizadas en el campo deben realizarse sobre submuestras separadas, las cuales deben ser descartadas después de su uso. Estas mediciones nunca deben hacerse sobre las mismas muestras que van a ser enviadas al laboratorio para su análisis.
- Los recipientes para la toma de muestras deben estar completamente limpios o esterilizados según sea su caso, ciñéndose a las recomendaciones del procedimiento para el lavado de material.

- Los recipientes que hallan sido utilizados en el laboratorio para almacenar reactivos nunca deben ser utilizados para almacenar muestras.
- La parte interna de los recipientes de muestreo y sus tapas no deben entrar en contacto con las manos.
- Los recipientes para el muestreo deben almacenarse en un lugar adecuado y libre de suciedad, polvo o vapores.
- Antes de coleccionar la muestra se debe purgar el recipiente dos o tres veces, a menos que contenga agentes preservativos.
- Dependiendo del tipo de determinación, el recipiente se llena completamente (esto para la mayoría de determinaciones de compuestos orgánicos) ó se deja un espacio para aireación o mezcla (análisis microbiológico). Si los recipientes contienen preservativos no se deben rebosar (excepto cuando el muestreo tiene por objeto el análisis de compuestos orgánicos como DBO<sub>5</sub>), pues esto ocasionaría una pérdida por dilución.
- Para muestras superficiales la toma se hace en forma manual introduciendo el recipiente en posición contracorriente en el punto seleccionado del cuerpo de agua, a una profundidad no mayor de 30 cm y evitando la recolección de objetos sólidos suspendidos extraños.

### ➤ **Caracterización de aguas**

De acuerdo con al objetivo del muestreo, se requiere realizar una secuencia de actividades debidamente planificadas, la cual nos permita lograr buenos resultados. Es importante tener en cuenta que el sitio de muestreo debe cumplir algunos requisitos importantes:

- Posibilidad de realizar la medición de flujo (en caso de realizarse aforo)
- Acceso fácil y seguro

- Buenas condiciones de mezcla

### Aguas superficiales

Un solo sitio de muestreo generalmente no es suficiente para definir la calidad del agua. La selección de los puntos de muestreo, frecuencia y número de muestras dependen básicamente de los objetivos del estudio.

Para evaluar el efecto de la descarga de un desecho industrial, se deben tomar muestras aguas arriba y abajo del vertimiento, donde la mezcla sea homogénea. Cuando los efectos en la calidad de un tributario son de interés, se debe realizar el muestreo aguas arriba y abajo del sitio de unión de las dos fuentes y aproximadamente 60 mts. antes de la desembocadura del tributario o zona de mezcla.

Para el muestreo de un lago o embalse y si el objetivo es conocer su potabilidad, se deben tomar muestras de todos los efluentes de contaminación. Este tipo de muestra debe ser tomada a 20 cm aproximadamente de la superficie del agua y no cerca del fondo, márgenes o superficies, porque la calidad no es uniforme en estos puntos.

Los lagos naturales y artificiales muestran variaciones de composición según la localización horizontal y la profundidad (estratificación), en tal caso se debe analizar las muestras separadas.

### Aguas para consumo humano (red de distribución)

Los puntos de muestreo se deben seleccionar de tal manera que las muestras sean representativas de las diferentes fuentes de abastecimiento y estén distribuidas a lo largo del sistema.

### Aguas residuales industriales (A.R.I)

Antes de realizar un muestreo de aguas residuales industriales se debe tener información general de la industria, como por ejemplo: localización, Jornada de trabajo, información del proceso productivo (materias primas, equipos, productos) e información de servicios públicos (sistema de alcantarillado y sistema de abastecimiento de agua, sistemas de tratamiento). Con esta información se determinan los parámetros a evaluar, sitio de muestreo, frecuencia y tipo de muestra.

A medida que disminuya la variabilidad de la concentración de los contaminantes, la frecuencia de muestreo puede llevar a rangos más amplios, si aumenta la variabilidad de la composición se deben tomar rangos de tiempo más cortos. Deben efectuarse muestreos en las descargas de los procesos hasta completar el ciclo total de producción en la industria.

Cuando hay variabilidad en los procesos, se recomienda tomar muestras a intervalos de tiempo uniformes de 20 minutos, durante 4 horas mínimo de una jornada de trabajo donde se garantice la estabilidad de los procesos.

#### ➤ **Preservación de muestras** (*ver anexo A*)

Los resultados analíticos son más exactos en la medida que el tiempo transcurrido entre la toma de muestras y su análisis sea menor. Los cambios provocados por el incremento de microorganismos se retardan por almacenamiento de la muestra en la oscuridad y a baja temperatura (< 4 °C).

Los métodos de preservación incluyen las siguientes operaciones:

- Control de pH
- Adición de reactivos
- Uso de botellas ámbar y opacas
- Refrigeración

La adición de preservativos químicos solo es aplicable cuando estos no interfieren con los análisis a realizarse, y deben agregarse previamente al recipiente de la muestra de tal manera que todas las porciones se preserven de inmediato. En ocasiones, cuando se realizan diferentes determinaciones sobre una muestra es necesario tomar varias porciones y preservarlas por separado, debido a que el método de preservación puede interferir en otra determinación. Todos los métodos pueden ser inadecuados cuando se aplican a la materia en suspensión.

### ➤ **Equipos y materiales**

- Georeferenciador
- Sonda multiparámetro (Horiba U-10), para mediciones de campo: pH, °T, OD, conductividad y turbidez.
- Balde plástico de 12 litros de capacidad y cronómetro para realizar el aforo volumétrico.
- Molinete o micromolinete (según se requiera) en caso de realizarse muestreo integrado o medición de caudal.
- Cinta métrica para medición de caudales por métodos mecánicos.
- Probetas plásticas de 250, 500 y 1000 mL para medir volumen en caso de realizarse muestreo integrado.
- Neveras portátiles (de icopor o plásticas) con suficiente hielo para preservar las muestras durante el transporte.
- Frasco lavador con agua destilada.
- Pipetas plásticas graduadas de 5 y 10 mL para adición de reactivos.

- Guantes y equipo de protección apropiado.
- Galón de 4 litros plástico o de vidrio según el tipo de muestra a coleccionar.
- Botellas Winkler de 300 mL para Oxígeno Disuelto (OD) y Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).
- Frasco de vidrio para grasas y/o aceites.
- Botellas de vidrio para Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Sulfuros.
- Frasco esterilizado para muestra Bacteriológica.
- Reactivos OD<sub>1</sub> y OD<sub>2</sub> para preservación de las muestras de OD.
- Formato para el registro de toma de muestras y formatos para el registro de aforos volumétricos y mecánicos (*ver anexos B, C y D*).

➤ **Procedimientos para toma de muestras**

El tipo y número de muestras a coleccionar dependerá del objetivo del análisis. Es importante tener en cuenta el tipo de muestra que se coleccionará (puntual, compuesta o integrada). Ya en la recolección que se haga para los diferentes análisis, se debe tener en cuenta si se toma directamente de la fuente o a partir de submuestras coleccionadas de la misma.

Los parámetros mínimos requeridos para cada uno de los usos del recurso hídrico están contemplados en el decreto 1594/1984.

### Toma de muestra para análisis bacteriológico

Se utiliza un recipiente de 100 o de 250 mL, al cual no se le debe retirar el empaque o la tapa hasta el momento de la toma de la muestra, ni se le debe efectuar algún procedimiento adicional. Para la recolección de esta muestra es necesario tener en cuenta el siguiente procedimiento:

- Lavarse bien las manos con agua y jabón.
- En el instante de la recolección, retirar el papel que envuelve el frasco, evitando tocar el interior y la muestra con cualquier parte del cuerpo.
- Para aguas superficiales (ríos, quebradas, lagos y nacimientos), se debe sumergir el frasco permitiendo que se llene de agua hasta poco más de la mitad y dejando así un espacio vacío. (mínimo de muestra 100mL).
- Tapar el frasco rápidamente (todo este procedimiento se debe efectuar dentro del agua).
- Para aguas de grifo, tubería o procedentes de un sistema de bombeo (pozo profundo o aljibe con bomba), se flamea (quema) la boca del grifo con un encendedor de gas por un minuto.
- Se abre la llave y se deja correr el agua libremente durante 4 o 5 min.
- Al momento de tomar la muestra, no se debe respirar sobre ella ni hablar. Para aguas de este tipo se recomienda, a parte del lavado de manos, efectuar lavado previo con alcohol.
- Quitar la tapa, esperar que el frasco se llene de agua hasta poco mas de la mitad dejando un espacio vacío, tapar bien y rápidamente el frasco.
- La muestra debe guardarse en una nevera portátil de icopor o plástica con suficiente hielo.

### Toma de muestra para análisis físico-químico

Este procedimiento hace referencia a muestras puntuales. El recipiente utilizado es un galón de plástico, al cual no se le debe efectuar algún procedimiento adicional. Para la recolección de esta muestra es necesario tener en cuenta el siguiente procedimiento:

- Lavarse bien las manos con agua y jabón.
- Enjuagar el recipiente dos o tres veces con la muestra de agua a recolectar.
- Retirar la tapa del recipiente y llenarlo completamente con la muestra de agua hasta el rebose, para que no queden burbujas de aire.
- Tapar bien y rápidamente el recipiente.
- Si la muestra tardará más de media hora en llegar al laboratorio se debe transportar en nevera portátil (de icopor o plástica) con hielo.
- La muestra debe llegar al laboratorio antes de cumplirse las 24 horas después de su recolección. Si la actividad biológica es evidente (con un alto contenido de materia orgánica), esta debe llegar al laboratorio antes de 6 horas.

### Toma de muestra para grasa y/o aceites

El recipiente es un frasco de vidrio de boca ancha con una capacidad aproximada a 1 litro. A este recipiente no se le debe efectuar algún procedimiento adicional ni se le debe enjuagar previamente. Para la recolección de esta muestra es necesario tener en cuenta el siguiente procedimiento:

- Lavarse bien las manos con agua y jabón.

- Quitar la tapa del recipiente y tomar la muestra, recorriendo la superficie del agua, hasta llenarlo casi por completo.
- Tapar bien y rápidamente el recipiente.
- Si la muestra tardará más de media hora en llegar al laboratorio se debe transportar en nevera portátil (de icopor o plástica) con hielo.
- La muestra debe llegar al laboratorio antes de cumplirse las 24 horas después de su recolección.

**NOTA:** Es recomendable que la muestra para este análisis sea puntual.

**PRECAUCIÓN:** El recipiente lleva en su interior ácido clorhídrico (reactivo importante para la preservación de la muestra). Dicho ácido es corrosivo, por lo tanto debe evitarse su inhalación, ingestión o contacto con cualquier parte del cuerpo; se recomienda utilizar guantes para la recolección de la muestra.

#### *Toma de muestra para Demanda Química de Oxígeno (DQO)*

El recipiente es un frasco de vidrio de boca ancha y con una capacidad aproximada a 500 mL. A este recipiente no se le debe efectuar algún procedimiento adicional ni se le debe enjuagar previamente. Para la recolección de esta muestra es necesario tener en cuenta el siguiente procedimiento:

- Lavarse bien las manos con agua y jabón.
- Quitar la tapa del recipiente y tomar la muestra, recorriendo la superficie del agua, hasta llenarlo casi por completo.

- Tapar bien y rápidamente el recipiente.
- Si la muestra tardará más de media hora en llegar al laboratorio se debe transportar en nevera portátil (de icopor o plástica) con hielo.
- La muestra debe llegar al laboratorio antes de cumplirse las 24 horas después de su recolección

**PRECAUCIÓN:** El recipiente lleva en su interior ácido sulfúrico (reactivo importante para la preservación de la muestra). Dicho ácido es corrosivo, por lo tanto debe evitarse su inhalación, ingestión o contacto con cualquier parte del cuerpo; se recomienda utilizar guantes para la recolección de la muestra.

#### *Toma de muestra para oxígeno disuelto (OD)*

El recipiente es una botella Winkler con una capacidad de 300 mL. El muestreo siempre debe ser puntual. A este recipiente no se le debe efectuar algún procedimiento adicional. Para la recolección de esta muestra es necesario tener en cuenta el siguiente procedimiento:

- Lavarse bien las manos con agua y jabón.
- Quitar la tapa del recipiente, colocar un dedo en la boca de este y llenar, hasta la parte inferior del cuello de la botella, en contracorriente para evitar la formación de burbujas.
- Agregar con cuidado, por las paredes del cuello de la botella y con la pipeta sumergida, 1mL de sulfato manganoso (reactivo llamado OD<sub>1</sub>) y agitar por inversión diez veces. Seguir el mismo procedimiento al agregar 1ml de Alkali – Yoduro – azida (OD<sub>2</sub>).

- Agregar con cuidado por las paredes de la botella y con pipeta, 1 ml de ácido sulfúrico y tapar con cuidado para evitar que queden burbujas. Agitar por inversión diez veces.
- Si la muestra tardará más de media hora en llegar al laboratorio se debe transportar en nevera portátil (de icopor o plástica) con hielo.
- Evitar que la muestra se agite, esta debe llegar al laboratorio antes de 24 horas después de ser recolectada.

**PRECAUCIÓN:** El ácido sulfúrico es corrosivo y los reactivos Alkali – Yoduro – azida y sulfuro manganoso son perjudiciales para la salud; por lo tanto debe evitarse su inhalación, ingestión o contacto con cualquier parte del cuerpo; se recomienda utilizar guantes para la recolección de la muestra y adición de los reactivos.

#### Toma de muestra para Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)

El recipiente es una botella Winkler con capacidad de 300 mL. A este recipiente no se le debe efectuar algún procedimiento adicional. Para la recolección de esta muestra es necesario tener en cuenta el siguiente procedimiento:

- Lavarse bien las manos con agua y jabón.
- Quitar la tapa del recipiente, colocar un dedo en la boca de este y llenar completamente en contracorriente para evitar la formación de burbujas.
- Tapar la botella permitiendo el rebose del agua restante.
- Si la muestra tardará más de media hora en llegar al laboratorio se debe transportar en nevera portátil (de icopor o plástica) con hielo.

- Evitar que la muestra se agite, esta debe llegar al laboratorio antes de 24 horas después de ser recolectada.

### Toma de muestra para sulfuros

El recipiente es una botella de 500 mL a la cual no se le deben efectuar procedimientos adicionales, ni se le debe enjuagar previamente. Para la recolección de esta muestra es necesario tener en cuenta el siguiente procedimiento:

- Lavarse bien las manos con agua y jabón.
- Quitar la tapa del recipiente y llenarlo completamente evitando que se formen burbujas y que se derrame la muestra.
- Agregar con cuidado, por las paredes de la botella y con la pipeta sumergida, 4 gotas de acetato de zinc, agitar por inversión diez veces y agregar gotas de Hidróxido de sodio con una pipeta, agitando constantemente hasta obtener un pH aproximado a 9, para dicho fin se recomienda utilizar papel indicador de pH. Tapar bien y rápidamente el recipiente.
- Agitar por inversión la botella.
- Si la muestra tardará más de media hora en llegar al laboratorio se debe transportar en nevera portátil (de icopor o plástica) con hielo.
- Evitar que la muestra se agite, esta debe llegar al laboratorio antes de 24 horas después de ser recolectada.

**PRECAUCIÓN:** El acetato de zinc y el hidróxido de sodio son perjudiciales para la salud; por lo tanto debe evitarse su inhalación, ingestión o contacto con

cualquier parte del cuerpo. Se recomienda utilizar guantes para la recolección de la muestra y adición de los reactivos.

### ➤ **Transporte y embalaje**

Después de tomar las muestras se colocan los recipientes en posición vertical en una nevera de icopor con suficiente cantidad de hielo intercalado entre cada muestra de tal manera que se alcance una temperatura cercana a los 4 °C. Así mismo, se verifica que los recipientes no se caigan ni se abran ó, que se les desprenda el rotulo. El transporte de las muestras hasta el laboratorio debe cumplir con algunos requisitos tales como:

- Tiempo, debe tenerse en cuenta que la entrega de las muestras al laboratorio no sobrepase las 24 horas.
- El medio de transporte debe garantizar que las muestras no queden expuestas a condiciones inadecuadas que deterioren los empaques o las mismas muestras.

**NOTA:** En caso de enviarse las muestras por correo se debe cumplir con las reglamentaciones de transporte de materiales peligrosos y hacer énfasis en que el contenido es delicado. Si las muestras corresponden a un proceso jurídico en particular o requieren confidencialidad, se seguirá la metodología descrita en el procedimiento de control y vigilancia utilizado por el laboratorio.

### **5.1.2 Lectura de parámetros en campo**

En los puntos de observación o estaciones de muestreo en los que se deban medir los parámetros físico-químicos in situ, se emplea la sonda multiparámetro Horiba U-10, la cual mide temperatura, pH, OD, conductividad y turbidez.

La sonda se debe calibrar manualmente una vez por semana, con soluciones patrón de cada analito suministradas por el laboratorio. Para mediciones en campo se debe verificar su estado y realizar la calibración automática antes de medir los parámetros establecidos.

En lo posible se debe sumergir la sonda directamente en el cuerpo de agua (río, laguna pozo, etc) hasta la mitad de la sección transversal, a una profundidad aproximada de 30 cm y en una zona de poca turbulencia. Posteriormente se procede a la lectura. Si esto no es posible, ya sea por la alta turbulencia o por la corta longitud del cable, se colecta una muestra representativa en un vaso de precipitado de 1 L evitando la agitación y dejando rebosar el vaso, inmediatamente se procede a la medición, descartando luego la muestra.

La información obtenida se transcribe al formato de captura de datos en campo (*ver anexo B*), en el cual debe quedar constancia de si la medición fue hecha directamente en el cuerpo de agua o en una porción tomada en el vaso de precipitado.

### **5.1.3 Aforo de caudales y efluentes**

Se denomina aforo al proceso mediante el cual se determina el volumen de agua que circula por una sección en la unidad de tiempo. El caudal normalmente se expresa en  $m^3/s$ , y en el caso de aforos en zona de ladera se utilizan con frecuencia unidades como L/s o L/min, según la magnitud del gasto.

El lugar donde se practica el aforo se denomina estación de aforos y con ella se puede conocer el régimen de corriente.

Una vez determinado el tipo de descarga y la ubicación del sitio donde se va a realizar la caracterización, se diseña el plan de aforo y muestreo. En la determinación de caudales debe adoptarse la forma más práctica de aforar dependiendo del tipo de descarga que se tenga; si se hace necesario adecuar

el sitio de muestreo, se deben dar las instrucciones necesarias para ello. Los factores que se deben tener en cuenta en el momento de seleccionar un sistema de medición son:

- Tipo de conducto y accesibilidad.
- Intervalo de medida a cubrir. Con la mejor precisión posible determinar los caudales máximos y mínimos previstos teóricamente.
- Debido a que los vertimientos de aguas residuales se hacen por gravedad, el método seleccionado deberá producir la mínima pérdida posible.
- Máxima sencillez en el manejo y lectura.
- Características del agua residual a medir y su influencia en el equipo (corrosión, abrasión, taponamiento, etc).
- Equipo de protección adecuado en aquellos casos en donde puedan desprenderse gases, vapores o químicos peligrosos para los operarios.

### **Métodos de aforo**

La magnitud del caudal (Q) depende de dos factores: el área de la sección transversal de la corriente (A), y la velocidad promedio del agua (V):

$$Q = A \times V \quad \text{ecuación de continuidad}$$

Donde:

Q = Caudal en m<sup>3</sup>/seg

A = Área de la sección transversal en m<sup>2</sup>

V = Velocidad promedio del agua en m/seg

Todos los métodos de aforo se basan generalmente en la ecuación de continuidad. La selección del método está en función de las necesidades técnicas y de la naturaleza de la corriente que se desea medir; cada método tiene sus alcances y limitaciones.

### ➤ **Método Volumétrico**

La medición del caudal se realiza en forma manual utilizando un cronómetro y un recipiente aforado. El procedimiento a seguir es tomar un volumen de muestra cualquiera y medir el tiempo transcurrido desde que se introduce la descarga en el recipiente hasta que se retira de ella; la relación de estos dos valores permite conocer el caudal en ese instante de tiempo. Se debe tener un especial cuidado en la toma de la muestra y la medición del tiempo, ya que es un proceso simultáneo donde el tiempo empieza a tomarse en el preciso instante que el recipiente se introduce a la descarga y se detiene el momento en que se retira de ella.

Siendo  $Q$  = caudal L/seg,  $V$  =volumen en L y  $t$  = tiempo en s, el caudal se calcula así:

$$Q = V / t$$

Este método tiene la ventaja de ser el más sencillo y confiable, siempre y cuando el lugar donde se realice el aforo garantice que el recipiente reciba toda la descarga.

El método volumétrico es muy utilizado en la recolección de muestras compuestas ya que con él se determinan volúmenes de submuestras obtenidas a diferentes tiempos, los cuales integrarán la muestra final. Para llevar a cabo un muestreo compuesto por el método de aforo volumétrico, se debe realizar el siguiente procedimiento, el cual será controlado en el formato de aforo volumétrico (*ver anexo C*):

- Determinar la frecuencia y duración del muestreo. Factor que depende en gran parte de las características del desecho, del caudal y de la jornada de trabajo de operación (en caso de realizarse sobre fuentes de aguas residuales, domésticas o industriales).
- Se debe contar con un número adecuado de galones plásticos en los que se recolectarán las muestras parciales a cada intervalo de tiempo.
- Determinar el caudal (L/ seg) de cada intervalo de tiempo con la formula :

$$Q = V / t$$

- Determinar el caudal total al final del periodo de muestreo, sumando los caudales parciales.
- Hallar el % de cada uno de los caudales (Q) parciales, tomando como base el caudal total (Qt ) = 100 %
- Hallar el volumen que se debe tomar de cada una de las muestras parciales, para integrar la muestra final que corresponderá al volumen del galón (4 L ) ejemplo :

Volumen Total Galón	% Volumen Total del Galón
4 L	100 %
Volumen a integrar	%Volumen Caudal parcial
X	Q %

- Tomar de la muestra integrada las diferentes porciones para los recipientes que contendrán las submuestras preservadas o de análisis específicos. Es importante precisar al inicio del muestreo, el volumen total de muestra integrada que se deberá coleccionar, tomando en cuenta los volúmenes que se deberá extraer de ella para las diferentes submuestras.

### ➤ **Método mecánico**

Se realiza por medio de un equipo de medición llamado molinete o correntómetro, el cual consta de una hélice, un eje, una parte móvil (hélice o capas) que giran con la corriente y un contador de revoluciones. El número de vueltas por unidad de tiempo y la rapidez con la que pasa el líquido, se relacionan directamente por medio de una expresión o fórmula suministrada por el fabricante, la cual debe ser chequeada periódicamente. El equipo requiere de buen manejo y mantenimiento para evitar que se descalibre.

Este método de aforo debe ser realizado por personal capacitado e idóneo debido a la complejidad del mismo.

A Continuación se describirá el procedimiento para realizar el aforo con micromolinete y molinete y el registro de resultados en el formato de aforo (*ver anexo D*):

- Seleccionar el tipo de molinete a utilizar: Micromolinete para fuentes pequeñas o molinete para fuentes grandes.
- Determinar la longitud del ancho de la fuente o perímetro húmedo, dividir este valor entre 10 y 15 secciones, registrar en la casilla Abscisa M. del formato (*ver anexo D*) dichos valores.
- Medir la profundidad de la vertical. De acuerdo a este valor se establecerá la cantidad de puntos donde se efectuará la medición de las revoluciones teniendo en cuenta los siguientes parámetros:

#### Para Molinete

a. Cuando la profundidad es menor de 15 cm se toma un solo punto para medir las revoluciones. Este punto se determina multiplicando la profundidad por 0.2

b. Cuando la profundidad se encuentra entre 15 y 50 cm se toman dos puntos para medir las revoluciones. Estos puntos se determinan multiplicando la profundidad por 0.2 y 0.6

c. Cuando la profundidad es mayor de 50 cm se toman tres puntos para medir las revoluciones. Estos puntos se determinan multiplicando la profundidad por 0.2, 0.6 y 0.8.

#### Para Micromolinete

a. Cuando la profundidad es menor de 10 cm se toma un solo punto para medir las revoluciones. Este punto se calcula multiplicando la profundidad por 0.2

b. Cuando la profundidad es mayor de 10 cm se toman dos puntos para medir las revoluciones. Estos puntos se calculan multiplicando la profundidad por 0.2 y 0.6

**NOTA:** Es importante tener en cuenta que al inicio del perímetro húmedo o punto cero (la orilla, en el caso de ríos, quebradas, lagos y nacimientos), solo tomamos la profundidad y no se hace medición de revoluciones. Lo mismo debe hacerse al final del perímetro (la otra orilla).

- Todos los valores resultantes del cálculo de la profundidad se consignan en la casilla Prof. M. del formato (*ver anexo D*).
- Las revoluciones obtenidas en cada punto de la vertical se deben registrar en la casilla Revolución No. del formato (*ver anexo D*).
- El valor de cada una de las revoluciones obtenidas se divide por 50 seg., que es el tiempo base para aforar, obteniéndose así el número de revoluciones por segundo, valores que se consignan en la casilla NR/sg. del formato (*ver anexo D*).

- Para obtener la velocidad (m/sg) en cierto punto se aplica la formula correspondiente a cada modelo de molinete o micromolinete (según sea el caso) y el número de rotor utilizado para hacer el aforo. Estos valores se consignan en la casilla respectiva del formato de aforo (*ver anexo D*).
- Para Molinetes, cuando las profundidades medidas son menores a 15 cm se multiplica por 0.850 cada uno de los valores de la velocidad media en la vertical. Cuando las profundidades medidas son mayores a 15 cm se suman los valores correspondientes a la velocidad en el punto y el resultado se divide por la cantidad de valores que se hallan sumado. Cuando se trabaja con micromolinete se realizan estos mismos cálculos, teniendo en cuenta que la profundidad base para el análisis es de 10 cm. Estos valores se consignarán en la columna Velocidad (m/sg) media en la vertical del formato de aforo (*ver anexo D*).
- Para hallar la velocidad media en la sección, para el primer y último valor de la tabla, estos se deben multiplicar por  $\frac{3}{4}$  y, para los valores restantes, dicha velocidad se obtiene sumando de a dos lecturas y dividiendo por 2. De esta manera se obtiene la velocidad media en la sección para cada vertical. Los resultados serán consignados en las casillas correspondientes en el formato de muestreo (*ver anexo D*).
- Es importante especificar el ancho de cada sección sobre la que se ha realizado la medida, este valor se consigna en la casilla Ancho en M. en el formato de aforo (*ver anexo D*).
- Hallar la profundidad media sumando las profundidades parciales en forma respectiva, tomando de a dos valores y dividiendo este resultado por dos. Estos valores se ubican en la casilla Profundidad media en M. en el formato de aforo (*ver anexo D*).
- Determinar el área de la sección multiplicando el valor del ancho (en metros) por la profundidad (en metros), este valor se consigna en la casilla Área m<sup>2</sup> del formato de aforo (*ver anexo D*).

- Conociendo el valor del área (en  $m^2$ ), proseguimos a multiplicarla por la velocidad media en la sección, para obtener así la descarga parcial en  $m^3/seg$ .
- Para obtener la descarga total en  $m^3/seg$ , se suman todos los valores de las descargas parciales.

El método de aforo mecánico es también muy utilizado en la recolección de muestras integradas ya que con él se determinan volúmenes de submuestras obtenidas a diferentes tiempos las cuales integran la muestra final. **(4)**

## **5.2 ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS Y BACTERIOLÓGICOS**

Dentro del amplio grupo de análisis físico-químicos desarrollados en el laboratorio de aguas de la CRQ, podemos encontrar métodos de análisis gravimétricos, volumétricos, espectrométricos y electroanalíticos.

### **5.2.1 Métodos de análisis**

#### **Método de análisis gravimétrico**

Un análisis gravimétrico implica la determinación del peso de una sustancia producido a partir de un peso dado de muestra. De este modo, las operaciones comunes del análisis gravimétrico incluyen pesada, filtración y secado o calcinación de la sustancia aislada.

#### **Método de análisis volumétrico**

En el análisis volumétrico se determina la concentración de una sustancia contenida en una cantidad conocida de muestra, midiendo el volumen que se

requiere de una solución de concentración conocida, para que reaccione con dicha sustancia. Esta operación, que se conoce como titulación, exige el conocimiento de la reacción química involucrada. **(5)**

### **Método de análisis espectrométrico**

Los métodos espectrométricos son métodos instrumentales empleados en química analítica basados en la interacción de la radiación electromagnética, u otras partículas, con un analito para identificarlo o determinar su concentración.

Estos métodos emplean técnicas que se dividen en *técnicas espectroscópicas* y en *técnicas no espectroscópicas*. Las técnicas espectroscópicas son aquellas en las el analito sufre procesos de absorción, emisión o luminiscencia. Las técnicas no espectroscópicas aprovechan diferentes propiedades de la radiación electromagnética, como el índice de refracción o la dispersión.

### **Método de análisis electroanalítico**

Los métodos electroanalíticos son métodos instrumentales de análisis que emplean las propiedades electroquímicas de una disolución para determinar la concentración de un analito.

Las técnicas electroanalíticas presentan, en general, una buena selectividad y sensibilidad, así como un coste menor que otros tipos de técnicas. **(6)**

## **5.2.2 Análisis realizados en el laboratorio**

En la siguiente tabla se indican los diferentes grupos de análisis físicos, químicos y bacteriológicos desarrollados en el laboratorio de aguas de la CRQ. También se señalan los métodos a los que éstos pertenecen, el método de análisis y su ubicación exacta en el *Standard Methods, Ed. 21*.

**TABLA 1. ANÁLISIS DESARROLLADOS EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA CRQ**

<b>ANÁLISIS Y PARÁMETROS</b>	<b>MÉTODO</b>	<b>MÉTODO DE ANÁLISIS</b>	<b>UBICACIÓN EN EL STANDARD METHODS, ED. 21</b>
<b>Físicos</b>			
pH	Electrométrico	Electroanalítico	-----
Temperatura	Termómetro	-----	<i>Sección 2550 B. Pag. 2-61</i>
Conductividad	Electrométrico	Electroanalítico	<i>Sección 2510 B. Pag. 2-47</i>
Color	Comparación visual	-----	<i>Sección 2120 B. Pag. 2-2</i>
Turbiedad	Nefelométrico	Espectrométrico	<i>Sección 2130 B. Pag. 2-9</i>
Sólidos Totales	Evaporación a 103-105 °C	Gravimétrico	<i>Sección 2540 B. Pag. 2-56</i>
Sólidos Disueltos Totales	Evaporación a 180 °C	Gravimétrico	<i>Sección 2540 C. Pag. 2-57</i>
Sólidos Suspendidos Totales	Evaporación a 103-105 °C	Gravimétrico	<i>Sección 2540 D. Pag. 2-58</i>
Sólidos fijos y volátiles	Incineración a 550 °C	Gravimétrico	<i>Sección 2540 E. Pag. 2-59</i>
Sólidos Sedimentables	Cono imhoff	Gravimétrico	<i>Sección 2540 F. Pag. 2-59</i>
<b>Químicos</b>			
Acidez Total	Titulométrico	Volumétrico	<i>Sección 2310 B. Pag. 2-24</i>
Alcalinidad Total	Titulométrico	Volumétrico	<i>Sección 2320 B. Pag. 2-27</i>
Calcio	Titulométrico EDTA	Volumétrico	<i>Sección 3500-Ca B. Pag. 3-65</i>
Cloruros	Argentométrico	Volumétrico	<i>Sección 4500-Cl B. Pag. 4-70</i>
D.B.O (Demanda Bioquímica de Oxígeno)	Incubación 5 días	Electroanalítico	<i>Sección 5210 B. Pag. 5-2</i>
D.Q.O (Demanda Química de Oxígeno)	Reflujo abierto	Volumétrico	<i>Sección 5220 B. Pag. 5-15</i>
Dureza Total	Titulométrico EDTA	Volumétrico	<i>Sección 2340 C. Pag. 2-37</i>
Fósforo Total	Cloruro estañoso	Espectrométrico	<i>Sección 4500-P D. Pag. 4-152</i>
Grasas y Aceites	Extracción Soxhlet	Gravimétrico	<i>Sección 5520 D. Pag. 5-40</i>
Hierro Total	Fenantrolina	Volumétrico	<i>Sección 3500-Fe B. Pag. 3-77</i>

Nitratos	Reducción con Cadmio	Espectrométrico	<i>Sección 4500-NO<sub>3</sub> E. Pag. 4-123</i>
Nitritos	Colorimétrico	Espectrométrico	<i>Sección 4500-NO<sub>2</sub> B. Pag. 4-118</i>
Nitrógeno Amoniacal	Método de Nessler	Volumétrico	-----
Nitrógeno Orgánico	Macro Kjeldahl	Volumétrico	<i>Sección 4500-N<sub>org</sub> B. Pag. 4-131</i>
O.D. (Oxígeno Disuelto)	Yodométrico Modificación de azida	Volumétrico	<i>Sección 4500-O C. Pag. 4-138</i>
Sulfatos	Turbidimétrico	Espectrométrico	<i>Sección 4500-SO<sub>4</sub> E. Pag. 4-188</i>
Sulfuros	Yodométrico	Volumétrico	<i>Sección 4500-S F. Pag. 4-176</i>
<b>Bacteriológicos</b>			
Coliformes Totales y Fecales	Tubos múltiples	-----	<i>Sección 9221 Pag. 9-48</i>
Coliformes Totales y Fecales	Filtración por membrana	-----	<i>Sección 9222 Pag. 9-59</i>

**(3) y (7)**

### 5.3 PREPARACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN DE REACTIVOS

En el laboratorio de aguas de la CRQ, como en todos los laboratorios donde se realizan análisis químicos, la preparación y estandarización de reactivos juegan un papel importante, como parte de las actividades que influyen considerablemente a la hora de generar resultados confiables. Es por ello que cada vez que se ejecuta alguna de estas actividades, esta acción debe ser controlada a través de un cuaderno diseñado especialmente para tal fin. Estos cuadernos están ubicados en el lugar adecuado y a disposición permanente del personal que las requiera.

#### 5.3.1 Preparación de reactivos

Durante todo el período de la pasantía se preparó un gran número de reactivos correspondientes a los diferentes análisis realizados en el laboratorio. Después

de preparar cada reactivo, ésta actividad se controló en el cuaderno de preparación y control de reactivos.

En este cuaderno se registró cada reactivo y cada patrón preparado, consignando en cada columna la información correspondiente, el mismo día de su preparación.

Para cada solución preparada se utilizó una fila y en cada columna se anotó la siguiente información:

No.1 FECHA: es la fecha de preparación, día/mes/año

No.2 CÓDIGO: consiste en seis (6) caracteres alfanuméricos. El primero es una letra "R" si es un reactivo o "P" si es un patrón. El segundo es un número del 0 al 9 que indica a que técnica pertenece (0=preanalítica, 1=electrométrica, 2=espectrofotométrica, 3=cromatográfica, 4=voltamétrica, 5=volumétrica, 6=combustión por oxígeno, 7=digestión y extracción de muestras, 8=pruebas de campo, 9=otros). El tercer carácter es una letra que hace referencia al nivel de concentración del patrón, "S" para solución stock o concentrada, "I" para intermedia, "T" para solución de trabajo, y "M" para mezcla de diferentes analitos. Para reactivos se utiliza una letra "R". El cuarto, quinto y sexto carácter se utilizan para escribir el consecutivo general. Cuando se llegue al 999 se regresa al 001. Cuando resulten soluciones con el mismo consecutivo, se distinguen por su fecha de preparación.

No.3 NOMBRE: se escribe el nombre que identifique en forma clara y técnica la solución, evitando ambigüedades o nombres poco usuales.

No.4 USO/MÉTODO: se indica el objetivo específico para el cual se prepara la solución, el método en que se usará o a donde se enviará.

No.5 ORIGEN: se refiere a la marca del reactivo puro, su porcentaje de pureza, el número del lote (si es posible), o a la solución concentrada o intermedia de la cual se parte; en este último caso se cita el código de la solución origen.

No.6 CONCENTRACIÓN: es el valor de la concentración por preparación y debe incluir las unidades.

No.7 VOL: es el volumen total de la solución preparada.

No.8 SOLVENTE: indica en que solvente se hizo la preparación.

No.9 VENC: se escribe la fecha en que termina la vida útil, o en su defecto la fecha aproximada.

No.10 PREPARÓ: el nombre, las iniciales o la firma que identifique a la persona que preparó la solución.

No.11 AGOTADO: se escribe la fecha en que se agotó la solución, lo cual indica que debe prepararse nuevamente. En caso de que se alcance la fecha de vencimiento o se observe alguna señal de alteración de la solución, se marca con una letra X para indicar que esta solución no se debe utilizar. **(8)**

### **5.3.2 Estandarización de soluciones patrón**

De acuerdo a los análisis que se realizan en el laboratorio de aguas de la CRQ, se ha seleccionado un grupo de soluciones patrón las cuales son reestandarizadas continuamente con el fin conocer la estabilidad en su concentración. Dicha concentración es utilizada para realizar los cálculos de los respectivos análisis.

El grupo de patrones estandarizados semanalmente durante el proceso de la pasantía estaba compuesto por:

- Solución patrón de DQO: Sulfato Ferroso de Amonio (FAS)
- Solución patrón de OD: tiosulfato de sodio
- Solución patrón de cloruros: nitrato de plata
- Solución patrón de alcalinidad: ácido sulfúrico

- Solución patrón de dureza total y calcio: Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA)

En el laboratorio de aguas de la CRQ, la estandarización de reactivos es considerada como una actividad prioritaria, la cual le es encargada a cada analista por periodos de tiempo. Es por ello, que para facilitar dicha actividad, se vio la necesidad de crear un manual de procedimientos de estandarización (*ver anexo E*), en el cual se incluyen los requeridos para la normalización de los patrones mencionados anteriormente y otros que serán implementados próximamente en el laboratorio.

#### **5.4 CONTROL DEL AGUA DESTILADA**

En todo laboratorio el control analítico del agua destilada es uno de los procedimientos más elementales teniendo en cuenta que es el reactivo más importante en todos los procesos; por lo tanto, su calidad debe ser tan estricta como cualquier elemento que se emplee para el análisis. Según CAP (Colegio Americano de Patólogos) el laboratorio debe utilizar agua grado reactivo tipo I con las siguientes características:

Conductividad específica	0.1 mmho/cm
Resistencia específica mínima	10 megahms
Silicatos máximo	0.01 mg/l
Metales pesados	0.01 mg/l
Reducción de KMnO <sub>4</sub> mínimo en	60 minutos
Sodio máximo	0.1 mg/l
Amoniaco máximo	0.1 mg/l
pH	6-7
CO <sub>2</sub> mínimo	3 mg/l
Recuento de colonias	Preferiblemente exenta

El agua grado reactivo debe mantenerse en recipientes preferiblemente limpios de vidrio pirex o de plástico, no debe almacenarse más de una semana y mantenerse tapada y protegida de la atmósfera.

#### 5.4.1 Definiciones

Agua Grado reactivo: cubre varios rangos

**Agua Tipo I:** Es típicamente preparada por destilación, desionización u ósmosis reversa; la resistividad del agua tipo I debe ser > 10 megohm-cm a 25 °C, la medida de resistividad, no debe detectar contaminantes orgánicos o inorgánicos. No puede ser almacenada sin degradación significativa por tanto debe ser utilizada tan pronto como se prepare.

**Agua Tipo II:** Típicamente es producida por destilación o desionización. La resistividad debe ser > 1 megohm-cm a 25 °C. Puede ser almacenada pero en periodos de tiempo cortos y en recipientes que la protejan adecuadamente.

**Agua Tipo III:** Debe tener una resistividad mínima de 0.1 megohm-cm a 25 °C. Debe ser almacenada en materiales que la protejan de la contaminación.

**TABLA 2. ESPECIFICACIONES DEL AGUA GRADO REACTIVO**

Parámetro de Calidad	Tipo I	Tipo II	Tipo III
Bacterias CFU/ml	<10	<1000	NS
PH	Ns	NS	5-8
Resistividad megohm-cm a 25 °C	>10	>1	0.1
Conductividad mmho/cm a 25 °C	<0.1	1	10
SiO <sub>2</sub> mg/l	<0.05	<0.1	<1
Material particulado	Filtro 0.22 micras	NS	NS
Contaminantes orgánicos	Carbón activado	NS	NS

### 5.4.2 Procedimiento

Para mantener el control permanente del agua destilada, se midieron semanalmente (durante la pasantía), antes de iniciar las actividades rutinarias del laboratorio, los siguientes parámetros:

- Conductividad
- pH
- Tiempo de reducción del  $\text{KMnO}_4$ , de la siguiente forma:

A 500 ml de agua destilada a examinar se agregaron 0.2 ml de la solución de  $\text{KMnO}_4$  0.01 N, se mezcló y se dejó en reposo por una hora. El agua grado reactivo no debe cambiar de color. **(9)**

Los resultados obtenidos eran reportados en el formato correspondiente para el control del agua destilada (*ver anexo F*).

## 6. VALIDACIÓN DE DUREZA TOTAL Y CALCIO

Validar un método de análisis consiste en verificar y documentar su validez, esto es, su adecuación a unos determinados requisitos previamente establecidos. Se debe resaltar el hecho que se valida con respecto a un uso específico determinado de antemano. Esta noción amplia de lo que implica la validación equivale al concepto de adecuación a la finalidad o propósito perseguido. La validación sería pues el proceso de verificar que un método es adecuado para su finalidad, es decir, adecuado para resolver un problema analítico particular. **(10)**

Los laboratorios deben validar los métodos no estandarizados, los métodos diseñados o desarrollados internamente, los métodos estandarizados usados por fuera del alcance propuesto y las aplicaciones o modificaciones de métodos estandarizados para confirmar que estos se ajustaron al uso propuesto. La validación debe ser tan exhaustiva como sea necesario para responder a las necesidades de la aplicación en cuestión. El laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento empleado para la validación y una declaración indicando la afinidad del método para el uso propuesto. **(11)**

La estandarización de un método analítico es un proceso riguroso que dependiendo de la técnica analítica a la que pertenezca el método, la matriz, el analito, la cantidad de parámetros de estandarización, y de la logística empleada para su desarrollo, puede requerir de un tiempo mas o menos considerable. **(12)**

Para realizar las validaciones de Dureza total y Calcio se siguió el procedimiento descrito en el protocolo de estandarización (validación) del

laboratorio de aguas de la CRQ (*ver anexo G*). Este protocolo está compuesto por dos etapas fundamentales:

- Etapa preliminar a la validación y,
- Procedimiento de estandarización

## **6.1 ETAPA PRELIMINAR A LA VALIDACIÓN**

La etapa preliminar es parte integrante y pre-requisito de la estandarización; consiste en una serie de pasos que permiten obtener información relevante y orientar el proceso de la estandarización propiamente dicha. Estos pasos son:

- Documentación y montaje de la metodología
- Mediciones iniciales (prevalidación)

### **6.1.1 Documentación y montaje de la metodología**

#### *a. Selección del método*

Se seleccionó el método (titulométrico de EDTA) para cada analito (DT y Ca) y por cada matriz, teniendo en cuenta los criterios de selección que corresponden a cada caso: disponibilidad de equipos y materiales, disponibilidad de reactivos, intervalo de aplicación e interferencias.

#### *b. Archivo físico*

Para toda la documentación generada en el proceso se crearon archivos físicos o carpetas, las cuales se radicaron en el archivo técnico y se encuentran disponibles para consulta permanente.

*c. Protocolo del método*

En base al *Standard Methods Ed. 21*, se evaluaron los protocolos existentes para los métodos a validar y se ajustaron a las condiciones del laboratorio de la CRQ. Una copia de dichos protocolos fue consultada permanentemente durante el proceso.

*d. Fundamento del método*

Se conoció el fundamento físico-químico del método y de la técnica (complejométrica) a la cual pertenece. Así mismo se identificaron las reacciones básicas involucradas en cada caso (determinación de DT y determinación de Ca).

*e. Funcionamiento de los equipos de medición*

Aunque los equipos de medición utilizados en el proceso no son de alta complejidad, sí se estudiaron sus hojas de vida y diagramas de flujo del funcionamiento, incluidos los pasos que se deben seguir desde el encendido hasta el apagado del equipo; además se realizó una verificación interna para garantizar su adecuado funcionamiento.

*f. Inventario de reactivos*

Se realizó el inventario de los reactivos necesarios para todo el proceso de estandarización (identificación, precauciones, calidad, cantidad, grado de pureza, conservación del reactivo puro y en solución).

*g. Inventario de materiales*

De igual manera se hizo un inventario de vidriera y otros materiales necesarios, señalando en cada caso las cantidades necesarias para cada día y los requerimientos para su limpieza. Esto último se hizo atendiendo a los procedimientos descritos en el manual de lavado de material elaborado por el

laboratorio de aguas de la CRQ. También fue necesario calibrar el material a utilizar con el fin de disminuir la incertidumbre asociada a la medición.

#### *h. Limpieza de material*

Se siguieron los procedimientos específicos sobre descontaminación, limpieza de material y disposición de los desechos, descritos en el manual de limpieza del laboratorio.

#### *i. Captura de datos*

Los formatos para la captura de información existentes en el laboratorio, fueron adaptados a los requerimientos específicos de las metodologías a validar. En dichos formatos se recolectó toda la información y datos generados en la validación.

#### *j. Condiciones y parámetros instrumentales*

Se verificó y se optimizó el funcionamiento de los equipos y materiales necesarios en todo el proceso.

#### *k. Definición del intervalo de aplicación del método*

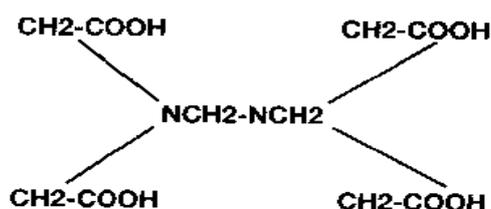
Teniendo como criterios la información teórica obtenida (de los protocolos del laboratorio, el *Standard Methods*, la internet, entre otros), el interés específico (ambiental) y los ensayos preliminares en el laboratorio (pruebas de rutina, prevalidaciones), se definió el intervalo de aplicación del método el cual comprende, desde la mínima cantidad detectable (LDI) hasta la concentración que se podría leer con la máxima dilución.

## I. Reactivos, estándares y muestras

Se diseñó un plan y un procedimiento detallado para la preparación y análisis de reactivos, estándares, muestras y muestras adicionadas de acuerdo con el tiempo de vida útil de cada uno y la estabilidad del analito.

### ➤ FUNDAMENTO GENERAL: TÉCNICA COMPLEJOMÉTRICA

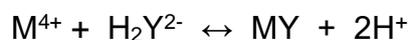
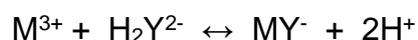
Las reacciones de formación de complejos pueden utilizarse, como las reacciones ácido-base o las reacciones de oxidación-reducción, en análisis volumétrico. Las valoraciones complejométricas son empleadas para el análisis de casi todos los iones metálicos. Algunas aminas terciarias conteniendo grupos de ácido carboxílico forman complejos notablemente estables con una variedad de iones metálicos. El ácido etilendiaminotetraacético (abreviado AEDT, EDTA en inglés) es el más ampliamente utilizado de esta clase de compuestos, y su estructura es:



El EDTA es un ácido débil para el cual  $pK_1=2.0$ ;  $pK_2=2.67$ ;  $pK_3=6.16$  y  $pK_4=10.26$ . Estos valores indican que dos de los protones se pierden más fácilmente que los otros dos restantes. Frecuentemente se emplean las abreviaturas  $YH_4$ ,  $YH_3^-$ ,  $YH_2^{2-}$ , para referirse al EDTA y sus iones. Debido a su limitada solubilidad en agua no suele utilizarse el ácido libre,  $YH_4$ , para la preparación de disoluciones patrón. Del mismo modo, la sal tetrasódica,  $Na_4Y$ , no es muy satisfactoria debido a su extensa hidrólisis en la disolución y a la

elevada alcalinidad resultante. El más útil es la sal disódica  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , que se obtiene como dihidrato de alta pureza.

Las valoraciones complexométricas con el EDTA se han aplicado a la determinación de la mayoría de los cationes metálicos, con excepción de los metales alcalinos. En general, con los iones metálicos se forman los complejos 1:1:



Obviamente, la extensión en la cual se forman estos complejos está marcadamente afectada por el pH. Normalmente, el control del pH y/o la adición de compuestos enmascarantes a la disolución permiten controlar las interferencias y aumentar la selectividad en las valoraciones realizadas empleando este reactivo. Sin embargo, las constantes de formación de los complejos de EDTA con calcio y magnesio están demasiado próximas entre sí como para que sea posible valorar independientemente cada uno de ellos en una mezcla, incluso por ajuste del pH.

El punto de equivalencia en una valoración de formación de complejos es acompañado con frecuencia por un cambio algo marcado en el pH que puede ser señalado con un indicador ácido-base. **(13)**

#### ➤ DUREZA TOTAL Y CALCIO

##### Definiciones

**Dureza total:** Originalmente la dureza del agua se entendió como una medida de su capacidad para precipitar el jabón. Éste es precipitado principalmente por los iones calcio y magnesio presentes. Otros cationes polivalentes también lo pueden precipitar, pero ellos a menudo están en formas complejas,

frecuentemente con constituyentes orgánicos, y su papel en la dureza del agua es mínimo y difícil de definir.

De acuerdo con los criterios actuales, la dureza total se define como la suma de las concentraciones de calcio y magnesio, ambos expresados como carbonato de calcio, en miligramos por litro. **(7)**

Estos minerales tienen su origen en las formaciones rocosas calcáreas, y pueden ser encontrados, en mayor o menor grado, en la mayoría de las aguas naturales.

Existen dos tipos de dureza, la dureza temporal la cual está determinada por el contenido de carbonatos y bicarbonatos de calcio y magnesio; y la dureza permanente, atribuida principalmente a los sulfatos, cloruros y nitratos de estos dos metales. **(14)**

La dureza temporal, conocida también como dureza de carbonatos, puede ser eliminada por ebullición del agua y su posterior filtración. Por otra parte, la dureza permanente o dureza de no carbonatos requiere de algunos procesos químicos para ser eliminada del agua. Entre estos se pueden mencionar el ablandamiento con cal, cal-soda e intercambiadores iónicos como zeolitas y ciertas resinas. **(15) y (16)**

En relación con la salud, la dureza en el agua no suele ser un problema ni para el consumo humano ni para el de muchas otras especies. Sin embargo, tiene efectos adversos para muchos fines industriales, como por ejemplo, para el uso del agua en calderas, debido a que las incrustaciones que ocasiona pueden provocar la explosión de las mismas. También para usos domésticos el agua dura presenta inconvenientes ya que impide que jabones y detergentes actúen correctamente y de manera eficiente en el lavado de prendas de vestir y vajillas. Lo cual nos lleva a utilizarlos en mayor cantidad incurriendo obligadamente en mayores gastos. **(17)**

La dureza oscila entre cero y cientos de miligramos por litro, dependiendo de la fuente y del tratamiento al cual el agua ha sido sometida. **(7)**

En términos de dureza las aguas pueden clasificarse así:

<i>Clasificación</i>	<i>Dureza, mg CaCO<sub>3</sub>/L</i>
Blandas	0-75
Semi-duras	75-150
Duras	150-300
Muy duras	>300

En agua potable El límite máximo permisible es de 300 mg/L de dureza

En agua para calderas El límite es de 0 mg/L de dureza **(15)**

**Calcio:** La presencia de calcio (el quinto entre los elementos en orden de abundancia) en los suministros de agua proviene de su paso a través o por encima de depósitos de caliza, dolomita, yeso y pizarras yesíferas. El contenido de calcio puede variar entre cero y varios centenares de miligramos por litro, dependiendo del origen y tratamiento del agua. Las pequeñas concentraciones de carbonato de calcio evitan la corrosión de las tuberías metálicas por depositar una capa protectora. Por otro lado, cantidades apreciables de sales de calcio precipitan al calentar formando incrustaciones perjudiciales en calderas, tuberías y utensilios de cocina.

El calcio contribuye a la dureza total del agua. Para reducir el calcio y la dureza asociada a él, se aplica un tratamiento de ablandamiento químico, ósmosis inversa, electrodiálisis o intercambio iónico.

## **Fundamento del método titulométrico con EDTA**

**Dureza total:** El ácido etilendiaminotetraacético y sus sales de sodio (abreviado EDTA) forman un complejo de quelato soluble al añadirse a una solución de ciertos cationes metálicos. Si se añade una pequeña cantidad de un tinte como Negro de Eriocromo T o Calmagita a una solución acuosa que contenga iones de calcio y magnesio a un pH de  $10.0 \pm 0.1$ , la solución se vuelve color vinotinto. Si se añade EDTA como titulante, el calcio y el magnesio forman complejos y cuando la totalidad de éstos ha sido acomplejada la solución cambia de vinotinto a azul, marcando el punto final de la titulación. El ión magnesio debe estar presente para producir un punto final satisfactorio. Para garantizar esto se añade una pequeña cantidad de sal de magnesio complejométricamente neutra de EDTA a la solución reguladora; esto automáticamente introduce suficiente magnesio y elimina la necesidad de una corrección con blanco.

La nitidez del punto final aumenta con el incremento del pH. Sin embargo, el pH no puede incrementar indefinidamente porque se corre el riesgo de que precipite el carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ , o el hidróxido de magnesio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , y porque el indicador cambia de color a altos valores de pH. Un valor de pH de  $10 \pm 0.1$  es el más satisfactorio. Para minimizar la tendencia hacia la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  se recomienda realizar la titulación en un límite de tiempo no superior a los cinco minutos.

Este método es aplicable a aguas potables, superficiales, contaminadas y aguas residuales.

**Calcio:** Cuando se adiciona EDTA (ácido etilendiaminotetraacético o sus sales) al agua que contiene calcio y magnesio, aquél se combina primero con el calcio. El calcio puede ser determinado directamente con EDTA cuando el pH es lo suficientemente alto para que precipite el magnesio como hidróxido, utilizando un indicador que se combine con el calcio únicamente. Existen varios indicadores que originan un cambio de color cuando todo el calcio ha pasado a formar un complejo con el EDTA a un pH 12 a 13.

## Limitaciones e Interferencias del método

### **Dureza total**

- Algunos iones metálicos interfieren produciendo puntos finales débiles o indiferenciados, o provocando un consumo estequiométrico de EDTA. Reduzca esta interferencia añadiendo algunos inhibidores antes de la titulación. En la Tabla 3 se indican las máximas concentraciones de interferencias admisibles con diversos inhibidores.
- Cuando existen concentraciones muy altas de metales pesados, el calcio y magnesio se determinan por un método diferente y la dureza se obtiene mediante cálculo.
- Las materias orgánicas coloidales o en suspensión, y la turbiedad en algunas muestras también pueden interferir en el punto final de la titulación con EDTA. Elimínese esta interferencia por medio de digestión con ácidos.

**TABLA 3. CONCENTRACIONES MÁXIMAS DE INTERFERENCIA PERMITIDAS CON DIVERSOS INHIBIDORES\***

Sustancia que interfiere	Concentración max. de interferencia mg/L	
	Inhibidor I	Inhibidor II
Aluminio	20	20
Bario	†	†
Cadmio	†	20
Cobalto	más de 20	0.3
Cobre	más de 20	20
Hierro	más de 20	5
Plomo	†	20
Manganeso (Mn <sup>2+</sup> )	†	1
Níquel	más de 20	0.3
Estroncio	†	†
Zinc	†	200
Polifosfato		10

\* Basado en una muestra de 25 mL diluida a 50 mL.

† Titulación en dureza.

## **Calcio**

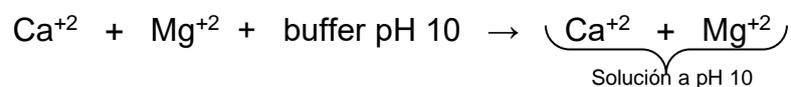
- En las condiciones de este ensayo, las siguientes concentraciones de iones no son origen de interferencia cuando se determina la dureza cálcica:  $\text{Cu}^{2+}$  2 mg/L,  $\text{Fe}^{2+}$  20 mg/L,  $\text{Fe}^{3+}$  20 mg/L,  $\text{Mn}^{2+}$  10 mg/L,  $\text{Zn}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{Pb}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{Al}^{3+}$  5 mg/L y  $\text{Sn}^{4+}$  5 mg/L.
- El ortofosfato precipita el calcio al pH del ensayo.
- El estroncio y el bario dan interferencia positiva, y una alcalinidad superior a 300 mg/L puede ser la causa de un punto final indistinguible en las aguas duras, en este caso se debe tomar una alícuota menor para la determinación.
- Las materias orgánicas coloidales o en suspensión, y la turbiedad en algunas muestras también pueden interferir en el punto final de la titulación con EDTA. Elimínese esta interferencia por medio de digestión con ácidos.  
(7)

## **Reacciones involucradas**

### **Dureza total**

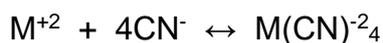
#### 1) Ajuste del pH

La muestra se ajusta inicialmente a pH 10 con la adición de una solución amortiguadora



## 2) Eliminación de interferencias

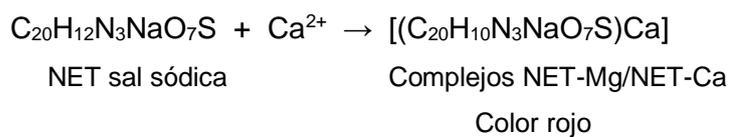
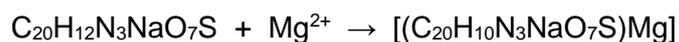
La muestra se trata con un exceso de NaCN, que enmascara el metal de interferencia y evita que reaccione con el EDTA.



Donde  $M^{+2}$  representa el catión interferente y puede ser: Al, Co, Cu, Fe y/o Ni

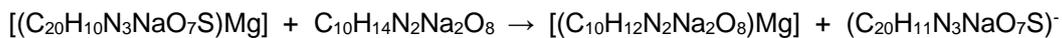
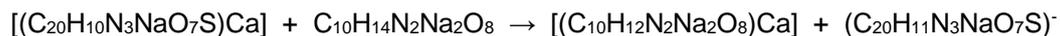
## 3) Adición del indicador

El Negro de Eriocromo T forma complejos de color rojo con el  $Ca^{+2}$  y el  $Mg^{+2}$ . El complejo formado con este último es el más estable, por tanto es el primer producto resultante de la reacción.



## 4) Titulación con EDTA

El EDTA desplaza al indicador "NET" porque su estabilidad con el ión calcio es aproximadamente un millón de veces mayor que la del complejo NET-Ca y porque su estabilidad con el ión magnesio es aproximadamente mil veces mayor que la del complejo NET-Mg.



NET-Mg/NET-Ca

EDTA sal disódica

NET

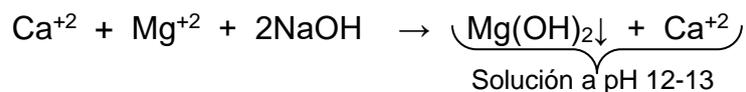
Color rojo

Color azul

## Calcio

### 1) Ajuste del pH

La muestra se ajusta inicialmente a pH 12 ó 13 con la adición de hidróxido de sodio, el cual precipita el magnesio presente.



### 2) Adición del indicador

El purpurato de amonio o murexida forma un complejo de color rosa con el  $Ca^{+2}$ .



Murexida

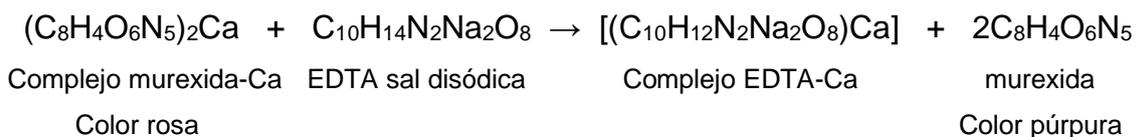
Complejo murexida-Ca

Color púrpura

Color rosa

### 3) Titulación con EDTA

El EDTA desplaza la murexida porque su tendencia a formar complejos con el ion calcio, es aproximadamente un millón de veces mayor que la tendencia de la murexida a formar complejos con este mismo ion.



**(13), (15), (18) y (19)**

#### **Precauciones de titulación**

##### ***Dureza total***

- Realizar la titulación a la temperatura ambiente. El cambio de color se hace demasiado lento a medida que la muestra se acerca a la temperatura de congelación.
- La descomposición del indicador llega a constituir un problema cuando se emplea agua caliente.
- El pH de la determinación puede producir un ambiente propicio a la precipitación del  $\text{CaCO}_3$ ; aunque el titulante redisuelve lentamente estos precipitados, un punto final desviado suele proporcionar resultados pobres. La realización de la titulación en un tiempo de cinco minutos, reduce al mínimo la tendencia a precipitar del  $\text{CaCO}_3$ .

- Para reducir la pérdida por precipitación del  $\text{CaCO}_3$ , se recomienda diluir la muestra con agua destilada en proporción 1:1; o acidificarla y agitarla por 2 minutos para expeler el  $\text{CO}_2$  antes del ajuste del pH. Determinar la alcalinidad para indicar la cantidad de ácido que se debe adicionar. Si se conoce la dureza aproximada o se determina mediante una titulación preliminar, se sugiere añadir 90 % o más de titulante a la muestra antes de ajustar el pH con solución reguladora.

### ***Calcio***

- Titúlese inmediatamente después de añadir el álcali y el indicador, debido al elevado pH empleado en este procedimiento.
- Realizar la titulación a la temperatura ambiente. El cambio de color se hace demasiado lento a medida que la muestra se acerca a la temperatura de congelación.
- La descomposición del indicador llega a constituir un problema cuando se emplea agua caliente.
- El pH de algunas aguas debe elevarse a 14 empleando NaOH 8N para conseguir un buen cambio de color.

### **Metodología**

Para este estudio se siguieron los procedimientos descritos en el Standard Methods, Edición 21, secciones 3030, 2340, y 3500-Ca para tratamiento previo de muestras de aguas contaminadas y residuales, análisis de dureza total y análisis de calcio respectivamente.

## ***Dureza total***

### *a) Tratamiento previo de muestras de aguas contaminadas y residuales*

*Digestión por ácido nítrico-ácido sulfúrico:* Mézclese la muestra y llévese con la pipeta un volumen adecuado a un matraz o a un vaso de precipitados. Si la muestra no está acidulada, acidúlese con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado hasta punto final con naranja de metilo (viraje de naranja a rojo) y añádase 5 mL de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) concentrado y algunos núcleos de ebullición. Llévase a ebullición lenta sobre una placa caliente y evapórese hasta 15 o 20 mL. Añádase 5 mL de  $HNO_3$  concentrado y 10 mL de  $H_2SO_4$  concentrado. Evapórese sobre la placa caliente hasta la aparición de humos blancos de  $SO_3$ . Si la solución no es transparente, añádase 10 mL de  $HNO_3$  concentrado y repítase la evaporación nuevamente hasta la aparición de humos de  $SO_3$ . Caliéntese para eliminar todo el  $HNO_3$  antes de continuar el tratamiento. Cuando la solución es transparente y no aparecen humos parduscos, todo el ácido nítrico estará eliminado. No permitir que la muestra se seque durante la digestión.

Enfríese y dilúyase con agua hasta 50 mL aproximadamente. Caliéntese hasta instantes próximos a la ebullición con objeto de disolver las sales que sean casi insolubles. Fíltrese si es necesario, y transfírase el filtrado a un matraz volumétrico de 100 mL con dos porciones de agua de 5 mL, añadiendo este líquido de enjuagado al matraz volumétrico. Enfríese, dilúyase hasta el menisco y mézclese cuidadosamente. Tómense porciones requeridas de ésta solución para las determinaciones del metal.

### *b) Análisis de Dureza total (DT)*

Seleccionar un volumen de muestra que requiera menos de 15 mL de EDTA titulante y realizar la titulación en cinco minutos, medidos a partir del momento de la adición del tampón.

Diluir 25 mL de muestra hasta alrededor de 50 mL con agua destilada en un beaker. Añádase entre 1 y 2 mL de solución tampón. Por lo general, 1 mL será suficiente para dar un pH de 10 a 10.1. La ausencia de un cambio de color neto en el punto final de la titulación, suele significar la necesidad de añadir un inhibidor en este punto, o que el indicador se ha deteriorado. Añádase una o dos gotas de solución indicadora o una cantidad adecuada del reactivo en polvo seco. Poco a poco, añádase titulante EDTA estándar, agitando continuamente, hasta que desaparezcan los últimos matices rojizos. Añádase las últimas gotas en intervalos de 3 a 5 segundos. En el punto final, la solución suele ser azul. Se recomienda utilizar luz natural o una lámpara fluorescente de luz día, ya que las lámparas de incandescencia tienden a producir un matiz rojizo en el azul del punto final.

Si se dispone de muestra suficiente y no hay interferencias, puede lograrse una mayor exactitud incrementando el tamaño de la muestra.

## **Calcio**

### *a) Tratamiento previo de muestras de aguas contaminadas y residuales*

*Digestión por ácido nítrico:* Mézclase la muestra y transfírase un volumen adecuado (50 a 100 mL) a un erlenmeyer o beaker de 125 mL. Añádase 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y algunas perlas de ebullición. Llévase a ebullición lenta y evapórese sobre una placa caliente hasta el menor volumen posible (aproximadamente 10 o 20 mL) antes de que tenga lugar una precipitación. Continúese calentando y adicionando el HNO<sub>3</sub> concentrado necesario para completar la digestión, perceptible porque la solución se hace transparente y ligeramente coloreada. No permitir que la muestra se seque durante la digestión.

Lavar las paredes del matraz o beaker con agua destilada y filtrar si es necesario. Transfírase el filtrado a un matraz volumétrico de 100 mL junto con dos porciones de agua de 5 mL, añadiendo este líquido de enjuagado al matraz

volumétrico. Enfríese, dilúyase hasta el menisco y mézclese cuidadosamente. Tómense porciones requeridas de ésta solución para las determinaciones del metal.

#### *b) Análisis de Calcio (Ca)*

Utilícense 50 mL de muestra o una porción más pequeña diluida hasta 50 mL de manera que el contenido en calcio sea, aproximadamente, de 5 a 10 mg. Analícense las aguas duras, con alcalinidad superior a 300 mg CaCO<sub>3</sub>/L, tomando una pequeña porción y diluyendo hasta 50 mL, o neutralizando la alcalinidad con ácido, hirviendo 1 minuto y enfriando antes de comenzar la titulación.

*Titulación:* Añádanse 2.0 mL solución de NaOH o un volumen suficiente para producir un pH de 12 a 13. Agítese. Añádanse 0.1 a 0.2 g de la mezcla de indicador seleccionada (o de 1 a 2 gotas si se emplea solución). Añádase poco a poco el reactivo de titulación EDTA, agitando continuamente, hasta el apropiado punto final. Cuando se utiliza muréxida, compruébese el punto final por adición de 1 o 2 gotas más de reactivo de titulación para cerciorarse de que no hay más cambio de color.

#### **Reactivos**

- Agua destilada (obtenida por medio de un destilador de agua BUCHI FONTAVAPOR F-210)
- Ácido Nítrico, HNO<sub>3</sub>, al 10 % (para lavado de material)
- Jabón Neutro (para lavado de material)
- Ácido Nítrico concentrado (para preservación de muestras y digestión)
- Ácido Sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, concentrado (para digestión DT)

- Naranja de metilo indicador (para digestión DT): disolver 500 mg de naranja de metilo en polvo en agua destilada y diluir a 1 L.

- Hidróxido de Sodio, NaOH, 1N y 6N (para neutralización y ajuste de pH):

NaOH 6N: disolver 240 g de NaOH perlas en agua destilada y diluir a 1L.

NaOH 1N: preparar por dilución del NaOH 6N.

- Solución Buffer (para ajuste de pH DT)

*Solución A:* Disolver 16.9 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en 143 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado.

*Solución B:* Disolver 1.179 g de sal disódica de EDTA dihidrato (reactivo grado analítico) y 780 mg de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ó 644 mg de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 50 mL de agua destilada.

*Solución buffer:* Mezclar las soluciones A y B y diluir a 250 mL con agua destilada. Almacenar en un recipiente de plástico o de vidrio borosilicato por no más de un mes. Se prescindirá del tampón cuando, al añadirse 1 o 2 mL a la muestra, estos no puedan producir un pH de  $10 \pm 0.1$  en el punto final de la titulación.

- Agente Complejante (para eliminar interferencias DT)

Inhibidor I: ajustar las muestras ácidas a pH 6 o mayor, con buffer o NaOH 0.1N. Adicionar 250 mg de Cianuro de Sodio ( $\text{NaCN}$ ) en forma de polvo. Adicionar suficiente buffer para ajustar a pH  $10 \pm 0.1$ .

*(Precaución: el NaCN es extremadamente tóxico. Se deben tomar precauciones extras para su uso. Las soluciones que contengan este inhibidor deben drenarse con un chorro de agua en cantidad suficiente para asegurar que no quede ácido capaz de liberar cianhídrico tóxico volátil).*

- Indicador Negro de Eriocromo T (NET): Sal sódica del ácido 1-(1-hidroxi-2-naftalizo)-5-nitro-2-naftol-4-sulfónico

Mezclar 0.5 g de NET con 100 g de NaCl sólido y tritúrese la mezcla hasta 40 o 50 mallas.

Utilícese la menor cantidad de indicador capaz de obtener un punto final neto. Es responsabilidad del analista determinar individualmente la concentración óptima de indicador.

Si el cambio de color de este indicador no es claro y neto en el punto final, esto significa que se requiere un agente complejante apropiado. Si el inhibidor NaCN no define bien el punto final, lo más probable es que sea defectuoso.

- EDTA titulante estándar, 0.01M: Pesar 3.723 g de EDTA disódico dihidrato, disolver en agua destilada y diluir a 1000 mL. Conservar en frasco de polietileno o vidrio borosilicato.
- Solución de carbonato de calcio estándar (para preparación de estándares de DT y adiciones de DT y Ca)

Pesar 1.0 g de  $\text{CaCO}_3$  anhídrido en polvo (estándar primario o reactivo especial, bajo en metales pesados, álcalis y magnesio) en un erlenmeyer de 500 mL. Colocar un embudo en el cuello del matraz y añadir, poco a poco, HCl 1+1 hasta la disolución total del  $\text{CaCO}_3$ . Adicionar 200 mL de agua destilada y hervir por unos pocos minutos para expeler el  $\text{CO}_2$ . Enfriar, adicionar unas pocas gotas de rojo de metilo indicador, y ajustar a color naranja intermedio adicionando  $\text{NH}_4\text{OH}$  3N o HCl 1+1, según se requiera. Transferir cuantitativamente y diluir hasta 1000 mL con agua destilada; 1 mL = 1.00 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

- Indicador Muréxida (purpurato de amonio): este indicador cambia de rosa a púrpura en el punto final. Prepárese mezclando 200 mg de muréxida con 100 g de NaCl sólido y tritúrese la mezcla hasta 40 o 50 mallas. Titúlese inmediatamente después de añadir el indicador, ya que este es inestable en condiciones alcalinas.

- Estándar certificado de calcio de 1002 ppm Ca (se utilizó para la preparación de los estándares de diferente concentración utilizados en la validación, y también para la estandarización del EDTA). (7)

**NOTA:** antes de preparar y utilizar estos reactivos, fue necesario conocer la información de seguridad y toxicidad de los mismos (*ver anexo H*), descrita en el manual, Plan de Higiene Química, del laboratorio de aguas de la CRQ.

### **Aparatos y material**

#### ***Aparatos***

- Placa calefactora SLK 1 SCHOTT
- Estufa HACEB 1 puesto
- Campana extractora de ácidos y solventes
- Bomba de vacío marca GAST
- Balanza analítica marca PRECISA 290 SCS, calibrada.
- Agitador magnético marca PMC
- Titulador automático METROHM E-716

#### ***Material***

- Material volumétrico clase A:

- ☞ Pipetas Aforadas: 0.5 mL  $\pm$  0.007; 1.0 mL  $\pm$  0.007; 2.0 mL  $\pm$  0.01; 3.0 mL  $\pm$  0.01; 5.0 mL  $\pm$  0.015; 10 mL  $\pm$  0.02; 20 mL  $\pm$  0.03; 50 mL  $\pm$  0.05; 100 mL  $\pm$  0.08
- ☞ Pipetas Graduadas: 5.0 mL  $\pm$  0.03; 10 mL  $\pm$  0.075
- ☞ Balones: 50mL  $\pm$  0.06; 100 mL  $\pm$  0.1; 250 mL  $\pm$  0.15; 500 mL  $\pm$  0.25; 1000 mL  $\pm$  0.4
- ☞ Bureta Automática 25 mL  $\pm$  0.03 marca BRAND

- Beakers, erlenmeyers, probetas, embudos
- Embudo Buchner
- Papel filtro 125 mm
- Espátulas
- Microespátula
- Tarros plásticos de 4 y 8 galones (para recolección y almacenaje de muestras)
- Frascos de plástico y vidrio borosilicato (para almacenaje de reactivos y estándares)
- Frasco lavador
- Macropipeteador marca BRAND
- Mortero
- Guantes
- Mascara con filtros para ácidos y vapores de amoníaco

- Perlas de ebullición
- Barras magnéticas
- Vidrio reloj

**NOTA 1:** todo el material fue lavado antes de cada uso con jabón neutro, ácido nítrico, agua de grifo y agua destilada, como se indica en el manual de procedimientos técnicos del laboratorio de aguas de la CRQ.

**NOTA 2:** el material volumétrico de clase A se calibro previamente siguiendo el procedimiento descrito en el manual de calibración del laboratorio de aguas de la CRQ.

### **Condiciones generales de trabajo**

- ☞ Tiempo límite recomendado para realizar la titulación, 5 minutos.
- ☞ Temperatura de titulación, ambiente.
- ☞ Concentración de EDTA titulante, 0.01 M.
- ☞ Cianuro de sodio, NaCN, inhibidor: 0.250 g
- ☞ Titulación realizada con luz natural y lámparas fluorescentes.
- ☞ Indicador NET: se utilizó en forma sólida, por lo tanto su adición se realizó de acuerdo a criterio del analista, teniendo en cuenta las características de las muestras involucradas (turbiedad, concentración de Ca y Mg, entre otras).
- ☞ Indicador muréxida: se utilizó en forma sólida, por lo tanto su adición se realizó de acuerdo a criterio del analista teniendo en cuenta las

características de las muestras involucradas como son la turbiedad, la concentración de calcio, entre otras. (7)

### Cálculos

#### ☞ *Cálculo de la Molaridad del EDTA*

La siguiente expresión matemática fue utilizada para hallar la molaridad real del EDTA:

$$M_{EDTA} = \frac{V_{Ca} \times M_{Ca}}{V_{EDTA}}$$

Donde,

**M<sub>EDTA</sub>**: molaridad del EDTA, mol/L

**V<sub>EDTA</sub>**: volumen de titulante (EDTA), mL

**M<sub>Ca</sub>**: molaridad del estándar certificado de Ca, (0.025 mol/L)

**V<sub>Ca</sub>**: alícuota del estándar certificado de Ca, (5 mL)

#### ☞ *Cálculo de la Dureza Total (DT)*

El cálculo de la concentración de Dureza Total en una solución, expresado como mg de CaCO<sub>3</sub>/L, se determinó de la siguiente forma:

$$[DT], \text{ mg CaCO}_3/\text{L} = \frac{V_{EDTA} \times M_{EDTA} \times 100089}{V_{muestra}}$$

Donde,

**Vmuestra:** alícuota de muestra titulada, mL.

**Constante, 100089:** peso atómico del carbonato de calcio (100.089 g/mol) x 1000 mg/g

☞ *Cálculo de Calcio (Ca)*

El cálculo de la concentración de calcio en una solución, expresado como mg de Ca/L, se determinó de la siguiente forma:

$$[\text{Ca}], \text{ mg Ca/L} = \frac{V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}} \times 40080}{V_{\text{muestra}}}$$

Donde,

**Vmuestra:** alícuota de muestra titulada, mL

**Constante, 40080:** peso atómico del calcio (40.08 g/mol) x 1000 mg/g

☞ *Cálculo de la Dureza cálcica*

El cálculo de la concentración de calcio en una solución, expresado como mg de CaCO<sub>3</sub>/L, se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Dureza cálcica, mg CaCO}_3/\text{L} = \frac{V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}} \times 100089}{V_{\text{muestra}}}$$

Donde,

**Constante, 100089:** peso atómico del carbonato de calcio (100.089 g/mol) x 1000 mg/g

Éstas formulas matemáticas fueron tomadas en base al *Standard Methods Ed. 21*, año 2005, y al informe de prevalidación y validación de Dureza Total y Calcio del IDEAM.

#### ☞ *Quimiometría*

Para realizar el análisis estadístico tanto a los resultados generados en la determinación de los límites de detección como a los generados en la parte experimental del procedimiento de estandarización, se determinaron las siguientes variables quimiométricas (*ver anexo I*), a cada grupo de muestras\* involucrado:

- Promedio
- Desviación estándar
- Coeficiente de variación (precisión)
- Porcentaje de error (exactitud)
- Criterio T (para rechazo de datos dudosos)
- Límite de confianza (95%)

Las variables específicas utilizadas en la determinación del límite de detección fueron:

- Límite inferior de detección (LID)
- Límite de detección del método (LDM)

---

\* Cuando se habla de muestras, se refiere tanto a estándares, como a muestras industriales, naturales y adicionados.

La variable específica utilizada en el procedimiento de validación fue:

- Porcentaje de recuperación: aplicado a los adicionados

A parte de esto, también se realizaron cartas de control (*ver anexos J, K y L*) a los diferentes estándares involucrados tanto en la validación de Dureza total como en la de Calcio. **(12), (19) y (20)**

### **6.1.2 Mediciones iniciales (prevalidación)**

En la prevalidación o ensayos iniciales se determinaron las variables metodológicas que podrían afectar el proceso de medición. De igual forma, se determinaron los límites de detección de los métodos a validar, en las condiciones del laboratorio.

#### **➤ VARIABLES METODOLÓGICAS QUE AFECTAN EL PROCESO DE MEDICIÓN**

#### **Propuesta de variables a estudiar**

Teniendo en cuenta aquellas variables metodológicas particulares que podrían afectar el proceso de medición en la determinación de rutina que realiza el laboratorio para los parámetros Dureza total y Calcio, se consideró el desarrollo de los siguientes aspectos:

- La verificación de los blancos de reactivos utilizados en la determinación de DT y su incidencia en los resultados de los análisis.
- La implementación de un correcto procedimiento que permita adecuar aquellas muestras cuyas características particulares (turbiedad, presencia de sólidos) interfieran de manera negativa en el adecuado viraje de los indicadores utilizados.

- La estabilidad del analito en las muestras preservadas y sin preservar durante un tiempo determinado después de su recolección.

#### ☞ **Análisis de blanco de reactivos para DT**

Se encontró la necesidad de determinar la concentración de DT en el blanco de reactivos para establecer la incidencia del agua destilada, del lavado de material y/o de los reactivos utilizados y así corregir la interferencia de estos factores sobre las muestras que serán objeto de análisis.

Se propone entonces, el análisis de blancos acidificados a un pH menor de 2 (*ver anexo A*) y posteriormente neutralizados y ajustados a pH 10 con solución buffer. Este procedimiento de acidificación se hace con el fin de determinar su influencia en aquellas muestras que hallan sido preservadas en el momento de la recolección.

Por otra parte se propone también el análisis de blancos sin acidificar y de igual forma su posterior neutralización y ajuste al pH de la titulación con solución amortiguadora.

#### ☞ **Eliminación de turbiedad**

En las condiciones del laboratorio se estableció que la determinación de los parámetros Dureza total y Calcio presentaba unos limitantes en cuanto al viraje de los indicadores en aquellas muestras de agua (residual, superficial e industrial) que tuviesen cierto grado de turbiedad y que presentasen partículas sólidas de cierta consideración. Surge entonces la necesidad de tratar estas muestras con un método previo a la cuantificación de los analitos de interés (DT y Ca) para eliminar dicha interferencia.

El Standard Methods recomienda un tratamiento de digestión con ácidos para aquellas muestras de aguas contaminadas y residuales antes de la

determinación de DT y Ca. Se propone aplicar este procedimiento a muestras de aguas residuales domésticas (ARD) y aguas residuales industriales (ARI) para establecer las mejores condiciones de aplicación de dicho procedimiento. De igual forma se probarán otros tratamientos alternativos como dilución de las muestras con agua destilada y filtración de las mismas sobre diferentes ARD. Todo esto se hace con el fin de determinar el procedimiento más efectivo para la adecuación de este tipo de muestras antes del respectivo análisis.

#### ☞ ***Estabilidad de los analitos en las muestras***

El laboratorio realiza los análisis de dureza total y calcio en un tiempo no superior a los quince días después de recolectada la muestra. Es por ello que se hace indispensable definir la necesidad de preservación de las muestras teniendo en cuenta la estabilidad de los mencionados analitos durante este límite de tiempo.

En base a lo anterior se propone analizar dos porciones (una acidificada y otra sin acidificar) de una muestra de agua residual doméstica y de una muestra de agua superficial, en el momento de su ingreso al laboratorio y quince días después, con el objetivo de determinar si existe una posible variabilidad en la concentración de los analitos (DT y Ca) a través del tiempo y por consiguiente concluir si es necesaria o no, la preservación de las muestras para las condiciones del laboratorio.

#### **Desarrollo metodológico**

##### ☞ ***Análisis de blanco de reactivos***

##### **Muestra involucrada**

- Agua destilada (obtenida por medio de un destilador de agua BUCHI FONTAVAPOR F-210)

### Procedimiento

Se analizaron dos grupos de blancos de reactivos cada uno compuesto por siete muestras de agua destilada e identificados como: grupo de blanco acidificado y grupo de blanco no acidificado.

Las muestras del grupo de blanco acidificado fueron aciduladas con ácido nítrico concentrado y neutralizadas posteriormente con solución buffer antes del análisis.

Las muestras del grupo de blanco no acidificado no fueron sometidas a algún procedimiento previo antes del análisis.

Para la cuantificación de Dureza total se siguió el procedimiento respectivo descrito en la sección *metodología*.

### Condiciones específicas de trabajo

- Número de muestras analizadas por cada grupo: 7
  
- Volumen de agua destilada por cada muestra: 50 mL
- Grupo de blanco acidificado:
  - Cantidad de HNO<sub>3</sub> concentrado para acidificación: 10 gotas
  - Volumen de buffer para neutralización y ajuste de pH: 2.0 mL
  
- Grupo de blanco no acidificado:
  - Cantidad de buffer para ajuste de pH: 5 gotas

## Resultados

**TABLA 4. BLANCO ACIDIFICADO**

MUESTRA	EDTA (mL)	Dureza Total (mg/l)
Blanco 1	0.15	3.01
Blanco 2	0.15	3.01
Blanco 3	0.15	3.01
Blanco 4	0.15	3.01
Blanco 5	0.15	3.01
Blanco 6	0.15	3.01
Blanco 7	0.15	3.01

**TABLA 5. BLANCO NO ACIDIFICADO**

MUESTRA	EDTA (mL)	Dureza Total (mg/l)
Blanco 1	0.05	1.00
Blanco 2	0.05	1.00
Blanco 3	0.05	1.00
Blanco 4	0.10	2.01
Blanco 5	0.10	2.01
Blanco 6	0.05	1.00
Blanco 7	0.05	1.00

## Observación

Se puede observar que el aumento en la cantidad de buffer adicionado y en la cantidad de ácido para preservación de las muestras producen un mayor consumo de EDTA, y por consiguiente una mayor concentración de DT. Esto evidencia una interferencia positiva por parte de estos reactivos sobre las muestras.

## ☞ **Eliminación de turbiedad en ARD y en ARI**

Para la eliminación de la turbiedad en aquellas muestras de aguas residuales domésticas (ARD) y de aguas residuales industriales (ARI), se probaron tres métodos diferentes con el objetivo de determinar cual de ellos ofrecía mejores resultados y por consiguiente definir cual se adaptaría mejor a las condiciones del laboratorio. Dichos métodos son: tratamiento de digestión con ácidos, tratamiento de dilución con agua destilada y tratamiento de filtración.

## ***Tratamiento de digestión con ácidos***

### *Muestras involucradas*

- ❖ *Muestra de Agua Residual Doméstica (ARD)*: colectada en la Quebrada Hojas Anchas sector Niagara, ubicado en la ciudad de Armenia.

Se colectó un volumen total de 7 L en un tarro plástico con capacidad de dos galones. Se preservó en refrigeración a 4 °C antes de los respectivos análisis.

- ❖ *Muestra de Agua Residual Industrial (ARI)*:

Muestra con un alto contenido sólido. Se colectó un volumen total de 7 L en un tarro plástico con capacidad de dos galones. Se preservó en refrigeración a 4 °C antes de los respectivos análisis.

### *Procedimiento*

- ❖ *Muestra de Agua Residual Doméstica (ARD)*

Esta muestra fue sometida a tres procedimientos diferentes, necesarios para poder llegar a conclusiones concretas.

- El primer procedimiento consistió en determinar directamente (sin ningún tratamiento previo) los efectos que causaba la turbiedad de la muestra sobre el viraje del indicador, y si era posible, reportar unos valores aproximados de las concentraciones de Dureza total y Calcio, que sirvieran como patrones de comparación con los resultados obtenidos en los procesos de digestión. Para lograr esto último, se siguieron los procedimientos correspondientes a la determinación de Dureza total y Calcio descritos en la sección *metodología*.

- El segundo procedimiento consistió en la digestión preliminar de la muestra seguida de la cuantificación de los analitos de interés. Para ello se realizaron los tratamientos de digestión con ácido nítrico-ácido sulfúrico (para DT) y ácido nítrico (para Ca), [ver sección *metodología*], a las alícuotas seleccionadas. Después de la digestión se continuó con el proceso de neutralización empleando hidróxido de sodio y posteriormente se siguieron los procedimientos utilizados con anterioridad para la determinación de los analitos en estudio.
- El tercer procedimiento, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el segundo, consistió en la digestión de la muestra seleccionada para el análisis de DT utilizando menor cantidad de ácidos\* y neutralizando nuevamente con hidróxido de sodio. Para la cuantificación de DT se empleó el mismo procedimiento referido en el párrafo anterior.

#### ❖ *Muestra de Agua Residual Industrial (ARI)*

Teniendo en cuenta la diferencia entre las características del agua residual doméstica y las características del agua residual industrial, se decidió probar también el tratamiento de digestión preliminar a ésta última. Sin embargo, conociendo el origen de esta muestra y su elevado contenido sólido\*\*, surgió la necesidad de analizarla directamente después de un proceso de filtración, como primera medida para llegar a una sólida conclusión referente a la distribución de los analitos de interés dentro de la muestra.

El segundo procedimiento, como se mencionó inicialmente, consistió en la aplicación del tratamiento de digestión a la muestra. Para ello, ensayos

---

\* Menor cantidad de ácidos se refiere más exactamente a la mitad de la cantidad utilizada en el procedimiento estándar.

\*\* Este contenido sólido estaba compuesto por pequeñas partículas homogéneas las cuales, al dejar la muestra en reposo, se depositaban en el fondo del recipiente.

preliminares condujeron a la utilización de menor cantidad de ácidos\*, la cual permitió una buena digestión de los sólidos y una práctica neutralización a pH 8 con hidróxido de sodio. Para la determinación de DT y Ca se emplearon alícuotas menores de muestra, debido a las elevadas concentraciones de estos analitos y al límite de detección superior recomendado por el *Standard Methods*.

#### Condiciones específicas de trabajo

- Número de alícuotas analizadas por cada procedimiento: 3
  
- *Muestra de Agua Residual Doméstica (ARD)*:
  - Volumen de alícuota para las determinaciones de DT y Ca: 50 mL
  
- *Muestra de Agua Residual Industrial (ARI)*:
  - Volumen de alícuota para los análisis de DT y Ca posteriores a la filtración de la muestra: 50 mL
  
  - Volumen de alícuota para los análisis de DT y Ca posteriores a la digestión de la muestra: 5 mL diluidos a 50 mL con agua destilada.

---

\* Menor cantidad de ácidos se refiere más exactamente a la mitad de la cantidad utilizada en el procedimiento estándar.

## Resultados

### ❖ *Muestra de Agua Residual Doméstica (ARD)*

#### 1. *Análisis de Dureza total y Calcio previos a la digestión*

**TABLA 6. ANÁLISIS DE DT Y Ca PREVIOS A LA DIGESTIÓN**

<b>MUESTRA</b>	<b>EDTA para DT (mL)</b>	<b>Dureza Total (mg/l)</b>	<b>EDTA para Ca (mL)</b>	<b>Calcio (mg/l)</b>
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	1.70	33.16	1.15	9.26
2	1.65	32.16	1.10	8.85
3	1.65	32.16	1.15	9.26

## Observaciones

- DT: como era de esperarse la turbidez de la muestra no permitió el adecuado viraje del indicador en el punto final de la titulación, sin embargo, se logró obtener unos valores aproximados (reportados en la tabla), los cuales servirán como parámetros de comparación con los resultados obtenidos después de analizar las muestras con digestión previa.
- Ca: al igual que para la DT los resultados del análisis de Ca reportados en la tabla, fueron obtenidos como una aproximación producto del inadecuado viraje del indicador muréxida en el punto final de la titulación. Estos valores también servirán como parámetros de comparación con los resultados obtenidos después de analizar las muestras con digestión previa. Es importante resaltar que el efecto causado por la turbidez de la muestra en el análisis de Ca, no es tan significativo como lo es para el análisis de DT; sin embargo, el punto final continúa siendo pobre.

## 2. Análisis de Dureza total y Calcio posteriores a la digestión

TABLA 7. ANÁLISIS DE DT Y Ca POSTERIORES A LA DIGESTIÓN

MUESTRA	EDTA para DT (mL)	Dureza Total (mg/l)	EDTA para Ca (mL)	Calcio (mg/l)
Blanco	0	-----	0	-----
1	1.60	32.16	1.10	8.85
2	2.10	42.21	1.15	9.26
3	2.20	44.21	1.20	9.66

### Observaciones

- La neutralización de las muestras de Dureza total requirió de grandes cantidades de base (entre 20 y 30 mL por cada alícuota de muestra).
- DT: a pesar de que la turbidez de la muestra se eliminó con el proceso de digestión, los virajes del indicador en el punto final de la titulación continuaban siendo débiles y poco diferenciados. Sin embargo, se puede observar que las concentraciones aproximadas de DT aumentaron con respecto a los valores obtenidos en el análisis previo a la digestión. Estas concentraciones, por ser aproximadas, son poco confiables.
- Ca: todo lo contrario ocurrió con el análisis de Ca, ya que en este caso los resultados obtenidos fueron satisfactorios gracias al apropiado viraje del indicador en el punto final de la titulación. Se observa que las concentraciones de calcio, no difieren de las obtenidas en el primer procedimiento.

3. *Análisis de Dureza total posterior a la digestión (utilizando menor cantidad de ácidos y neutralizando con hidróxido de sodio)*

**TABLA 8. ANÁLISIS DE DT POSTERIOR A LA DIGESTIÓN (UTILIZANDO MENOR CANTIDAD DE ÁCIDOS Y NEUTRALIZANDO CON HIDRÓXIDO DE SODIO)**

MUESTRA	EDTA para DT (mL)	Dureza Total (mg/l)
Blanco	0	-----
1	2.15	43.21
2	1.80	36.18
3	2.10	42.21

Observación

La reducción a la mitad del volumen de ácidos de digestión no mejoró para nada los resultados obtenidos en las secciones anteriores y al igual que en estos casos, se obtuvieron valores aproximados como producto de un pálido e inadecuado viraje del indicador. En la tabla se puede observar claramente la incongruencia entre los resultados obtenidos.

❖ *Muestra de Agua Residual Industrial (ARI)*

1. *Análisis de Dureza total y Calcio posteriores a la filtración de la muestra*

**TABLA 9. ANÁLISIS DE DT Y CA POSTERIORES A LA FILTRACIÓN DE LA MUESTRA**

MUESTRA	EDTA para DT (mL)	Dureza Total (mg/l)	EDTA para Ca (mL)	Calcio (mg/l)
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0

### Observación

Los resultados reportados en la tabla fueron obtenidos de los análisis de DT y Ca realizados sobre el filtrado de la muestra. Conociendo la procedencia de estas aguas, la cual indica que en su composición deben contener un alto índice de los mencionados analitos, cabe deducir que éstos están depositados en la matriz sólida residuo de la filtración.

### *2. Análisis de Dureza total y Calcio posteriores a la digestión de la muestra*

**TABLA 10. ANÁLISIS DE DT Y CA POSTERIORES A LA DIGESTIÓN DE LA MUESTRA**

<b>MUESTRA</b>	<b>EDTA para DT (mL)</b>	<b>Dureza Total (mg/l)</b>	<b>EDTA para Ca (mL)</b>	<b>Calcio (mg/l)</b>
Blanco	0.10	-----	0	-----
1	6.50	1286	1.60	129
2	6.60	1306	1.60	129
3	6.50	1286	1.65	133

### Observaciones

- Como se dedujo, en la sección anterior, los analitos DT y Ca estaban depositados en la matriz sólida contenida en la muestra.
- Por otra parte, las elevadas concentraciones de DT y Ca coinciden con las características expuestas por el origen de la muestra.

### ***Tratamiento de dilución con agua destilada***

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con los tratamientos de digestión, se vio la necesidad de continuar con la búsqueda de otro procedimiento que nos permitiese adecuar aquellas muestras que presentarán cierto grado de

turbiedad, por ello se decidió probar el tratamiento de dilución con agua destilada.

### Muestras involucradas

El tratamiento de dilución con agua destilada se efectuó solamente sobre muestras de aguas residuales domésticas (ARD) las cuales no tuvieron un resultado satisfactorio con los procesos de digestión.

Las muestras involucradas, descritas a continuación, se eligieron de tres vertientes diferentes situadas dentro de la ciudad de Armenia:

- ❖ *Muestra No.1:* Colectada en la Quebrada Hojas Anchas sector Niagara.
- ❖ *Muestra No.2:* Colectada en la Quebrada Armenia bajo el puente ubicado entre el Barrio La Adiela y el Barrio Las Colinas.
- ❖ *Muestra No.3:* Colectada en la Quebrada Cristales sector La Bretaña (vía a La Tebaida).

De cada una de estas muestras se colectó un volumen total de 7 L en un tarro plástico con capacidad de dos galones. Todas fueron preservadas en refrigeración a 4 °C antes de los respectivos análisis.

### Procedimiento

El primer paso para la cuantificación de DT y Ca sobre estas muestras consistió en retirarlas del refrigerador para permitir que alcanzaran la temperatura ambiente. Logrado lo anterior, se pipetearon las alícuotas necesarias para el análisis, las cuales fueron diluidas en proporción 1:1 con agua destilada. Con esto se pretendía disminuir el grado de turbiedad asociado a las muestras. Una vez efectuado el proceso de dilución, se prosiguió a la

determinación de los analitos de interés empleando los procedimientos estándar descritos en la sección *metodología*.

Condiciones específicas de trabajo

- Volumen de alícuota utilizada para los análisis: 50 mL diluidos a 100 mL con agua destilada.
- Número de alícuotas analizadas por cada muestra: 3

Resultados

❖ *Muestra No.1*

**TABLA 11**

<b>MUESTRA</b>	<b>EDTA para DT (mL)</b>	<b>Dureza Total (mg/l)</b>	<b>EDTA para Ca (mL)</b>	<b>Calcio (mg/l)</b>
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	1.70	33.16	1.10	8.85
2	1.60	31.15	1.10	8.85
3	1.70	33.16	1.15	9.26

❖ *Muestra No.2*

**TABLA 12**

<b>MUESTRA</b>	<b>EDTA para DT (mL)</b>	<b>Dureza Total (mg/l)</b>	<b>EDTA para Ca (mL)</b>	<b>Calcio (mg/l)</b>
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	2.95	58.28	2.15	17.30
2	3.00	59.29	2.15	17.30
3	3.00	59.29	2.15	17.30

❖ *Muestra No.3*

**TABLA 13**

<b>MUESTRA</b>	<b>EDTA para DT (mL)</b>	<b>Dureza Total (mg/l)</b>	<b>EDTA para Ca (mL)</b>	<b>Calcio (mg/l)</b>
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	3.30	65.32	2.45	19.72
2	3.30	65.32	2.40	19.31
3	3.25	64.31	2.40	19.31

*Observación*

Más que un análisis detallado de los datos reportados en las tablas 11, 12 y 13, lo importante aquí es resaltar que todos estos resultados fueron obtenidos a partir de virajes adecuados y diferenciados de los indicadores utilizados (NET para el análisis de DT y muréxida para el análisis de Ca) en el punto final de las respectivas titulaciones.

***Tratamiento de filtración***

Aunque el tratamiento de dilución con agua destilada proporcionó resultados satisfactorios, se tomó la decisión de probar un tratamiento más, que permitiera la eliminación de la turbiedad y así poder elegir el procedimiento que mejores resultados suministrara. El tratamiento referido consistió en la previa filtración de las muestras seguida de los análisis de DT y Ca sobre el filtrado resultante.

*Muestras involucradas*

Se emplearon las mismas muestras utilizadas en el tratamiento de dilución con agua destilada.

### Procedimiento

Antes de la filtración y los análisis, las muestras fueron retiradas del refrigerador para permitir que alcanzaran la temperatura ambiente. Posteriormente se filtró por gravedad un total de 200 mL de cada muestra, y de los filtrados resultantes se sacaron las alícuotas requeridas para las determinaciones de DT y Ca. El procedimiento usado para ello es el mismo que se ha utilizado hasta el momento.

### Condiciones específicas de trabajo

- Volumen de alícuota utilizada para los análisis: 50 mL
- Número de alícuotas analizadas por cada muestra: 3

### Resultados

#### ❖ *Muestra No. 1*

**TABLA 14**

<b>MUESTRA</b>	<b>EDTA para DT (mL)</b>	<b>Dureza Total (mg/l)</b>	<b>EDTA para Ca (mL)</b>	<b>Calcio (mg/l)</b>
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	1.30	25.12	0.60	4.83
2	1.25	24.12	0.70	5.63
3	1.25	24.12	0.65	5.23

❖ *Muestra No. 2*

**TABLA 15**

<b>MUESTRA</b>	<b>EDTA para DT (mL)</b>	<b>Dureza Total (mg/l)</b>	<b>EDTA para Ca (mL)</b>	<b>Calcio (mg/l)</b>
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	2.50	49.24	1.65	13.28
2	2.45	48.23	1.65	13.28
3	2.50	49.24	1.70	13.70

❖ *Muestra No. 3*

**TABLA 16**

<b>MUESTRA</b>	<b>EDTA para DT (mL)</b>	<b>Dureza Total (mg/l)</b>	<b>EDTA para Ca (mL)</b>	<b>Calcio (mg/l)</b>
Blanco	0.10	-----	0	-----
1	2.95	57.28	2.05	16.50
2	2.95	57.28	1.95	15.69
3	2.95	57.28	2.05	16.50

*Observación*

Al comparar los resultados obtenidos después del tratamiento de filtración con los obtenidos luego del tratamiento de dilución, se puede observar que todas las muestras en estudio reducen sus concentraciones de Dureza total y Calcio al ser traspasadas por un filtro antes del análisis.

☞ ***Estabilidad de los analitos en las muestras***

Después de definir que el tratamiento de dilución con agua destilada es el método más efectivo para la eliminación de la turbiedad en muestras de ARD,

se prosiguió al estudio de la estabilidad de los analitos de interés en dichas muestras, a través de un límite determinado de tiempo.

### Muestras involucradas

- ❖ *Muestra de Agua Residual Doméstica (ARD)*: colectada en la Quebrada Hojas Anchas sector Niagara.

Se colectó un volumen total de 7 L en un tarro plástico con capacidad de dos galones. Al ingresar al laboratorio la muestra se dividió en dos porciones una de las cuales se acidificó a pH menor de 2 con ácido nítrico.

- ❖ *Muestra de Agua Superficial (AS)*: Colectada en la Quebrada El Crucero, 300 metros antes del peaje Armenia-Pereira.

Se colectó un volumen total de 7 L en un tarro plástico con capacidad de dos galones. Al ingresar al laboratorio la muestra se dividió en dos porciones una de las cuales se acidificó a pH menor de 2 con ácido nítrico.

### Procedimiento

En el momento del ingreso de las muestras al laboratorio y luego de haber sido divididas en dos porciones (una acidificada y otra no), se les determinó las concentraciones de DT y Ca. Para ello, las alícuotas tomadas de la muestra de agua residual doméstica (ARD) fueron sometidas previamente al tratamiento de dilución con agua destilada. Terminados los análisis, todas las porciones se preservaron en refrigeración durante quince días.

Pasados quince días de almacenamiento, se repitió nuevamente el análisis de las muestras anteriores (dos de ARD y otras dos de AS) las cuales fueron retiradas del refrigerador y se les permitió que alcanzaran la temperatura ambiente.

### Condiciones específicas de trabajo

- Número de alícuotas analizadas de cada porción en el momento del ingreso de las muestras al laboratorio y quince días después de almacenamiento: 3
- *Muestra de Agua Residual Doméstica (ARD)*
  - Volumen de alícuota para las determinaciones de DT y Ca: 50 mL diluidos a 100 mL con agua destilada
- *Muestra de Agua Superficial (AS)*
  - Volumen de alícuota para las determinaciones de DT y Ca: 50 mL

### Resultados

#### ❖ *Muestra de agua residual doméstica (ARD)*

##### 1. *Porción acidificada*

**TABLA 17. ANÁLISIS INMEDIATO AL INGRESO DE LA MUESTRA AL LABORATORIO**

<b>MUESTRA</b>	<b>EDTA para DT (mL)</b>	<b>Dureza Total (mg/l)</b>	<b>EDTA para Ca (mL)</b>	<b>Calcio (mg/l)</b>
Blanco	0.10	-----	0	-----
1	1.60	30.15	1.15	9.26
2	1.70	32.16	1.10	8.85
3	1.70	32.16	1.10	8.85

**X= 31.49**

**X= 8.99**

**TABLA 18. ANÁLISIS QUINCE DÍAS DESPUÉS DEL INGRESO DE LA MUESTRA AL LABORATORIO**

MUESTRA	EDTA para DT (mL)	Dureza Total (mg/l)	EDTA para Ca (mL)	Calcio (mg/l)
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	1.65	32.16	1.10	8.85
2	1.60	31.15	1.10	8.85
3	1.70	33.16	1.10	8.85
		<b>X= 32.16</b>	<b>X= 8.85</b>	

Observación

Al comparar los promedios de los valores de DT y Ca reportados en ambas tablas se puede observar, la efectividad de la preservación de las muestras al mantener constantes a través del tiempo las concentraciones de los mencionados analitos.

2. *Porción no acidificada*

**TABLA 19. ANÁLISIS INMEDIATO AL INGRESO DE LA MUESTRA AL LABORATORIO**

MUESTRA	EDTA para DT (mL)	Dureza Total (mg/l)	EDTA para Ca (mL)	Calcio (mg/l)
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	1.65	32.16	1.15	9.26
2	1.65	32.16	1.15	9.26
3	1.65	32.16	1.10	8.85
		<b>X= 32.16</b>	<b>X= 9.12</b>	

**TABLA 20. ANÁLISIS QUINCE DÍAS DESPUÉS DEL INGRESO DE LA MUESTRA AL LABORATORIO**

MUESTRA	EDTA para DT (mL)	Dureza Total (mg/l)	EDTA para Ca (mL)	Calcio (mg/l)
Blanco	0.10	-----	0.05	-----
1	1.75	33.16	1.10	8.45
2	1.70	32.16	1.20	9.26
3	1.70	32.16	1.15	8.85
		<b>X= 32.49</b>	<b>X= 8.85</b>	

Observación

Los promedios de los valores reportados de dureza total y calcio son muy cercanos y por lo tanto se puede observar que no hay variación significativa en las concentraciones de dichos analitos al ser cuantificados quince días después de su recolección sin preservación con ácido.

❖ *Muestra de agua superficial*

1. *Porción acidificada*

**TABLA 21. ANÁLISIS INMEDIATO AL INGRESO DE LA MUESTRA AL LABORATORIO**

MUESTRA	EDTA para DT (mL)	Dureza Total (mg/l)	EDTA para Ca (mL)	Calcio (mg/l)
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	0.85	16.08	0.70	5.63
2	0.85	16.08	0.65	5.23
3	0.85	16.08	0.65	5.23
		<b>X= 16.08</b>	<b>X= 5.36</b>	

**TABLA 22. ANÁLISIS QUINCE DÍAS DESPUÉS DEL INGRESO DE LA MUESTRA AL LABORATORIO**

MUESTRA	EDTA para DT (mL)	Dureza Total (mg/l)	EDTA para Ca (mL)	Calcio (mg/l)
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	0.90	17.08	0.65	5.23
2	0.80	15.07	0.70	5.63
3	0.85	16.08	0.65	5.23
		<b>X= 16.08</b>	<b>X= 5.36</b>	

Observación

La igualdad de los promedios de los valores de DT y Ca reportados en ambas tablas representa la efectividad de la preservación de las muestras al mantener constantes a través del tiempo las concentraciones de los mencionados analitos.

*2. Porción no acidificada*

**TABLA 23. ANÁLISIS INMEDIATO AL INGRESO DE LA MUESTRA AL LABORATORIO**

MUESTRA	EDTA para DT (mL)	Dureza Total (mg/l)	EDTA para Ca (mL)	Calcio (mg/l)
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	0.80	15.07	0.70	5.63
2	0.85	16.08	0.70	5.63
3	0.85	16.08	0.70	5.63
		<b>X= 15.74</b>	<b>X= 5.6</b>	

**TABLA 24. ANÁLISIS QUINCE DÍAS DESPUÉS DEL INGRESO DE LA MUESTRA AL LABORATORIO**

MUESTRA	EDTA para DT (mL)	Dureza Total (mg/l)	EDTA para Ca (mL)	Calcio (mg/l)
Blanco	0.05	-----	0	-----
1	0.80	15.07	0.65	5.23
2	0.80	15.07	0.65	5.23
3	0.90	17.08	0.70	5.63
		<b>X= 15.74</b>	<b>X= 5.36</b>	

Observación

Al comparar los promedios de los valores reportados de dureza total y calcio en ambas tablas, se puede observar que no hay variación significativa en las concentraciones de dichos analitos al ser cuantificados quince días después de su recolección sin preservación con ácido.

☞ **Conclusiones**

- Aquellas muestras seleccionadas para el análisis de DT que sean acidificadas y posteriormente neutralizadas con solución amortiguadora, deben ser corregidas con un blanco que posea igual cantidad de reactivos que la muestra. Un aumento considerable en la adición de ácido nítrico para preservación y de solución buffer para neutralización y ajuste de pH, puede interferir positivamente en la concentración de DT en la muestra. Se recomienda neutralizar las muestras aciduladas con hidróxido de sodio a pH 7, y luego ajustar a pH 10 con solución buffer. Así, no será necesaria la corrección con un blanco adicional.
- El proceso de digestión preliminar presenta muchos inconvenientes, sobre todo en la cantidad de ácidos utilizada y con la neutralización, motivo por el cual es necesario un estudio más profundo y detallado de dicho

procedimiento, y que para las condiciones del laboratorio no lo amerita, pues el tipo de muestras a las que allí se le determina comúnmente DT y Ca no son de matriz compleja, es decir, no poseen alto contenido de sólidos ni de color que interfieran considerablemente con el análisis normal de estos analitos.

- Aquellas muestras cuya turbiedad interfiera en el análisis de DT y Ca, serán diluidas en proporción 1:1 con agua destilada. Solo si este proceso no soluciona en nada el problema, se debe realizar una digestión preliminar. Por ningún motivo se debe filtrar la muestra para la remoción de turbiedad, ya que dicho procedimiento reduce la concentración real de los analitos de interés en la muestra.
- La excesiva cantidad de ácidos (sulfúrico y nítrico) empleada en los procesos de digestión conlleva a la vez a la utilización de grandes volúmenes de base para la neutralización de la muestra; esto puede ocasionar la precipitación del magnesio presente y por consiguiente un resultado erróneo al determinar la concentración de DT. Es por ello que en el proceso de digestión se debe procurar el uso de poca cantidad de ácido nítrico y si es posible, omitir la adición de ácido sulfúrico debido a su alta agresividad y a su elevado punto de ebullición, el cual evitaría la fácil evaporación de este ácido.
- Las muestras que posean alto contenido sólido no deben ser diluidas para el análisis. Una digestión preliminar con ácido nítrico se hace necesaria.
- Para las condiciones del laboratorio no es necesaria la preservación de las muestras con ácido nítrico. Solo si estas se van a analizar en un tiempo mayor de quince días después de su recolección, es indispensable efectuar dicho procedimiento.

## ➤ DETERMINACIÓN DE LOS LÍMITES DE DETECCIÓN

### Límite superior

Para la determinación de Dureza total y Calcio, el *Standard Methods* recomienda utilizar volúmenes de muestra que no consuman más de 15 mL de EDTA. Este volumen, utilizando una alícuota de muestra de 50 mL, equivale a una concentración de Dureza total de 300 ppm  $\text{CaCO}_3$  y a una concentración de Calcio de 120 ppm Ca. Esto quiere decir, que para las condiciones del laboratorio de aguas de la CRQ, aquellas muestras con una concentración de DT y Ca superiores a estos valores, deben ser diluidas con agua destilada.

### Límite inferior

Para determinar los límites inferiores de detección y los límites de detección del método (*ver anexo I*) correspondientes a la cuantificación de los analitos Dureza total y Calcio, se realizaron los ensayos mencionados a continuación:

1. Se prepararon dos lotes con 16 muestras de blanco de reactivos cada uno, para determinar la concentración de Dureza total y Calcio.
2. Se prepararon patrones de concentración mínima distinguible de los blancos de reactivos analizados en el ensayo anterior, y se leyeron 16 veces.

Para DT se prepararon estándares de bajas concentraciones de: 0.5 – 1.0 – 1.5 – 2.0 – 2.5 – 3.0 – 5.0 – 6.0 mg/L  $\text{CaCO}_3$ .

Para Ca se prepararon estándares de bajas concentraciones de: 0.5 – 1.0 – 1.5 – 2.0 – 3.0 – 5.0 mg/L Ca.

### ☞ **Condición específica de trabajo**

La alícuota de muestra utilizada tanto para el análisis de blancos de reactivos como para el análisis de los diferentes estándares fue de 50 mL.

### ☞ **Preparación de estándares**

#### Dureza total

Los estándares para la determinación del límite de detección se prepararon por dilución de una solución estándar de carbonato de calcio de 1000 mg/L CaCO<sub>3</sub> preparada como se indica en la sección *Reactivos*.

En la siguiente tabla se indican las concentraciones de los estándares, el volumen requerido de la solución de 1000 ppm CaCO<sub>3</sub> y el volumen preparado de cada concentración.

**TABLA 25.**

<b>Concentración del estándar (ppm)</b>	<b>Volumen requerido del estándar de 1000 ppm CaCO<sub>3</sub> (mL)</b>	<b>Volumen de estándar preparado (mL)</b>
0.5	0.5	1000
1.0	1.0	1000
1.5	1.5	1000
2.0	2.0	1000
2.5	2.5	1000
3.0	3.0	1000
5.0	5.0	1000
6.0	6.0	1000

Estas soluciones se almacenaron en frascos de vidrio borosilicato y se preservaron en refrigeración.

## Calcio

Los estándares utilizados fueron preparados por dilución de un estándar primario de calcio de 1000 ppm Ca con agua destilada. En la siguiente tabla se indican las concentraciones de los estándares, el volumen requerido del estándar certificado para cada caso y el volumen preparado de cada concentración.

**TABLA 26.**

<b>Concentración del estándar (ppm)</b>	<b>Volumen requerido del estándar certificado (mL)</b>	<b>Volumen de estándar preparado (mL)</b>
0.5	0.5	1000
1.0	1.0	1000
1.5	1.5	1000
2.0	2.0	1000
3.0	3.0	1000
5.0	5.0	1000

Estas soluciones se almacenaron en frascos de vidrio borosilicato y se preservaron en refrigeración.

☞ **Resultados**

**TABLA 27. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS PARA DETERMINAR EL LÍMITE DE DETECCIÓN PARA DUREZA TOTAL SIN RECHAZO DE DATOS**

No de Ensayo	Blanco (mL)	Estándar de Carbonato de Calcio mg CaCO <sub>3</sub> /L (ppm)							
		E1 0,5	E2 1,0	E3 1,5	E4 2,0	E5 2,5	E6 3,0	E7 5,0	E8 6,0
1	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
2	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	*3,92	4,90	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	*6,87
3	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	*5,88	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	*3,92	4,90	5,88
4	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	*5,88	5,88
5	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
6	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	*6,87
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
7	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
8	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
<b>Parámetros estadísticos</b>									
Promedio	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	3,06	5,02	6,00
Desviación estándar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,33	0,34
Cv %	-o-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,93	6,66	5,63
% Error	-o-	100,00	1,00	32,67	1,00	19,20	2,08	0,45	0,06
Valor esperado	-o-	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	5,00	6,00
Valor Máximo	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	3,92	5,88	6,87
Valor Mínimo	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
Intervalo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,98	0,99
No. Datos	16	16	16	16	16	16	16	16	16
<b>Criterio T</b>									
Valor T bajo	-o-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37	0,37	0,37
Valor T alto	-o-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,56	2,56	2,56
T teórico 95%	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44
<b>Límite de Confianza (LC)</b>									
t teórico 95%	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
LC 95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,18	0,18
<b>Límites de Detección</b>									
LID	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,01
LDM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	0,87	0,88
t teórico 99% para LDM	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60

\*Estos datos se rechazaron realizando la prueba de rechazo T a los valores obtenidos para los estándares de 3.0, 5.0 y 6.0 ppm CaCO<sub>3</sub>.

**TABLA 28. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS PARA DETERMINAR EL LÍMITE DE DETECCIÓN PARA DUREZA TOTAL CON RECHAZO DE DATOS**

No de Ensayo	Blanco (mL)	Estándar de Carbonato de Calcio mg CaCO <sub>3</sub> /L (ppm)							
		E1 0,5	E2 1,0	E3 1,5	E4 2,0	E5 2,5	E5 3,0	E6 5,0	E7 6,0
1	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
2	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	-----	4,90	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	-----
3	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	-----	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	-----	4,90	5,88
4	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	-----	5,88
5	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
6	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	-----
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
7	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
8	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
<b>Parámetros estadísticos</b>									
Promedio	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
Desviación estándar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cv %	-0-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
% Error	-0-	100,00	1,00	32,67	1,00	19,20	2,00	2,00	2,00
Valor esperado	-0-	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	5,00	6,00
Valor Máximo	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
Valor Mínimo	0,05	0,00	1,01	1,01	2,02	2,02	2,94	4,90	5,88
Intervalo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
No. Datos	16	16	16	16	16	16	14	14	14
<b>Criterio T</b>									
Valor T bajo	-0-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Valor T alto	-0-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T teórico 95%	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,37	2,37	2,37
<b>Límite de Confianza (LC)</b>									
t teórico 95%	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,16	2,16	2,16
LC 95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Límites de Detección</b>									
LID	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LDM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
t teórico 99% para LDM	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,65	2,65	2,65

Cv %: coeficiente de variación  
LID: límite inferior de detección  
LDM: límite de detección del método

## ☞ **Análisis de resultados**

- Se realizó el test de GRUBBS o prueba T para el rechazo de datos dudosos:

El valor de T alto (2.56) calculado para las concentraciones de 3.0, 5.0 y 6.0 ppm  $\text{CaCO}_3$ , sobrepasó el valor de T teórico (2.44) para un límite de confianza del 95 %; por lo tanto, se debieron rechazar los valores máximos obtenidos para estas concentraciones.

- Precisión: definida en términos de desviación estándar y coeficiente de variación.

Después de realizar el rechazo de datos se observa que no hay variabilidad en los resultados obtenidos para cada grupo de estándares, permitiendo así que no existan desviaciones ni coeficientes de variación. Esto indica que la metodología aplicada en las condiciones del laboratorio presenta una elevada precisión.

- Sensibilidad:

La metodología aplicada bajo las condiciones del laboratorio no presenta la sensibilidad suficiente como para determinar las concentraciones intermedias de 0.5, 1.5 y 2.5 ppm de  $\text{CaCO}_3$ . Esto se debe a factores tales como, el inadecuado volumen mínimo de la bureta (un tamaño de gota muy grande) y el sesgo en la detección visual del punto final.

- Exactitud: definida en términos de porcentaje de error.

Para las concentraciones de 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 y 6.0 ppm de  $\text{CaCO}_3$ , se aprecia una buena exactitud, ya que los porcentajes de error se encuentran dentro del límite establecido por el laboratorio (el %Error máximo permitido es del 10%). Por otra parte, los porcentajes de error de las concentraciones intermedias de 0.5, 1.5 y 2.5 ppm  $\text{CaCO}_3$  exceden este límite y por consiguiente indican una

baja exactitud de la metodología empleada para la determinación de estas concentraciones.

- Límite de confianza:

La ausencia de desviaciones en todas las concentraciones analizadas, no permitió definir un intervalo de aceptación para cada una de ellas.

- Límites de detección:

Estadísticamente fue imposible determinar los límites de detección (LID y LDM) ya que estos dependen de la desviación estándar obtenida en cada grupo de datos. Al ocurrir esto, el límite de detección se debió estimar, teniendo en cuenta los análisis anteriores. A partir de la concentración de 2.5 ppm  $\text{CaCO}_3$  se observa que los porcentajes de error se encuentran por debajo del límite permitido (10%), por lo tanto el límite de detección estimado, teniendo en cuenta estos resultados, es de **3.0 ppm  $\text{CaCO}_3$** .

**TABLA 29. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS PARA DETERMINAR EL LÍMITE DE DETECCIÓN PARA CALCIO**

No de Ensayo	Blanco (mL)	Estándar de Calcio mg Ca/L (ppm)					
		E1 0,5	E2 1,0	E3 1,5	E4 2,0	E6 3,0	E7 5,0
1	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
2	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
3	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
4	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
5	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
6	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
7	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
8	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
<b>Parámetros estadísticos</b>							
Promedio	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
Desviación estándar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cv %	-o-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
% Error	-o-	62,00	21,00	8,00	1,00	7,67	5,00
Valor esperado	-o-	0,50	1,00	1,50	2,00	3,00	5,00
Valor Máximo	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
Valor Mínimo	0,00	0,81	1,21	1,62	2,02	3,23	5,25
Intervalo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
No. Datos	16	16	16	16	16	16	16
<b>Criterio T</b>							
Valor T bajo	-o-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Valor T alto	-o-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T teórico 95%	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44
<b>Límite de Confianza (LC)</b>							
t teórico 95%	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
LC 95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Límites de Detección</b>							
LID	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LDM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
t teórico 99% para LDM	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60

Cv %: coeficiente de variación  
LID: límite inferior de detección  
LDM: límite de detección del método

## ☞ **Análisis de resultados**

- **Precisión:** definida en términos de desviación estándar y coeficiente de variación.

No hay variabilidad en los resultados obtenidos para cada grupo de estándares, por lo tanto no existen desviaciones ni coeficientes de variación. Esto indica que la metodología aplicada en las condiciones del laboratorio presenta una elevada precisión.

- **Exactitud:** definida en términos de porcentaje de error.

Para las concentraciones de 0.5 y 1.0 ppm Ca, se aprecian porcentajes de error que están por encima de los límites permitidos por el laboratorio (límite máximo 10%). Esta baja exactitud se debe a la poca sensibilidad de la bureta utilizada, ya que el volumen mínimo que ofrece es muy alto para poder determinar estas bajas concentraciones y por lo tanto, se puede evidenciar la presencia de errores instrumentales.

Por otra parte, las concentraciones de 1.5, 2.0, 3.0 y 5.0 ppm Ca, presentan una buena exactitud ya que sus porcentajes de error sí se encuentran dentro de los límites establecidos por el laboratorio.

- **Criterio T para rechazo de datos:**

No hubo rechazo de datos ya que la ausencia de una desviación en cada uno de los grupos de diferente concentración, no permitió el cálculo de valores T, que pudiesen ser comparados con el T teórico.

- **Límite de confianza:**

La ausencia de desviaciones en todas las concentraciones analizadas, no permitió definir un intervalo de aceptación para cada una de ellas.

- Límites de detección:

Estadísticamente fue imposible determinar los límites de detección (LID y LDM) ya que estos dependen de la desviación estándar obtenida en cada grupo de datos. Al ocurrir esto, el límite de detección se debió estimar, teniendo en cuenta los análisis anteriores. A partir de la concentración de 1.5 ppm Ca se observa que los porcentajes de error se encuentran por debajo del límite permitido (10%), por lo tanto el límite de detección estimado, teniendo en cuenta estos resultados, es de **2.0 ppm Ca**.

### ☞ **Conclusiones**

- Para las condiciones del laboratorio de aguas de la CRQ se estimaron los límites de detección para los parámetros Dureza Total y Calcio por el método titulométrico de EDTA.
- El límite de detección estimado para el análisis de Dureza Total, teniendo en cuenta la concentración que mejor exactitud presentó, es de **3.0 ppm de CaCO<sub>3</sub>**.
- El límite de detección estimado para el análisis de Calcio, teniendo en cuenta la concentración que mejor exactitud presentó, es de **2.0 ppm de Ca**.

## **6.2 PROCEDIMIENTO DE ESTANDARIZACIÓN (VALIDACIÓN)**

Luego de realizada la etapa de prevalidación se prosiguió a la estandarización teniendo en cuenta las conclusiones obtenidas en esta última. Esta etapa, al igual que la prevalidación, está constituida por una serie de pasos relevantes, que son:

- Parte experimental o de mediciones
- Análisis estadístico de los resultados
- Elaboración de cartas de control

### **6.2.1 Parte experimental o de mediciones**

La parte experimental consiste en la corrida de las “muestras” y el registro de los resultados para cada grupo diario de ensayos.

Antes de iniciar el proceso de estandarización se garantizó que los métodos estuviesen montados y que los materiales y equipos de medición funcionaran en óptimas condiciones para la lectura de las muestras.

Para la ejecución de esta etapa se debió cumplir con las siguientes condiciones:

- Analizar cada grupo de muestras el mismo día.
- Iniciar el proceso siempre a la misma hora y lo suficientemente temprano para que se pueda cumplir con el análisis de todas las muestras, teniendo en cuenta que pueden ocurrir imprevistos.
- Lavar previamente todo el material de vidrio de acuerdo con el procedimiento establecido en el laboratorio para cada uso.

- Efectuar el procedimiento con la supervisión de un profesional Químico.
- Diligenciar el formato de captura de datos en el mismo momento en que estos se obtienen (no transcribir, copiar, etc.). Las cifras erradas se deben corregir inmediatamente dejando constancia por parte del analista en forma clara en que consistió el error. **(12)**

### **Grupo básico de muestras**

El siguiente fue el grupo básico de muestras que se determinó por duplicado cada día, durante ocho días de ensayos:

#### ***Dureza total***

**BK<sub>1</sub>**: blanco de reactivos con 5 gotas de buffer

**BK<sub>2</sub>**: blanco de reactivos con 2.0 mL de buffer

**Eb**: estándar de baja concentración, 5 mg/L de CaCO<sub>3</sub>

**Em<sub>1</sub>**: estándar de concentración media, 50 mg/L de CaCO<sub>3</sub>

**Em<sub>2</sub>**: estándar de concentración media, 100 mg/L de CaCO<sub>3</sub>

**EA<sub>1</sub>**: estándar de alta concentración, 200 mg/L de CaCO<sub>3</sub>

**EA<sub>2</sub>**: estándar de alta concentración, 1000 mg/L de CaCO<sub>3</sub>

**M<sub>1</sub>**: muestra natural de baja concentración

**M<sub>2</sub>**: muestra natural de concentración media

**MI<sub>1</sub>**: muestra industrial de concentración media

**MI<sub>2</sub>**: muestra industrial de alta concentración

**M<sub>1</sub>Ab**: M<sub>1</sub> adicionada con nivel bajo

**M<sub>2</sub>Am**: M<sub>2</sub> adicionada con nivel medio

#### ***Calcio***

**BK**: blanco de reactivos

**Eb**: estándar de baja concentración, 2 mg/L de Ca

**Em<sub>1</sub>**: estándar de concentración media, 20 mg/L de Ca

**Em<sub>2</sub>**: estándar de concentración media, 50 mg/L de Ca

**EA<sub>1</sub>**: estándar de alta concentración, 100 mg/L de Ca

**EA<sub>2</sub>**: estándar de alta concentración, 200 mg/L de Ca

**M<sub>1</sub>**: muestra natural de baja concentración

**M<sub>2</sub>**: muestra natural de concentración media

**MI<sub>1</sub>**: muestra industrial de concentración media

**MI<sub>2</sub>**: muestra industrial de alta concentración

**M<sub>1</sub>Ab**: M<sub>1</sub> adicionada con nivel bajo

**M<sub>2</sub>Am**: M<sub>2</sub> adicionada con nivel medio

### **Condiciones específicas de trabajo**

Estas condiciones se establecieron en base a las fuentes bibliográficas como son la prevalidación del método y el *Standard Methods*.

### ***Dureza total***

- Volumen de las muestras (BK<sub>1</sub>, BK<sub>2</sub>, Eb, Em<sub>1</sub>, Em<sub>2</sub>, EA<sub>1</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>1</sub>Ab, MI<sub>1</sub>): 50 mL.
- Volumen de las muestras (EA<sub>2</sub>, MI<sub>2</sub>): 5 mL diluidos a 50 mL con agua destilada.
- Volumen de las muestras (M<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>Am): 50 mL diluidos a 100 mL con agua destilada.
- Volumen de buffer utilizado en las muestras (BK<sub>1</sub>, Eb, Em<sub>1</sub>, Em<sub>2</sub>, EA<sub>1</sub>, EA<sub>2</sub>, MI<sub>1</sub>, MI<sub>2</sub>): 5 gotas.
- Volumen de buffer utilizado en las muestras (BK<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>Ab, M<sub>2</sub>Am): 2.0 mL.

## **Calcio**

- Volumen de las muestras (BK, Eb, Em<sub>1</sub>, Em<sub>2</sub>, EA<sub>1</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>1</sub>Ab, M<sub>1</sub>): 50 mL
- Volumen de la muestra (EA<sub>2</sub>): 10 mL diluidos a 50 mL con agua destilada
- Volumen de la muestra (M<sub>2</sub>): 5 mL diluidos a 50 mL con agua destilada
- Volumen de las muestras (M<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>Am): 50 mL diluidos a 100 mL con agua destilada
- Se utilizaron gotas de NaOH 1N y 6N para la neutralización y el ajuste del pH a 12 o 13

## **Criterios de verificación**

- Cantidad de reactivos adicionados

En la Etapa de Prevalidación se verificó la cantidad necesaria de reactivos para el análisis de cada muestra involucrada en la validación.

- Chequeo del EDTA titulante

Antes y después de la validación se verificó la concentración del EDTA titulante utilizando un estándar certificado de Calcio de 1002 ppm y los reactivos necesarios para la determinación de este analito.

## **Muestras involucradas en la validación**

### ***Dureza total***

#### ➤ Blanco de reactivos

Contiene todos los reactivos que se utilizan en el método de análisis excepto el analito de interés, en este caso calcio y magnesio, que son reemplazados por agua destilada. Si dicho analito se encuentra presente en alguno de los reactivos o en el agua ultrapura, este será eliminado teóricamente por corrección entre el blanco y la muestra problema.

#### ➤ Soluciones estándar de carbonato de calcio de 50, 100, 200 y 1000 mg/L $\text{CaCO}_3$

Se preparó 1 L de cada una de estas soluciones pesando 0.05 (50 ppm), 0.100 (100 ppm), 0.200 (200 ppm) y 1.000 g (1000 ppm) de  $\text{CaCO}_3$  anhidro en erlenmeyers de 500 mL. Se colocó un embudo en cada matraz y se añadió poco a poco HCl 1+1 hasta la disolución total del  $\text{CaCO}_3$ . A cada erlenmeyer se le adicionó 200 mL de agua destilada y se hirvieron por unos minutos para expeler el  $\text{CO}_2$ . Después de enfriar, se adicionaron 3 gotas de rojo de metilo indicador y se hicieron los respectivos ajustes a color naranja intermedio (pH neutro) adicionando  $\text{NH}_4\text{OH}$  3N o HCl 1+1, según se requirió. Cada solución se transfirió cuantitativamente a su respectivo balón, y se diluyó a 1000 mL con agua destilada. Estas soluciones se almacenaron en frascos de vidrio borosilicato y se preservaron en refrigeración.

#### ➤ Solución estándar de carbonato de calcio de 5 mg/L $\text{CaCO}_3$

Se preparó 1L de esta solución diluyendo 5 mL de la solución estándar de carbonato de calcio de 1000 mg/L  $\text{CaCO}_3$  en agua destilada y aforando a 1000 mL. Ésta solución se almacenó en un frasco de vidrio borosilicato y se conservó en refrigeración.

## Calcio

### ➤ Blanco de reactivos

Contiene todos los reactivos que se utilizan en el método de análisis excepto el analito de interés, en este caso calcio, el cual es reemplazado por agua destilada. Si dicho analito se encuentra presente en alguno de los reactivos o en el agua ultrapura, este será eliminado teóricamente por corrección entre el blanco y la muestra problema.

### ➤ Soluciones estándar de calcio

Los estándares utilizados en la presente validación fueron preparados por dilución de un estándar primario de calcio de 1002 ppm Ca con agua destilada. En la siguiente tabla se indican las concentraciones de dichos estándares, el volumen requerido del estándar certificado para cada caso y el volumen preparado de cada concentración.

**TABLA 30.**

<b>código</b>	<b>Concentración del estándar (ppm)</b>	<b>Volumen requerido del estándar certificado (mL)</b>	<b>Volumen de estándar preparado (mL)</b>
<b>Eb</b>	2.0	2.0	1000
<b>Em1</b>	20	20	1000
<b>Em2</b>	50	50	1000
<b>EA1</b>	100	100	1000
<b>EA2</b>	200	50	250

Estas soluciones se almacenaron en frascos de vidrio borosilicato y se preservaron en refrigeración.

## ***Dureza total y Calcio***

Las muestras descritas a continuación fueron seleccionadas teniendo en cuenta los antecedentes de las mismas, los cuales proporcionaron valores de Dureza total y Calcio apropiados para las pretenciones de la validación. Por otra parte su proveniencia de aguas residuales, superficiales e industriales representa las características comunes de aquellas muestras que ingresan y se analizan en el laboratorio constantemente.

### ➤ Muestra natural de concentración baja

Colectada en la Quebrada El Crucero, 300 metros antes del peaje Armenia-Pereira.

Se colectó un volumen total de 7 L en un tarro plástico con capacidad de 2 galones. Se preservó con ácido nítrico concentrado a  $\text{pH} < 2$  y se mantuvo refrigerada a 4 °C. Diariamente se retiraba del refrigerador en horas tempranas de la mañana para permitir que alcanzara la temperatura ambiente, se agitaba antes de su uso y se pipeteaban cuatro alícuotas (dos para DT y dos para Ca) de 50 mL para el respectivo análisis.

### ➤ Muestra natural de concentración media

Colectada en la Quebrada Armenia bajo el puente ubicado entre el Barrio La Adiela y el Barrio Las Colinas. Treinta metros antes de ésta estación se vierten aguas residuales.

Se colectó un volumen total de 7 L en un tarro plástico de 2 galones. Se preservó con ácido nítrico concentrado a  $\text{pH} < 2$  y se mantuvo refrigerada a 4 °C. Diariamente se sacaban para el análisis cuatro porciones (dos para DT y dos para Ca) de 50 mL, sometiendo la muestra a agitación constante para lograr una buena homogenización, y permitiendo además que alcanzara la temperatura ambiente.

**NOTA:** Las muestras  $M_1$  y  $M_2$  fueron preservadas con ácido nítrico debido a que su recolección se realizó en un periodo mayor de quince días antes de los análisis de validación.

➤ Muestra Industrial de concentración media

Se colectó un volumen total de 4 L en un galón de plástico. Se mantuvo refrigerada a 4 °C y diariamente se sacaban para el análisis cuatro porciones (dos para DT y dos para Ca) de 50 mL, sometiendo la muestra a agitación constante para lograr una buena homogenización, y permitiendo que alcanzara la temperatura ambiente.

➤ Muestra Industrial de concentración alta

Características:

- Muestra de agua subterránea proveniente de excavación
- Muestra de matriz compleja (alto contenido de sólidos inorgánicos)

Se colectó un volumen total de 4 L en un galón de plástico. En base a los resultados de la prevalidación se tomó una porción de 500 mL, a la cual se le realizó una digestión preliminar con  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ . Después de la digestión, la muestra fue neutralizada a  $\text{pH} \approx 8.0$  con NaOH concentrado y 1N, se filtró para eliminar los precipitados formados y se preservó en refrigeración a 4 °C en un frasco de vidrio borosilicato. Diariamente se retiraba del refrigerador en horas tempranas de la mañana para permitir que alcanzara la temperatura ambiente, se sometía a agitación constante y se tomaban cuatro porciones (dos para DT y dos para Ca) de 5 mL para el análisis.

➤ Muestra natural adicionada de concentración baja

Se prepararon 2 L de esta solución adicionando 5 mL de estándar de carbonato de calcio de 1000 ppm  $\text{CaCO}_3$  por cada litro en un balón de 1000 mL y aforando hasta completar volumen con la muestra de concentración baja

(Quebrada El Crucero). Esta muestra se almacenó en un galón de plástico y se preservó en refrigeración a 4 °C. Para el análisis se retiró diariamente del refrigerador en horas tempranas de la mañana para permitir que alcanzara la temperatura ambiente. Se sometió a agitación por un tiempo prolongado y se tomaron cuatro alícuotas (dos para DT y dos para Ca) de 50 mL para el análisis.

**NOTA:** teóricamente se adicionaron 5 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  para Dureza total y 2 mg de  $\text{Ca}/\text{L}$  para Calcio.

➤ Muestra natural adicionada de concentración media

Se prepararon 2 L de esta solución adicionando 20 mL de estándar de carbonato de calcio de 1000 ppm  $\text{CaCO}_3$  por cada litro en un balón de 1000 mL y aforando hasta completar volumen con la muestra natural de concentración media (Quebrada Armenia).

Esta muestra se almacenó en un galón de plástico y se preservó en refrigeración a 4 °C. Para el análisis se retiraba diariamente del refrigerador en horas tempranas de la mañana y se agitaba constantemente para lograr una buena homogenización. Se tomaban cuatro alícuotas (dos para DT y dos para Ca) de 50 mL para la respectiva determinación.

**NOTA:** teóricamente se adicionaron 20 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  para Dureza total y 8 mg de  $\text{Ca}/\text{L}$  para Calcio.

## **Procedimiento de validación**

### ***Dureza total***

#### ➤ Blanco de reactivos

Se corrieron por duplicado dos blancos de reactivos identificados con las siglas BK<sub>1</sub> y BK<sub>2</sub>. Ambos se prepararon con iguales cantidades de NaCN inhibidor y de NET indicador, sin embargo, el volumen de buffer adicionado fue diferente para cada uno de ellos, debido a la gran desigualdad de pH entre algunas de las muestras analizadas.

Al blanco de reactivos BK<sub>1</sub>, se le adicionaron 5 gotas de solución tampón, cantidad suficiente para ajustar el pH a  $10 \pm 0.1$ . Este blanco se utilizó para la corrección de las muestras identificadas con los códigos Eb, Em<sub>1</sub>, Em<sub>2</sub>, EA<sub>1</sub>, EA<sub>2</sub>, MI<sub>1</sub> y MI<sub>2</sub>.

Para el blanco de reactivos BK<sub>2</sub> se utilizaron 2.0 mL de buffer, volumen requerido por las muestras previamente acidificadas e identificadas con los códigos M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>Ab y M<sub>2</sub>Am, para el ajuste del pH a  $10 \pm 0.1$ .

El volumen de agua destilada utilizada por cada duplicado tanto del BK<sub>1</sub> como del BK<sub>2</sub> fue de 50 mL.

#### ➤ Soluciones estándar de carbonato de calcio de 5, 50, 100 y 200 ppm CaCO<sub>3</sub>

Se corrieron por duplicado 50 mL de cada una de estas soluciones estándar. El volumen de solución amortiguadora necesario para ajustar el pH a  $10 \pm 0.1$  fue de 5 gotas.

#### ➤ Solución estándar de carbonato de calcio de 1000 ppm CaCO<sub>3</sub> y Muestra Industrial de concentración alta

Conociendo de antemano los valores aproximados de la dureza total de estas dos muestras, se determinó la necesidad de tomar alícuotas más pequeñas que gastasen un volumen de EDTA incluido dentro de los límites de detección inferior y superior establecidos. Para tal fin, se corrieron por duplicado 5 mL de cada una de estas muestras diluidos a 50 mL con agua destilada. En ambos casos se utilizaron 5 gotas de buffer para el ajuste del pH a  $10 \pm 0.1$ .

➤ Muestra industrial de concentración media

Se emplearon diariamente dos alícuotas de 50 mL para el respectivo análisis. Cinco gotas de solución amortiguadora fueron necesarias para el ajuste del pH a  $10 \pm 0.1$ .

➤ Muestra natural de concentración baja y muestra natural adicionada de concentración baja

Gracias a que estas muestras se acidularon inicialmente con  $\text{HNO}_3$  concentrado, se requirieron 2.0 mL de solución buffer para ajustar el pH a  $10 \pm 0.1$ . Para el análisis, se corrieron dos alícuotas de 50 mL de cada una de las muestras.

➤ Muestra natural de concentración media y muestra natural adicionada de concentración media

En la prevalidación se determinó que el grado de turbiedad que presentaban estas muestras, podía ser contrareestado por dilución de las mismas con agua destilada en proporción 1:1. Por lo tanto, para el análisis se emplearon dos alícuotas de 50 mL de cada una, diluidas a 100 mL con agua destilada.

Al igual que las muestras anteriores, también se hizo necesaria la adición de 2.0 mL de solución tampón por cada muestra para el ajuste del pH a  $10 \pm 0.1$ .

## **Calcio**

### ➤ Blanco de reactivos

Los diferentes valores de pH que presentaban tanto los estándares como las muestras naturales conllevaron, en cada caso, a la utilización de diferentes cantidades de hidróxido de sodio necesario para el ajuste del pH entre 12 y 13.

En la prevalidación se corrieron junto con cada muestra (estándares y muestras naturales) blancos que contenían iguales cantidades de NaOH que la muestra a la que correspondían. Sin embargo, en todos los casos el resultado fue el mismo; pues sin importar la cantidad de NaOH empleado, la ausencia del ion calcio en cada blanco fue total con la utilización de este método.

Este desenlace permitió concluir y suponer que para la obtención de correctos resultados en la validación, no era necesaria la corrección por blanco de reactivos, y que la cantidad de NaOH utilizada no era determinante, siempre y cuando el pH de titulación estuviese entre 12 y 13.

Como el proceso de validación lo requiere y por cuestiones de control, se corrió por duplicado un blanco de reactivos identificado con el código BK durante los ocho días del ensayo con cada grupo de muestras. Este BK, compuesto por 50 mL de agua destilada, consumió 12 gotas de NaOH 1N, que era la cantidad requerida para el ajuste al pH de la titulación, y una cantidad adecuada de indicador elegida diariamente por el analista.

### ➤ Soluciones estándar de calcio de 2.0, 20, 50 y 100 ppm Ca

Diariamente se corrieron por duplicado 50 mL de cada una de estas soluciones estándar. El ajuste del pH se realizó con NaOH 1N y 6N y el volumen requerido fue diferente para cada muestra debido a la diversidad de pH.

### ➤ Solución estándar de calcio de 200 ppm Ca

Con el fin de que el volumen de EDTA gastado en la titulación de esta solución estuviese dentro de los límites de detección inferior y superior establecidos, se determinó correr por duplicado una alícuota de 10 mL diluida a 50 mL con agua destilada. Al igual que para los demás estándares, se requirió también de NaOH 1N y 6N para el ajuste del pH entre 12 y 13.

- Muestra natural de baja concentración y muestra natural adicionada de concentración baja

Se emplearon diariamente dos alícuotas de 50 mL para el respectivo análisis. Siete gotas de NaOH 6N y diez gotas de NaOH 1N fueron necesarias para el ajuste al pH de la titulación.

- Muestra natural de concentración media y muestra natural adicionada de concentración media

Teniendo en cuenta el grado de turbiedad que presentaban estas muestras y los resultados obtenidos en la prevalidación, se determinó la utilización diaria de dos alícuotas de 50 mL de cada muestra diluidas a 100 mL con agua destilada. El rango de pH se logró con la adición de diez gotas de NaOH 6N y siete gotas de NaOH 1N.

- Muestra industrial de concentración media

Se titularon dos alícuotas de 50 mL durante cada día de la validación. Con trece gotas de NaOH 1N se alcanzó el pH apropiado.

- Muestra industrial de alta concentración

Debido al alto valor de concentración en calcio de esta muestra (aprox. 190 ppm Ca) se hizo necesario tomar una alícuota menor de 50 mL que consumiera un volumen de EDTA permitido dentro de los límites de detección establecidos. Por ello, se emplearon dos porciones de 5 mL diluidas cada una a 50 mL con

agua destilada y posteriormente acidificadas a pH 12-13 con catorce gotas de NaOH 1N.

## 6.2.2 Análisis estadístico de resultados

### ☞ Resultados validación Dureza Total

**TABLA 31. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS DE ESTÁNDARES Y MUESTRAS INDUSTRIALES SIN RECHAZO DE DATOS**

No de Ensayo	BK1 (mL)	mg/L CaCO <sub>3</sub> (ppm)						
		Eb 5.0	Em1 50	Em2 100	EA1 200	EA2 1000	MI 1	MI 2
1	0,05	6,0	50,3	98,7	198,4	996,8	118,8	1017,0
	0,05	5,0	50,3	99,7	199,4	986,8	119,8	1027,0
2	0,05	5,5	49,8	98,2	198,9	991,8	118,3	1002,0
	0,10	5,5	48,8	99,2	198,9	981,7	118,3	1012,0
3	0,05	4,5	48,8	98,2	198,9	*961,6	118,3	1002,0
	0,10	*3,5	48,8	98,2	197,9	981,7	118,3	1002,0
4	0,05	5,0	48,3	98,7	198,4	976,7	118,8	1017,0
	0,05	5,0	49,3	98,7	197,4	976,7	118,8	1007,0
5	0,05	5,0	49,3	98,7	199,4	986,8	119,8	1007,0
	0,05	6,0	49,3	99,7	198,4	986,8	118,8	1017,0
6	0,05	5,0	49,3	99,7	199,4	976,7	118,8	1007,0
	0,05	5,0	49,3	99,7	198,4	976,7	119,8	1017,0
7	0,05	5,0	50,3	99,7	200,4	986,8	119,8	1007,0
	0,05	6,0	49,3	98,7	198,4	976,7	119,8	1017,0
8	0,05	6,0	50,3	99,7	198,4	986,8	118,8	1007,0
	0,05	5,0	49,3	98,7	199,4	986,8	119,8	1017,0
<b>Parámetros estadísticos</b>								
Promedio	0,06	5,2	49,5	99,0	198,7	982,4	119,1	1011,4
Desviación estándar	-o-	0,7	0,6	0,6	0,7	8,2	0,6	7,3
Cv %	-o-	12,7	1,3	0,6	0,4	0,8	0,5	0,7
% Error	-o-	4,4	1,1	1,0	0,6	1,8	-o-	-o-
% Recuperación	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-
Valor esperado	-o-	5,0	50,0	100,0	200,0	1000,0	-o-	-o-
Valor Máximo	0,10	6,0	50,3	99,7	200,4	996,8	119,8	1027,0
Valor Mínimo	0,05	3,5	48,3	98,2	197,4	961,6	118,3	1002,0
Intervalo	0,05	2,5	2,0	1,5	3,0	35,2	1,5	25,0
No. Datos	16	16	16	16	16	16	16	16
<b>Criterio T</b>								
Valor T bajo	-o-	2,6	1,8	1,4	1,8	2,5	1,2	1,3
Valor T alto	-o-	1,2	1,4	1,1	2,3	1,8	1,2	2,1
T teórico 95%	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44
<b>Limite de Confianza (LC)</b>								
t teórico 95%	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
LC 95	-o-	0,4	0,3	0,3	0,4	4,4	0,3	3,9

\*Estos datos se rechazaron realizando la prueba de rechazo T a los valores obtenidos para los estándares de 5.0 y 1000 ppm CaCO<sub>3</sub>.

**TABLA 32. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS DE ESTÁNDARES Y MUESTRAS INDUSTRIALES CON RECHAZO DE DATOS**

No de Ensayo	BK1 (mL)	mg/L CaCO <sub>3</sub> (ppm)						
		Eb 5.0	Em1 50	Em2 100	EA1 200	EA2 1000	MI 1	MI 2
1	0,05	6,0	50,3	98,7	198,4	996,8	118,8	1017,0
	0,05	5,0	50,3	99,7	199,4	986,8	119,8	1027,0
2	0,05	5,5	49,8	98,2	198,9	991,8	118,3	1002,0
	0,10	5,5	48,8	99,2	198,9	981,7	118,3	1012,0
3	0,05	4,5	48,8	98,2	198,9	-----	118,3	1002,0
	0,10	-----	48,8	98,2	197,9	981,7	118,3	1002,0
4	0,05	5,0	48,3	98,7	198,4	976,7	118,8	1017,0
	0,05	5,0	49,3	98,7	197,4	976,7	118,8	1007,0
5	0,05	5,0	49,3	98,7	199,4	986,8	119,8	1007,0
	0,05	6,0	49,3	99,7	198,4	986,8	118,8	1017,0
6	0,05	5,0	49,3	99,7	199,4	976,7	118,8	1007,0
	0,05	5,0	49,3	99,7	198,4	976,7	119,8	1017,0
7	0,05	5,0	50,3	99,7	200,4	986,8	119,8	1007,0
	0,05	6,0	49,3	98,7	198,4	976,7	119,8	1017,0
8	0,05	6,0	50,3	99,7	198,4	986,8	118,8	1007,0
	0,05	5,0	49,3	98,7	199,4	986,8	119,8	1017,0
<b>Parámetros estadísticos</b>								
Promedio	0,06	5,3	49,5	99,0	198,7	983,7	119,1	1011,4
Desviación estándar	-o-	0,5	0,6	0,6	0,7	6,3	0,6	7,3
Cv %	-o-	9,3	1,3	0,6	0,4	0,6	0,5	0,7
% Error	-o-	6,7	1,1	1,0	0,6	1,6	-o-	-o-
% Recuperación	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-
Valor esperado	-o-	5,0	50,0	100,0	200,0	1000,0	-o-	-o-
Valor Máximo	0,10	6,0	50,3	99,7	200,4	996,8	119,8	1027,0
Valor Mínimo	0,05	4,5	48,3	98,2	197,4	976,7	118,3	1002,0
Intervalo	0,05	1,5	2,0	1,5	3,0	20,1	1,5	25,0
No. Datos	16	15	16	16	16	15	16	16
<b>Criterio T</b>								
Valor T bajo	-o-	1,6	1,8	1,4	1,8	1,1	1,2	1,3
Valor T alto	-o-	1,4	1,4	1,1	2,3	2,1	1,2	2,1
T teórico 95%	2,44	2,41	2,44	2,44	2,44	2,41	2,44	2,44
<b>Limite de Confianza (LC)</b>								
t teórico 95%	2,13	2,14	2,13	2,13	2,13	2,14	2,13	2,13
LC 95	-o-	0,3	0,3	0,3	0,4	3,3	0,3	3,9

Cv %: coeficiente de variación

**TABLA 33. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS DE MUESTRAS NATURALES Y ADICIONADOS**

No de Ensayo	BK2 (mL)	mg/L CaCO <sub>3</sub> (ppm)			
		M1	M2	M1Ab	M2Am
1	0,15	14,1	63,4	19,1	82,6
	0,15	15,1	62,4	19,1	81,6
2	0,15	14,1	62,4	19,1	80,6
	0,15	15,1	63,4	20,1	81,6
3	0,15	14,1	62,4	19,1	82,6
	0,15	14,1	63,4	19,1	81,6
4	0,15	15,1	63,4	19,1	81,6
	0,15	14,1	62,4	19,1	82,6
5	0,15	14,1	63,4	19,1	82,6
	0,15	15,1	63,4	19,1	81,6
6	0,15	15,1	63,4	19,1	81,6
	0,15	15,1	63,4	19,1	81,6
7	0,15	14,1	63,4	20,1	82,6
	0,15	15,1	64,4	20,1	81,6
8	0,15	15,1	63,4	20,1	81,6
	0,15	15,1	63,4	20,1	81,6
<b>Parámetros estadísticos</b>					
Promedio	0,15	14,7	63,2	19,4	81,8
Desviación est.	-o-	0,5	0,5	0,5	0,6
Cv %	-o-	3,5	0,9	2,5	0,7
% Error	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-
% Recuperación	-o-	-o-	-o-	95,7	92,8
Valor esperado	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-
Valor Máximo	0,15	15,1	64,4	20,1	82,6
Valor Mínimo	0,15	14,1	62,4	19,1	80,6
Intervalo	0,00	1,0	2,0	1,0	2,0
No. Datos	16	16	16	16	16
<b>Criterio T</b>					
Valor T bajo	-o-	1,1	1,5	0,7	2,2
Valor T alto	-o-	0,9	2,2	1,4	1,3
T teórico 95%	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44
<b>Limite de Confianza (LC)</b>					
t teórico 95%	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
LC 95	-o-	0,3	0,3	0,3	0,3

Cv %: coeficiente de variación

### ☞ **Análisis de resultados validación Dureza Total**

- Se realizó el test de GRUBBS o prueba T para el rechazo de datos dudosos:

Los valores de T bajo (2.6 y 2.5) calculados para las concentraciones de 5.0 y 1000 ppm  $\text{CaCO}_3$  respectivamente, sobrepasaron el valor de T teórico (2.44) para un límite de confianza del 95 %; por lo tanto, se debieron descartar los valores mínimos obtenidos para estas concentraciones.

- Exactitud: definida en términos de porcentaje de error.

Los estándares (preparados en el laboratorio) de concentración 5.0, 50, 100, 200 y 1000 ppm de  $\text{CaCO}_3$ , presentan una buena exactitud, ya que sus porcentajes de error se encuentran dentro del límite establecido por el laboratorio (%Error máximo permitido, 10%).

- Precisión: definida en términos de coeficiente de variación o grado de aproximación obtenido para las replicas de una misma muestra.

Tanto para los estándares como para las muestras industriales, naturales y adicionados, se observa una alta precisión, ya que los coeficientes de variación obtenidos se encuentran dentro de los límites aceptados por el laboratorio (Cv máximo permitido, 10%).

- Porcentaje de recuperación: capacidad que tiene el procedimiento analítico para determinar la especie química que se le ha adicionado a la muestra.

Los adicionados de baja y mediana concentración (M1Ab y M2Am) presentaron recuperaciones del 96 y 93% respectivamente. Esto indica que la determinación de DT a través de este método presenta un buen porcentaje de recuperación.

☞ **Resultados validación Calcio**

**TABLA 34. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS DE ESTÁNDARES Y MUESTRAS INDUSTRIALES SIN RECHAZO DE DATOS**

No de Ensayo	BK (mL)	mg/L Ca (ppm)						
		Eb 2,0	Em1 20	Em2 50	EA1 100	EA2 200	MI 1	MI 2
1	0,00	2,02	20,2	50,4	100,4	199,6	47,2	185,5
	0,00	2,02	20,2	50,4	100,0	201,6	47,2	181,4
2	0,00	2,02	20,6	50,4	100,4	201,6	47,2	185,5
	0,00	2,02	20,2	50,0	100,0	199,6	47,2	185,5
3	0,00	2,02	20,2	50,8	100,4	199,6	47,2	185,5
	0,00	2,02	20,6	50,0	100,0	199,6	47,2	189,5
4	0,00	*2,42	20,2	50,4	100,4	203,6	47,6	185,5
	0,00	2,02	20,2	50,0	100,4	199,6	47,2	189,5
5	0,00	2,02	20,2	50,4	100,8	201,6	47,2	185,5
	0,00	2,02	20,2	50,4	100,0	199,6	47,6	181,4
6	0,00	2,02	20,2	50,4	100,4	201,6	47,6	185,5
	0,00	2,02	19,8	50,4	100,0	197,6	47,2	181,4
7	0,00	2,02	20,2	50,4	100,4	199,6	47,2	185,5
	0,00	2,02	20,2	50,0	99,6	199,6	47,2	185,5
8	0,00	2,02	20,2	50,4	100,4	201,6	47,2	189,5
	0,00	2,02	20,2	50,4	100,0	199,6	47,2	185,5
<b>Parámetros estadísticos</b>								
Promedio	0,00	2,05	20,2	50,3	100,2	200,3	47,2	185,5
Desviación estándar	-o-	0,10	0,2	0,2	0,3	1,4	0,2	2,6
Cv %	-o-	4,89	0,9	0,4	0,3	0,7	0,3	1,4
% Error	-o-	2,25	0,9	0,6	0,2	0,2	-o-	-o-
% Recuperación	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-
Valor esperado	-o-	2,00	20,0	50,0	100,0	200,0	-o-	-o-
Valor Máximo	0,00	2,42	20,6	50,8	100,8	203,6	47,6	189,5
Valor Mínimo	0,00	2,02	19,8	50,0	99,6	197,6	47,2	181,4
Intervalo	0,00	0,40	0,8	0,8	1,2	6,0	0,4	8,1
No. Datos	16	16	16	16	16	16	16	16
<b>Criterio T</b>								
Valor T bajo	-o-	0,25	2,4	1,5	2,2	1,9	0,5	1,6
Valor T alto	-o-	3,75	2,1	2,2	2,0	2,3	2,0	1,6
T teórico 95%	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44
<b>Limite de Confianza (LC)</b>								
t teórico 95%	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
LC 95	-o-	0,05	0,1	0,1	0,2	0,8	0,1	1,4

\*Este dato se rechazó realizando la prueba de rechazo T a los valores obtenidos para el estándar de 2.0 ppm Ca.

**TABLA 35. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS DE ESTÁNDARES Y MUESTRAS INDUSTRIALES CON RECHAZO DE DATOS**

No de Ensayo	BK (mL)	mg/L Ca (ppm)						
		Eb 2,0	Em1 20	Em2 50	EA1 100	EA2 200	MI 1	MI 2
1	0,00	2,02	20,2	50,4	100,4	199,6	47,2	185,5
	0,00	2,02	20,2	50,4	100,0	201,6	47,2	181,4
2	0,00	2,02	20,6	50,4	100,4	201,6	47,2	185,5
	0,00	2,02	20,2	50,0	100,0	199,6	47,2	185,5
3	0,00	2,02	20,2	50,8	100,4	199,6	47,2	185,5
	0,00	2,02	20,6	50,0	100,0	199,6	47,2	189,5
4	0,00	-----	20,2	50,4	100,4	203,6	47,6	185,5
	0,00	2,02	20,2	50,0	100,4	199,6	47,2	189,5
5	0,00	2,02	20,2	50,4	100,8	201,6	47,2	185,5
	0,00	2,02	20,2	50,4	100,0	199,6	47,6	181,4
6	0,00	2,02	20,2	50,4	100,4	201,6	47,6	185,5
	0,00	2,02	19,8	50,4	100,0	197,6	47,2	181,4
7	0,00	2,02	20,2	50,4	100,4	199,6	47,2	185,5
	0,00	2,02	20,2	50,0	99,6	199,6	47,2	185,5
8	0,00	2,02	20,2	50,4	100,4	201,6	47,2	189,5
	0,00	2,02	20,2	50,4	100,0	199,6	47,2	185,5
<b>Parámetros estadísticos</b>								
Promedio	0,00	2,02	20,2	50,3	100,2	200,3	47,2	185,5
Desviación estándar	-o-	0,00	0,2	0,2	0,3	1,4	0,2	2,6
Cv %	-o-	0,00	0,9	0,4	0,3	0,7	0,3	1,4
% Error	-o-	1,00	0,9	0,6	0,2	0,2	-o-	-o-
% Recuperación	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-	-o-
Valor esperado	-o-	2,00	20,0	50,0	100,0	200,0	-o-	-o-
Valor Máximo	0,00	2,02	20,6	50,8	100,8	203,6	47,6	189,5
Valor Mínimo	0,00	2,02	19,8	50,0	99,6	197,6	47,2	181,4
Intervalo	0,00	0,00	0,8	0,8	1,2	6,0	0,4	8,1
No. Datos	16	15	16	16	16	16	16	16
<b>Criterio T</b>								
Valor T bajo	-o-	0,00	2,4	1,5	2,2	1,9	0,5	1,6
Valor T alto	-o-	0,00	2,1	2,2	2,0	2,3	2,0	1,6
T teórico 95%	2,44	2,41	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44
<b>Limite de Confianza (LC)</b>								
t teórico 95%	2,13	2,14	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
LC 95	-o-	0,00	0,1	0,1	0,2	0,8	0,1	1,4

Cv %: coeficiente de variación

**TABLA 36. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS DE MUESTRAS NATURALES Y ADICIONADOS SIN RECHAZO DE DATOS**

No de Ensayo	mg/L Ca (ppm)			
	M1	M2	M1Ab	M2Am
1	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	7,3	27,0
2	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	7,3	27,0
3	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	7,3	27,0
4	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	7,3	27,0
5	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	7,3	26,6
6	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	*6,9	26,6
7	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	7,3	27,0
8	5,2	19,8	7,3	26,6
	5,2	19,8	7,3	26,6
<b>Parámetros estadísticos</b>				
Promedio	5,2	19,8	7,2	26,9
Desviación est.	-0-	0,0	0,1	0,2
Cv %	-0-	0,0	1,4	0,7
% Error	-0-	-0-	-0-	-0-
% Recuperación	-0-	-0-	99,7	89,4
Valor esperado	-0-	-0-	-0-	-0-
Valor Máximo	5,2	19,8	7,3	27,0
Valor Mínimo	5,2	19,8	6,9	26,6
Intervalo	0,0	0,0	0,4	0,4
No. Datos	16	16	16	16
<b>Criterio T</b>				
Valor T bajo	-0-	0,0	3,8	1,7
Valor T alto	-0-	0,0	0,3	0,6
T teórico 95%	2,44	2,44	2,44	2,44
<b>Limite de Confianza (LC)</b>				
t teórico 95%	2,13	2,13	2,13	2,13
LC 95	-0-	0,0	0,1	0,1

\*Este dato se rechazó realizando la prueba de rechazo T a los valores obtenidos para el adicionado de baja concentración.

**TABLA 37. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS DE MUESTRAS NATURALES Y ADICIONADOS CON RECHAZO DE DATOS**

No de Ensayo	mg/L Ca (ppm)			
	M1	M2	M1Ab	M2Am
1	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	7,3	27,0
2	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	7,3	27,0
3	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	7,3	27,0
4	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	7,3	27,0
5	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	7,3	26,6
6	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	-----	26,6
7	5,2	19,8	7,3	27,0
	5,2	19,8	7,3	27,0
8	5,2	19,8	7,3	26,6
	5,2	19,8	7,3	26,6
<b>Parámetros estadísticos</b>				
Promedio	5,2	19,8	7,3	26,9
Desviación est.	-0-	0,0	0,0	0,2
Cv %	-0-	0,0	0,0	0,7
% Error	-0-	-0-	-0-	-0-
% Recuperación	-0-	-0-	101,0	89,4
Valor esperado	-0-	-0-	-0-	-0-
Valor Máximo	5,2	19,8	7,3	27,0
Valor Mínimo	5,2	19,8	7,3	26,6
Intervalo	0,0	0,0	0,0	0,4
No. Datos	16	16	15	16
<b>Criterio T</b>				
Valor T bajo	-0-	0,0	1,0	1,7
Valor T alto	-0-	0,0	1,0	0,6
T teórico 95%	2,44	2,44	2,41	2,44
<b>Limite de Confianza (LC)</b>				
t teórico 95%	2,13	2,13	2,14	2,13
LC 95	-0-	0,0	0,0	0,1

Cv %: coeficiente de variación

### ☞ **Análisis de resultados validación Calcio**

- Se realizó el test de GRUBBS o prueba T para el rechazo de datos dudosos:

El valor de T alto (3.8) calculado para el estándar de concentración baja (Eb), sobrepasó el valor de T teórico (2.44) para un límite de confianza del 95 %; por lo tanto, fue necesario descartar el valor máximo obtenido para esta concentración. De igual forma, el valor de T bajo (3.8) calculado para el adicionado de baja concentración (M1Ab), también excedió el valor de T teórico, lo que condujo al descarte del valor mínimo obtenido para esta muestra.

- Exactitud: definida en términos de porcentaje de error.

Los estándares (preparados en el laboratorio) de concentración 2.0, 20, 50, 100 y 200 ppm de Ca, presentan una buena exactitud, ya que sus porcentajes de error se encuentran dentro del límite establecido por el laboratorio (%Error máximo permitido, 10%).

- Precisión: definida en términos de coeficiente de variación o grado de aproximación obtenido para las replicas de una misma muestra.

Los resultados obtenidos para el estándar de concentración baja (Eb), para la muestra natural de concentración media (M2), y para el adicionado de baja concentración (M1Ab), no presentaron variabilidad alguna, lo que indica que para estas muestras no hubo desviaciones ni coeficientes de variación, resultando así, una elevada precisión en el análisis de estas muestras.

Por otra parte, las demás muestras del grupo también presentan una alta precisión, ya que sus coeficientes de variación se encuentran dentro de los límites aceptados por el laboratorio (Cv máximo permitido, 10%).

- Porcentaje de recuperación: capacidad que tiene el procedimiento analítico para determinar la especie química que se le ha adicionado a la muestra.

Los adicionados de baja y mediana concentración (M1Ab y M2Am) presentaron recuperaciones del 101 y 89% respectivamente. Esto indica que la determinación de Ca a través de este método presenta mejores porcentajes de recuperación para las bajas concentraciones que para las medianas; sin embargo, estas últimas también presentan buena recuperabilidad.

## ☞ **Conclusiones**

### **Dureza total**

- Para los estándares de 5.0, 50, 100, 200 y 1000 ppm CaCO<sub>3</sub> se obtuvieron precisiones aceptables con coeficientes de variación de 9.3, 1.3, 0.6, 0.4 y 0.6 respectivamente, empleando el método titulométrico de EDTA.
- Para los estándares de 50, 100, 200 y 1000 ppm CaCO<sub>3</sub> se obtuvo una alta exactitud con porcentajes de error de 1.1, 1.0, 0.6 y 1.6 respectivamente, por otra parte para el estándar de 5.0 ppm CaCO<sub>3</sub> se obtuvo una exactitud media con un porcentaje de error de 6.7, empleando el método titulométrico de EDTA.
- Para los adicionados de baja y mediana concentración se obtuvieron altas recuperaciones con porcentajes de 96 y 93 respectivamente, empleando el método titulométrico de EDTA.

### **Calcio**

- Para los estándares de 2.0, 20, 50, 100 y 200 ppm Ca se obtuvieron precisiones aceptables con coeficientes de variación de 0, 0.9, 0.4, 0.3 y 0.7 respectivamente, empleando el método titulométrico de EDTA.

- De igual forma para los mismos estándares se obtuvo una alta exactitud con porcentajes de error de 1.0, 0.9, 0.6, 0.2 y 0.2 respectivamente, empleando el método titulométrico de EDTA.
- Para el adiconado de baja concentración se obtuvo una recuperación total con un porcentaje de 100; por otra parte, el adiconado de mediana concentración presentó una recuperación aceptable con un porcentaje de 89, empleando el método titulométrico de EDTA.

### 6.2.3 Elaboración de Cartas de Control

Una vez se realizaron satisfactoriamente todos los pasos a seguir dentro del proceso de validación de métodos analíticos, fue necesario realizar un control continuo de la exactitud para determinar y remediar cualquier deterioro con el tiempo. Para ello, se realizaron cartas de control X y R (*ver anexo J*), a los estándares de Dureza total de 5, 50, 100 y 200 ppm CaCO<sub>3</sub> (*ver anexo K*), y a los estándares de Calcio de 2, 20, 50 y 100 ppm Ca (*ver anexo L*), empleados en el procedimiento de validación.

La metodología utilizada para realizar estas cartas de control, está basada en el manual de procedimientos para la elaboración de cartas de control, aplicado en el laboratorio de aguas de la CRQ.

A cada estándar se le realizó el siguiente procedimiento:

#### **Carta X**

- A los resultados de cada duplicado obtenidos diariamente durante el procedimiento de validación, se les calculó el valor promedio (X media).
- A todos los valores promedio obtenidos en el procedimiento de validación, se les calculó la media aritmética o promedio  $\bar{X}$  y la desviación estándar s.

- Se calcularon los límites superior e inferior de control (LSC y LIC)
- Se calcularon los límites de advertencia superior e inferior (LAS y LAI)
- Ya elaborada la carta X, se revisó que ninguno de los valores promedio de cada duplicado superará los límites establecidos.

### **Carta R**

Para elaborar la carta R se partió de los datos obtenidos para la carta X, y se realizó el siguiente procedimiento:

- A los resultados de cada duplicado obtenidos diariamente durante el procedimiento de validación, se les calculó el rango R, es decir, la diferencia entre los datos del duplicado.
- A todos los rangos obtenidos en el procedimiento de validación, se les calculó el rango promedio  $\bar{R}$  y el LSC.
- Ya elaborada la carta R, se revisó que ninguno de los rangos de cada duplicado superará el LSC.

**(20) y (21)**

**NOTA 1:** las cartas de control realizadas para los estándares de DT se encuentran en el *anexo K*.

**NOTA 2:** las cartas de control realizadas para los estándares de Ca se encuentran en el *anexo L*.

## 7. CONCLUSIONES

- El laboratorio de aguas de la Corporación Autónoma Regional del Quindío (CRQ) tiene como finalidad principal producir información precisa y confiable que muestre las características físicas, químicas y bacteriológicas del cuerpo de agua bajo estudio. Para ello, cuenta con unos recursos técnicos de alta calidad, los cuales garantizan en todo momento el control de la calidad analítica y su competitividad a la hora de generar resultados veraces.
- Las actividades de campo que incluyen toma de muestras, lectura de parámetros y aforo de caudales, son de suma importancia ya que estos conforman la parte más representativa para obtener un buen análisis.
- El Laboratorio de Aguas de la CRQ emplea métodos de análisis gravimétricos, volumétricos, espectrométricos y electroanalíticos, para el desarrollo de su amplio grupo de parámetros fisicoquímicos. Esta diversidad de métodos lo hace más competente ante otros laboratorios.
- La estandarización de soluciones patrón es una actividad que se realiza continuamente en el laboratorio de aguas de la CRQ. Es por ello que para hacerla más práctica se creó un manual de procedimientos de estandarización el cual contribuye a la organización del sistema de calidad y está construido teniendo en cuenta las necesidades del laboratorio.
- En la prevalidación de los parámetros analíticos Dureza total y Calcio se determinaron y controlaron las variables fisicoquímicas que afectan el proceso de medición. De igual forma, se establecieron los límites de detección de ambos parámetros bajo las condiciones del laboratorio.

- La validación de los parámetros analíticos Dureza Total y Calcio permitió verificar que estos análisis cumplen con los requisitos particulares para el uso específico de la metodología.
- Para la metodología empleada en la validación se obtuvo poca sensibilidad debido al tamaño de gota que ofrece el instrumento de titulación.
- Para el monitoreo continuo de los parámetros analíticos validados se hace necesario la elaboración de cartas de control, las cuales son una herramienta primordial tanto para corregir los errores como para prevenirlos.
- Las actividades desarrolladas durante la pasantía permitieron aplicar los conocimientos adquiridos en la universidad, y por ende el desarrollo de habilidades y destrezas para fortalecer la competitividad personal.

## 8. RECOMENDACIONES

- Se recomienda hacer una evaluación periódica de la actualidad de los métodos de análisis empleados en el laboratorio, con el fin de ir a la par con la ciencia moderna y de mantener su alto grado de competencia.
- Revalidar continuamente los métodos ya validados, teniendo en cuenta que las condiciones empleadas en el momento de la validación (reactivos, equipos, metodologías, tipo de muestras, etc) pueden variar a través del tiempo.
- Cada vez que se vaya a implementar un nuevo método de análisis, se sugiere actualizar el manual de procedimientos para estandarización de soluciones patrón.
- Cuando se realice la revalidación de los parámetros Dureza total y Calcio, se recomienda emplear equipos de medición que ofrezcan una mayor sensibilidad, lo cual permitirá a su vez obtener una mayor exactitud.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) INTERNET: [www.monografias.com](http://www.monografias.com)
- (2) INFORMACIONES QUÍMICAS MERCK No.30. Análisis Químico de Aguas.
- (3) LABORATORIO DE AGUAS CRQ. Manual de Aseguramiento de la Calidad (MAC), Versión 4.0.
- (4) LABORATORIO DE AGUAS CRQ. Manual de procedimientos técnicos II.
- (5) SKOOG A. Douglas, WEST N. Donald. Fundamentos de Química Analítica, Tomo I. Editorial Reverté S.A., España 1976.
- (6) INTERNET: <http://es.wikipedia.org/wiki>
- (7) EATON D. Andrew, CLESCERI S. Leonore, RICE W. Eugene, GREENBERG G. Arnold. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 21 th Edition. Joint Editorial Bord. United States of America. 2005
- (8) LABORATORIO DE AGUAS CRQ. Cuaderno Preparación y Control de Reactivos.
- (9) LABORATORIO DE AGUAS CRQ. Procedimiento para el Control del Agua Destilada (PCAD). Septiembre 23, Año 2002.
- (10) RUIZ F. Xavier, MAROTO Alicia, BOQUÉ Ricardo, RIU Jordi. Validación de Métodos Analíticos. Departamento de Química Analítica y Química

Orgánica, Instituto de Estudios Avanzados. Universidad Rovira y Virgilia, Tarragona, España.

**(11)** NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC-ISO-IEC 17025. Requisitos Generales de Competencia de Laboratorios de Ensayo y Calibración. Año 2001.

**(12)** LABORATORIO DE AGUAS CRQ. Procedimiento para validación de métodos analíticos.

**(13)** INTERNET: [www.escet.urjc.es](http://www.escet.urjc.es)

**(14)** INTERNET: <http://www.aguamarket.com>

**(15)** INTERNET: <http://members.tripod.com>

**(16)** INTERNET: [www.fing.uach.mx](http://www.fing.uach.mx)

**(17)** INTERNET: <http://www.aguacenter.cl>

**(18)** ROMERO ROJAS Jairo Alberto. Acuiquímica. Editorial Corcas Ltda. Bogotá, 2000.

**(19)** INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES (IDEAM). RODRIGUEZ M. Carlos Hernan. Informe de Prevalidación y Validación de Dureza Total, Calcio y Magnesio por Volumétrica con EDTA en aguas, Versión 01. Programa de fisicoquímica Ambiental.2005

**(20)** RUIZ CARRILLO Blanca Farith. “Validación de Técnicas Analíticas, Elaboración de Manual de Muestreo de Aguas y Formatos de Captura de Información de Análisis como requisito al proceso de acreditación en el laboratorio de aguas de la Corporación Autónoma Regional del Quindío

(CRQ)". Universidad del Quindío, Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías, Programa de Química. Armenia, 2003.

**(21)** LABORATORIO DE AGUAS CRQ. Procedimiento para construir Cartas de Control (PCCC), versión 2.0. Agosto 30, 2002.

## ANEXOS

## **LISTA DE ANEXOS**

**ANEXO A: PRESERVACIÓN DE MUESTRAS SEGÚN EL TIPO DE ANÁLISIS**

**ANEXO B: REGISTRO DE TOMA Y CADENA CUSTODIA DE MUESTRAS DE AGUAS NATURALES, EFLUENTES DOMÉSTICOS E INDUSTRIALES**

**ANEXO C: REGISTRO DE CONTROL PARA AFORO VOLUMÉTRICO DE VERTIMIENTOS INDUSTRIALES**

**ANEXO D: FORMATO PARA AFOROS DE CORRIENTES DE AGUA**

**ANEXO E: MANUAL DE PROCEDIMIENTOS PARA ESTANDARIZACIÓN DE SOLUCIONES PATRÓN**

**ANEXO F: FORMATO PARA LA INSPECCIÓN DEL AGUA DESTILADA**

**ANEXO G: PROCEDIMIENTO PARA VALIDAR MÉTODOS ANALÍTICOS**

**ANEXO H: INFORMACIÓN DE SEGURIDAD Y TOXICIDAD DE LOS REACTIVOS INVOLUCRADOS EN LAS VALIDACIONES**

**ANEXO I: PARÁMETROS QUIMIOMÉTRICOS UTILIZADOS EN LAS VALIDACIONES**

**ANEXO J: CARTAS DE CONTROL**

**ANEXO K: CARTAS DE CONTROL ESTÁNDARES DE DUREZA TOTAL**

**ANEXO L: CARTAS DE CONTROL ESTÁNDARES DE CALCIO**

## ANEXO A

### PRESERVACIÓN DE MUESTRAS SEGÚN EL TIPO DE ANÁLISIS

Determinación	Recipiente <sup>2</sup>	Volumen mínimo de muestra, mL	Tipo de muestra <sup>3</sup>	Preservación <sup>4</sup>	Almacenamiento máximo recomendado <sup>5</sup>
<b>Acidez</b>	P, V	100	s	Refrigerar	14 d
<b>Alcalinidad</b>	P, V	200	s	Refrigerar	14 d
<b>Boro</b>	P	100	s, c	No requiere	6 meses
<b>Bromuro</b>	P, V	100	s, c	No requiere	28 d
<b>Carbono orgánico, total</b>	V	100	s, c	Análisis inmediato; o refrigerar y agregar H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hasta pH<2	28 d
<b>Cianuro: Total</b>	P, V	500	s, c	Agregar NaOH hasta pH>12, refrigerar en la oscuridad <sup>6</sup>	14 d <sup>7</sup>
<b>Clorable</b>	P, V	500	s, c	Agregar 100 mg Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L	14 d <sup>7</sup>
<b>Cloro, residual</b>	P, V	500	s	Análisis inmediato	—
<b>Clorofila</b>	P, V	500	s, c	30 d en la oscuridad	30 d
<b>Cloruro</b>	P, V	50	s, c	No requiere	28 d
<b>Color</b>	P, V	500	s, c	Refrigerar	48 h
<b>Compuestos orgánicos</b>					
<b>Sustancias activas al azul de metileno</b>	P, V	250	s, c	Refrigerar	48 h
<b>Plaguicidas</b>	V(S), tapón de TFE	1000	s, c	Refrigerar; agregar 1000 mg ácido ascórbico/L si hay cloro residual	7 d hasta la extracción
<b>Fenoles</b>	P, V	500	s, c	Refrigerar; agregar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hasta pH<2	40 d después de extraer
<b>Purgables por purga y trampa</b>	V, tapón de TFE	2 × 40	s	Refrigerar; agregar HCl hasta pH<2; agregar 1000 mg ácido ascórbico/L si hay cloro residual	14 d
<b>Conductividad</b>	P, V	500	s, c	Refrigerar	28 d
<b>DBO</b>	P, V	1000	s	Refrigerar	48 h
<b>Dióxido de carbono</b>	P, V	100	s	Análisis inmediato	—
<b>Dióxido de cloro</b>	P, V	500	s	Análisis inmediato	—
<b>DQO</b>	P, V	100	s, c	Analizar lo más pronto posible, o agregar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hasta pH<2; refrigerar	28 d
<b>Dureza</b>	P, V	100	s, c	Agregar HNO <sub>3</sub> hasta pH<2	6 meses
<b>Fluoruro</b>	P	300	s, c	No requiere	28 d
<b>Fosfato</b>	V(A)	100	s	Para fosfato disuelto filtrar inmediatamente; refrigerar	48 h
<b>Gas digestor de lodos</b>	V, botella de gases	—		—	—
<b>Grasa y aceite</b>	V, boca ancha calibrado	1000	s, c	Agregar HCl hasta pH<2, refrigerar	28 d
<b>Metales, general</b>		500	s	Filtrar <sup>8</sup> , agregar HNO <sub>3</sub> hasta pH<2	6 meses
<b>Cromo VI</b>	P (A), V(A)	300	s	Refrigerar	24 h
<b>Cobre, colorimetría</b>	P (A), V(A)				
<b>Mercurio</b>	P (A), V(A)	500	s, c	Agregar HNO <sub>3</sub> hasta pH<2, 4°C, refrigerar	28 d
<b>Nitrógeno:</b>					
<b>Amoníaco</b>	P, V	500	s, c	Analizar lo más pronto posible, o agregar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hasta pH<2; refrigerar	28 d
<b>Nitrato</b>	P, V	100	s, c	Analizar lo más pronto posible o refrigerar	48 h (28 d para muestras cloradas)

Determinación	Recipiente <sup>2</sup>	volumen mínimo de muestra, mL	Tipo de muestra <sup>3</sup>	Preservación <sup>4</sup>	Almacenamiento máximo recomendado <sup>5</sup>
Nitrato + nitrito	P, V	200	s, c	Agregar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hasta pH<2, refrigerar	28 d
Nitrito	P, V	100	s, c	Analizar lo más pronto posible o refrigerar	48 h
Orgánico, Kjeldahl	P, V	500	s, c	Refrigerar; agregar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hasta pH<2	28 d
Olor	V	500	s	Analizar lo más pronto posible; refrigerar	—
Oxígeno, disuelto:	G, botella DBO	300	s		
Electrodo				Análisis inmediato	—
Winkler				La titulación puede aplazarse después de la acidificación	8 h
Ozono	V	1000	s	Análisis inmediato	—
pH	P, V	50	s	Análisis inmediato	—
Sabor	V	500	s	Analizar lo más pronto posible; refrigerar	—
Salinidad	V, sello de cera	240	s	Análisis inmediato o usar sello de cera	—
Sílica	P	200	s, c	Refrigerar, no congelar	28 d
Sólidos	P, V	200	s, c	Refrigerar	2-7 d, ver protocolo
Sulfato	P, V	100	s, c	Refrigerar	28 d
Sulfuro	P, V	100	s, c	Refrigerar; agregar 4 gotas de acetato de zinc 2N/100 mL; agregar NaOH hasta pH>9	7 d
Temperatura	P, V	—	s	Análisis inmediato	—
Turbidez	P, V	100	s, c	Analizar el mismo día; para más de 24 h guardar en oscuridad, refrigerar	48 h
Yodo	P, V	500	s, c	Análisis inmediato	—

<sup>1</sup> Para detalles adicionales ver el texto y los protocolos respectivos. Para las determinaciones no enumeradas, usar recipientes de vidrio o plástico; preferiblemente refrigerar durante el almacenamiento y analizar lo más pronto posible.

<sup>2</sup> P = plástico (polietileno o equivalente); V = vidrio; V(A) o P(A) = enjuagado con HNO<sub>3</sub> 1+1; V(B) = vidrio, enjuagado con solventes orgánicos o secado en estufa.

<sup>3</sup> s = simple o puntual; c = compuesta.

<sup>4</sup> Refrigerar = almacenar a 4°C en ausencia de luz. La preservación de la muestra debe realizarse en el momento de la toma de muestra. Para muestras compuestas, cada alícuota debe preservarse en el momento de su recolección.

<sup>5</sup> Las muestras deben ser analizadas lo más pronto posible después de su recolección. Los tiempos listados son los periodos máximos que pueden transcurrir antes del análisis para considerarlo válido. Las muestras pueden dejarse por periodos más prolongados solo si su monitoreo en el laboratorio ha demostrado que la muestra en estudio es estable durante un mayor tiempo. Algunas muestras pueden no ser estables por el periodo máximo dado en la tabla. Si se envían las muestras por correo, deben cumplir con las regulaciones de transporte de materiales peligrosos (consultar *EPA Methods...*)

<sup>6</sup> Si la muestra está clorada, consultar su pretratamiento en el protocolo o en *Standard Methods*.

<sup>7</sup> El máximo tiempo de almacenamiento es de 24 h si está presente el sulfuro, el cual se puede detectar mediante papel con acetato de plomo antes de ajustar el pH; si el sulfuro está presente, puede removerse por adición de nitrato de cadmio en polvo hasta que se obtenga prueba negativa; después se filtra la muestra y se adiciona NaOH hasta pH 12.

<sup>8</sup> Para metales disueltos las muestras deben filtrarse inmediatamente en el sitio de muestreo, antes de adicionar el ácido.

## ANEXO B

### REGISTRO DE TOMA Y CADENA CUSTODIA DE MUESTRAS DE AGUAS NATURALES, EFLUENTES DOMÉSTICOS E INDUSTRIALES

SITIO DE MUESTREO																	
Estación o punto de muestreo						Latitud		Longitud		Altitud (m)							
Municipio				Nombre fuente				Uso									
Nombre empresa						Representante Legal			Nit								
IDENTIFICACION DE LA MUESTRA																	
No de muestra		Fecha		Hora		Tipo de muestra		Simple Compuesta		Integra da Otro							
Cuerpo de agua		Cuenca		Acuífero		Efluente doméstico		Código asignado en el laboratorio									
		Río		Subterránea		Efluente industrial		Programa									
		Otro		Acueducto													
EFLUENTES INDUSTRIALES																	
Producto principal			Tipo de proceso			Baches Continuo		Período		Tipo de descarga		Irregular Continua		Periódica regular Periódica irregular		Frecuencia	
Tratamiento del Efluente		Ninguno Biológico		Oxidación Aireación		Lodos activados Floculación		Filtración Sedimentación		Composición estimada		DBO DQO		SST Conductividad		pH T°	
VARIABLES DE CAMPO																	
Caudal			Temperatura			PH		Conductividad		OD		Turbidez					
Aspecto			Color			Residuos		Olor		Observaciones							
CARACTERISTICAS DEL MUESTREO																	
Características del punto de muestreo:																	
<b>Equipo:</b>		<b>Recipientes:</b>		<b>Preservación:</b>		<b>Reactivo:</b>		<b>Volumen adicionado( ml)</b>		<b>Volumen Muestra ( ml)</b>		<b>Refrigeración a:</b>					
Molinete		Vidrio		DQO													
Balde		Plástico		DBO													
Probetas				OD													
Medidor de Campo HORIBA				Grasas y													
Termómetro				Aceites													
				Sulfuros													
RESPONSABLE DEL MUESTRO, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO																	
<b>Muestreo/Embalaje</b>				Nombre y apellido				FECHA		HORA		FIRMA					
Transporte																	
Recepción /Almacenamiento																	
Condiciones y tiempo de almacenamiento																	
<b>OBSERVACIONES:</b>																	

Firma responsable del muestreo \_\_\_\_\_



## **ANEXO D**

### **FORMATO PARA AFOROS DE CORRIENTES DE AGUA**



## **ANEXO E**

### **MANUAL DE PROCEDIMIENTOS PARA LA ESTANDARIZACIÓN DE SOLUCIONES PATRÓN**

## INTRODUCCIÓN

La estandarización de soluciones patrón es una actividad que se realiza frecuentemente en un laboratorio químico. Dicha actividad consiste en verificar y determinar la concentración real de un reactivo de titulación, la cual puede variar a través del tiempo.

En el siguiente documento se hace una recopilación de los diferentes procedimientos utilizados para la estandarización de las soluciones patrón empleadas en el laboratorio de aguas de la CRQ. Estos procedimientos, basados en el Standard Methods, ed. 21, están descritos a través de diagramas de flujo, buscando con ello la forma más práctica de representarlos. Dentro de cada solución patrón referida aquí, también se describen las técnicas y los métodos en los cuales es utilizada y la preparación de los reactivos necesarios para efectuar cada procedimiento.

Por otra parte, es importante aclarar que este documento se creó con el fin de facilitar la actividad de estandarización de reactivos al personal encargado de ejecutar dicha actividad dentro del laboratorio. Por ello, es necesario que cada vez que se vaya a implementar un nuevo método de análisis, se actualice este documento de acuerdo a las disoluciones patrón empleadas en este nuevo método.

## **CONTENIDO**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **1. ESTANDARIZACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO 0.02 N**

##### **1.1 Técnicas en las que se utiliza**

##### **1.2 Procedimientos**

###### **1.2.1 Utilizando titulador automático**

###### **1.2.2 Utilizando bureta manual**

##### **1.3 Reactivos**

###### **1.3.1 Trix 0.02 N**

###### **1.3.2 Ácido sulfúrico 0.1 N**

###### **1.3.3 Ácido sulfúrico 0.02 N**

###### **1.3.4 Solución de Carbonato de sodio, aprox. 0.05 N**

#### **2. ESTANDARIZACIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO 0.02 N**

##### **2.1 Técnica en la que se utiliza**

##### **2.2 Procedimiento**

##### **2.3 Reactivos**

###### **2.3.1 Solución de Hidrogenoftalato de potasio, aprox. 0.05 N**

###### **2.3.2 Hidróxido de sodio 0.1 N**

###### **2.3.3 Hidróxido de sodio 0.02 N**

#### **3. ESTANDARIZACIÓN DE NITRATO DE PLATA 0.0141 N**

##### **3.1 Técnica en la que se utiliza**

##### **3.2 Procedimiento**

##### **3.3 Reactivos**

###### **3.3.1 Solución de Cromato de potasio Indicador**

###### **3.3.2 Nitrato de plata titulante estándar, 0.0141 M (0.0141N)**

3.3.3 Cloruro de sodio estándar, 0.0141 M (0.0141 N)

#### **4. ESTANDARIZACIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO 0.025 N**

**4.1 Técnicas en las que se utiliza**

**4.2 Procedimientos**

**4.3 Reactivos**

4.3.1 Tiosulfato de sodio titulante estándar, 0.025 M (0.025 N)

4.3.2 Solución de Biyodato de potasio estándar, 0.0021 M

4.3.3 Solución de Almidón Indicador

4.3.4 Ácido sulfúrico 6 N

#### **5. ESTANDARIZACIÓN DE SOLUCIÓN DE YODO 0.025 N**

**5.1 Técnica en la que se utiliza**

**5.2 Procedimiento**

**5.3 Reactivos**

5.3.1 Solución estándar de Yodo, 0.025 N

5.3.2 Tiosulfato de sodio titulante estándar, 0.025 N

5.3.3 Solución de Almidón Indicador

#### **6. ESTANDARIZACIÓN DE ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRACÉTICO 0.01 M**

**6.1 Técnicas en las que se utiliza**

**6.2 Procedimiento**

**6.3 Reactivos**

6.3.1 Solución de Carbonato de calcio estándar, 0.01 M

6.3.2 Solución Buffer

6.3.3 Negro de Eriocromo T indicador

6.3.4 Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA), 0.01 M

#### **7. ESTANDARIZACIÓN DE SULFATO FERROSO DE AMONIO**

**7.1 Técnicas en las que se utiliza**

## **7.2 Procedimiento**

### **7.3 Reactivos**

7.3.1 Solución Indicadora de ferroina

#### ***DQO Alto Rango***

7.3.2 Solución de Dicromato de potasio estándar, 0.04167 M (0.2500 N)

7.3.3 Sulfato Ferroso de Amonio (FAS) titulante estándar, aprox. 0.25 N

#### ***DQO Bajo Rango***

7.3.4 Solución de Dicromato de potasio estándar, 0.004167 M (0.02500 N)

7.3.5 Sulfato Ferroso de Amonio (FAS) titulante estándar, aprox. 0.025 N

#### ***Nitritos***

7.3.6 Solución de Dicromato de potasio estándar, 0.05 N

7.3.7 Sulfato Ferroso de Amonio (FAS) titulante estándar, aprox. 0.05 N

## **8. ESTANDARIZACIÓN DE NITRITO DE SODIO**

### **8.1 Técnica en la que se utiliza**

#### **8.2 Procedimiento**

#### **8.3 Reactivos**

8.3.1 Permanganato de potasio estándar, 0.01 M (0.05 N)

8.3.2 Nitrito de sodio solución stock

8.3.3 Oxalato de sodio estándar, 0.025 M (0.05)

## **9. ESTANDARIZACIÓN DE PERMANGANATO DE POTASIO 0.05 N**

### **9.1 Técnica en la que se utiliza**

#### **9.2 Procedimiento**

#### **9.3 Reactivos**

9.3.1 Ácido sulfúrico 1+1

9.3.2 Permanganato de potasio estándar, 0.01 M (0.05 N)

## MARCO TEÓRICO

El reactivo de composición exactamente conocida utilizado en una valoración es llamado una *disolución patrón*. La exactitud con la cual se conoce su concentración marca un límite definido a la exactitud del método; por esta razón, se pone mucho cuidado en la preparación de las disoluciones patrón. Comúnmente la concentración de una disolución patrón se puede establecer de una de las dos maneras siguientes:

- 1) Una cantidad cuidadosamente medida de un compuesto puro es valorada con el reactivo y la concentración es calculada a partir de las medidas de el peso y el volumen; ó
- 2) La disolución patrón es preparada disolviendo en el disolvente una cantidad cuidadosamente pesada del propio reactivo puro; después se diluye a un volumen exactamente conocido.

En cualquier método, es necesario como material de referencia un compuesto químico altamente purificado, llamado *patrón primario*. El proceso mediante el cual es determinada la concentración de una disolución patrón por valoración de un patrón primario es llamado *estandarización*.

Una disolución patrón es usada generalmente para hacer varios análisis; y puesto que la calidad de estos análisis está relacionada directamente con la exactitud con la cual es conocida la concentración del reactivo, el químico gasta ordinariamente considerable esfuerzo para asegurarse él mismo que los materiales y métodos utilizados para la preparación y estandarización le conducirán a una disolución de concentración exactamente conocida.

***Estabilidad de las disoluciones patrón.*** La disolución patrón ideal debe ser aquella que su concentración permanezca constante durante meses o años después de la preparación. Algunos de los reactivos usados en análisis volumétrico son así de estables. Sin embargo, muchos necesitan frecuentemente reestandarización y son usados solamente por necesidad.

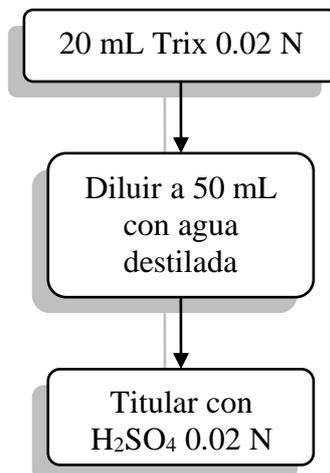
# 1. ESTANDARIZACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO 0.02 N

## 1.1 Técnicas en las que se utiliza

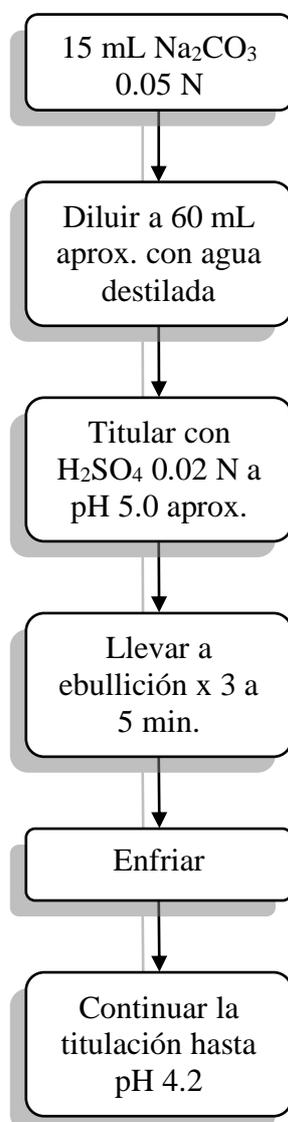
- Alcalinidad Total (Método Titrimétrico)
- Nitrógeno Amoniacal (Método Destilación y Volumetría)
- Nitrógeno Orgánico (Método Kjeldahl)

## 1.2 Procedimientos

### 1.2.1 Utilizando Titulador Automático



### 1.2.2 Utilizando Bureta manual



### 1.3 Reactivos

#### 1.3.1 *Trix* 0.02 N

Disolver 2.4228 g de *Trix* en agua destilada y diluir a 1000mL.

### **1.3.2** *Ácido sulfúrico 0.1 N*

Diluir 2.8 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado a 1000 mL con agua destilada libre de CO<sub>2</sub>. Estandarícese igual que el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02 N utilizando 40 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.05 N.

### **1.3.3** *Ácido sulfúrico 0.02 N*

Diluir 200 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N a 1 L con agua destilada libre de CO<sub>2</sub>.

### **1.3.4** *Solución de Carbonato de sodio, aprox. 0.05 N*

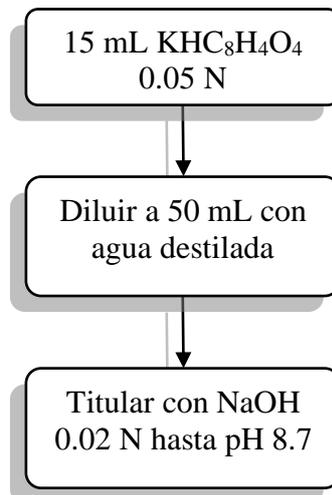
Séquense entre 3 y 5 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> estándar primario a 250 °C por 4 horas y enfríense en un desecador. Pesar 2.5 ± 0.2 g y diluir a 1000 mL con agua destilada. No debe conservarse más de una semana.

## 2. ESTANDARIZACIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO 0.02 N

### 2.1 Técnica en la que se utiliza

- Acidez (Método Titulométrico)

### 2.2 Procedimiento



### 2.3 Reactivos

#### 2.3.1 Solución de Hidrogenoftalato de potasio, aprox. 0.05 N

Macerar entre 15 y 20 g de  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  estándar primario hasta cerca de 100 mallas y secar a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas. Enfriar en desecador. Pesar  $10.0 \pm 0.5$  g, transferir a un balón de 1 L y aforar con agua destilada.

### **2.3.2** *Hidróxido de sodio 0.1 N*

Pesar 4 g de NaOH perlas y diluir a 1000 mL; o diluir 6.7 mL de NaOH concentrado (15 N) a 1000 mL con agua destilada. Estandarícese de igual manera que para el hidróxido de sodio 0.02 N utilizando una alícuota de 40 mL de  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  0.05 N.

### **2.3.3** *Hidróxido de sodio 0.02 N*

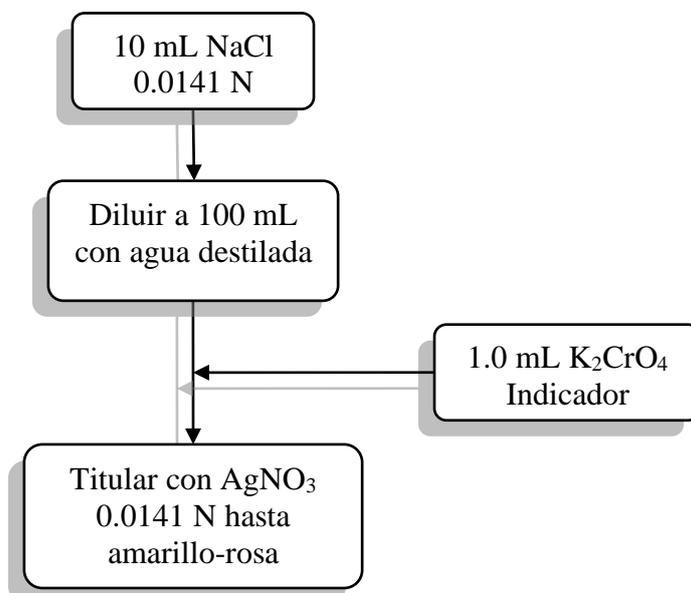
Diluir 200 mL de NaOH 0.1 N a 1000 mL y almacenar en un recipiente de poliolefina bien tapado.

### 3. ESTANDARIZACIÓN DE NITRATO DE PLATA 0.0141 N

#### 3.1 Técnica en la que se utiliza

- Cloruros (Método Argentométrico)

#### 3.2 Procedimiento



#### 3.3 Reactivos

##### 3.3.1 Solución de Cromato de potasio Indicador

Disolver 50 g de  $K_2CrO_4$  en un poco de agua destilada. Adicionar  $AgNO_3$  solución hasta la formación de un precipitado rojo bien definido. Dejar en reposo por 12 horas, filtrar y diluir a 1 L con agua destilada.

**3.3.2** *Nitrato de plata titulante estándar, 0.0141 M (0.0141N)*

Disolver 2.395 g de  $\text{AgNO}_3$  en agua destilada y diluir a 1000 mL. Almacenar en un recipiente oscuro. 1.00 mL = 500  $\mu\text{g}$   $\text{Cl}^-$ .

**3.3.3** *Cloruro de sodio estándar, 0.0141 M (0.0141 N)*

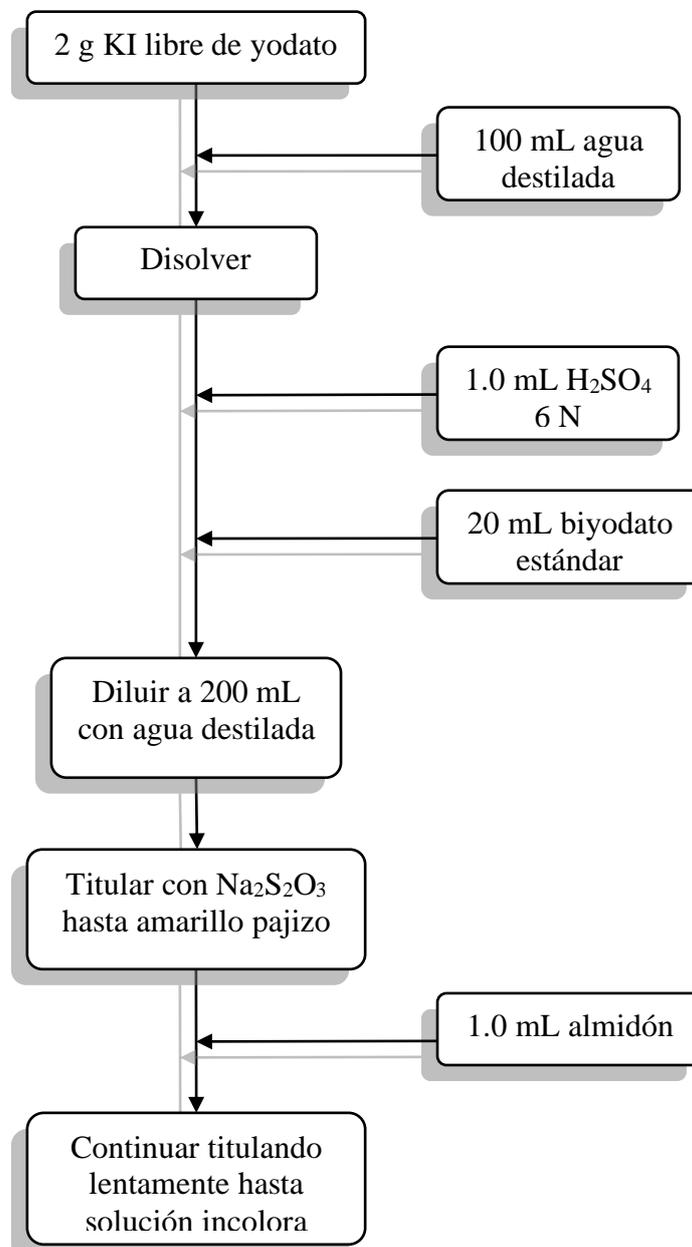
Disolver 824 mg de  $\text{NaCl}$  (previamente secado a 140 °C) en agua destilada y diluir a 1000 mL; 1.00 mL = 500  $\mu\text{g}$   $\text{Cl}^-$ .

## 4. ESTANDARIZACIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO 0.025 N

### 4.1 Técnicas en las que se utiliza

- Oxígeno Disuelto (Método Modificación de Azida)
- Sulfuros (Método Yodométrico)

### 4.2 Procedimiento



### **4.3 Reactivos**

#### **4.3.1 Tiosulfato de sodio titulante estándar, 0.025 M (0.025 N)**

Disolver 6.205 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada. Adicionar 1.5 mL de NaOH 6 N o 0.4 g de NaOH sólido y diluir a 1000 mL.

#### **4.3.2 Solución de Biyodato de potasio estándar, 0.0021 M**

Disolver 812.4 mg de  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  en agua destilada y diluir a 1000 mL.

#### **4.3.3 Solución de Almidón Indicador**

Disolver 2 g de almidón soluble grado laboratorio y 0.2 g de ácido salicílico, como preservativo, en 100 mL de agua destilada caliente.

#### **4.3.4 Ácido sulfúrico 6 N**

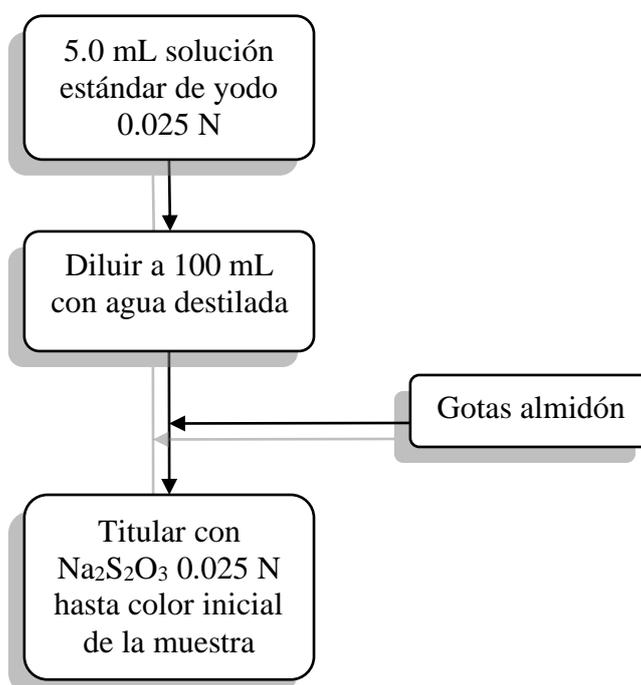
Diluir 167 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a 1000 mL con agua destilada.

## 5. ESTANDARIZACIÓN DE SOLUCIÓN DE YODO 0.025 N

### 5.1 Técnica en la que se utiliza

- Sulfuros (Método Yodométrico)

### 5.2 Procedimiento



### 5.3 Reactivos

#### 5.3.1 Solución estándar de Yodo, 0.025 N

Disolver de 20 a 25 g de KI en un poco de agua y adicionar 3.2 g de yodo. Después de que el yodo se ha disuelto diluir a 1000 mL con agua destilada.

#### 5.3.2 Tiosulfato de sodio titulante estándar, 0.025 N

#### 5.3.3 Solución de Almidón Indicador

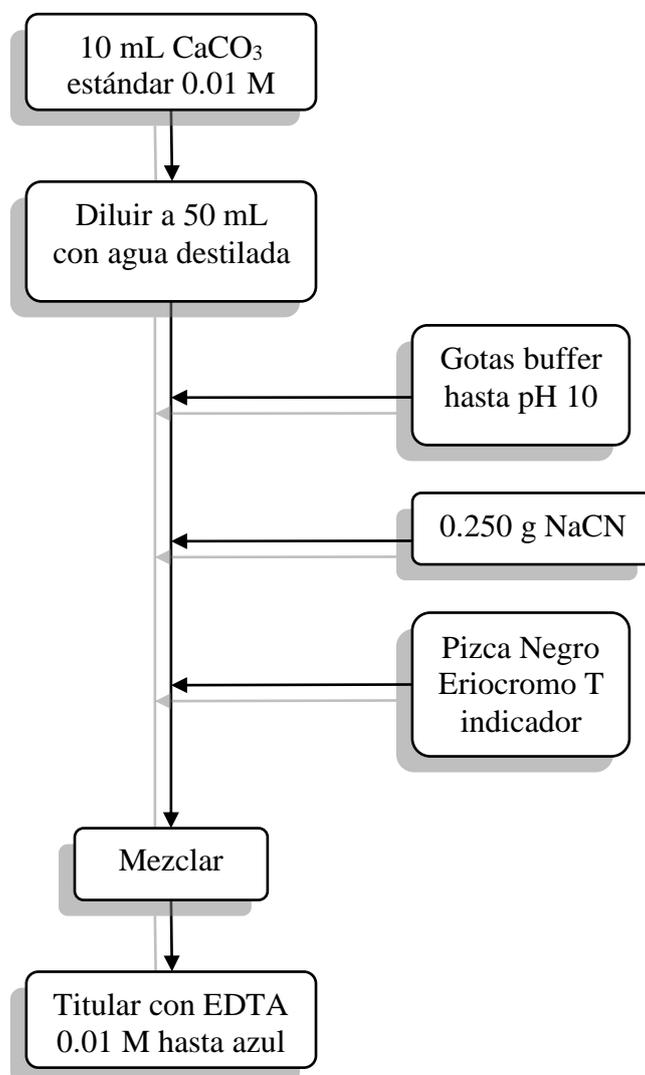
Ver preparación de reactivos en la sección estandarización de tiosulfato de sodio 0.025 N.

## 6. ESTANDARIZACIÓN DE ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRACÉTICO 0.01 M

### 6.1 Técnicas en las que se utiliza

- Dureza Total y Calcio (Método Titulométrico)

### 6.2 Procedimiento



## 6.3 Reactivos

### 6.3.1 Solución de Carbonato de calcio estándar, 0.01 M

Pesar 1.000 g de  $\text{CaCO}_3$  anhídrido en polvo (estándar primario o reactivo especial bajo en metales pesados, álcalis y magnesio) en un erlenmeyer de 500 mL. Colocar un embudo en el cuello del matraz y añadir, poco a poco, HCl 1+1 hasta la disolución total del  $\text{CaCO}_3$ . Adicionar 200 mL de agua destilada y hervir por unos minutos para expeler el  $\text{CO}_2$ . Enfriar, adicionar unas pocas gotas de rojo de metilo indicador, y ajustar a color naranja intermedio adicionando  $\text{NH}_4\text{OH}$  3 N o HCl 1+1, según se requiera. Transferir cuantitativamente y diluir hasta 1000 mL con agua destilada; 1 mL = 1.00 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

### 6.3.2 Solución Buffer

#### a. Solución A

Disolver 16.9 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en 143 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado.

#### b. Solución B

Disolver 1.179 g de sal disódica de EDTA dihidrato (reactivo grado analítico) y 780 mg de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  o 644 mg de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 50 mL de agua destilada.

#### c. Solución buffer

Mezclar las soluciones A y B y diluir a 250 mL con agua destilada. Almacenar en un recipiente de plástico o de vidrio borosilicato por no mas de un mes. Descartar la solución buffer cuando al añadirse 1 o 2 mL a la muestra, estos no puedan producir un pH de  $10 \pm 0.1$  en el punto final de la titulación.

### **6.3.3** *Negro de Eriocromo T indicador*

Mezclar 0.5 g de Negro de Eriocromo T con 100 g de NaCl sólido y tritúrese la mezcla hasta 40 o 50 mallas.

### **6.3.4** *Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA), 0.01 M*

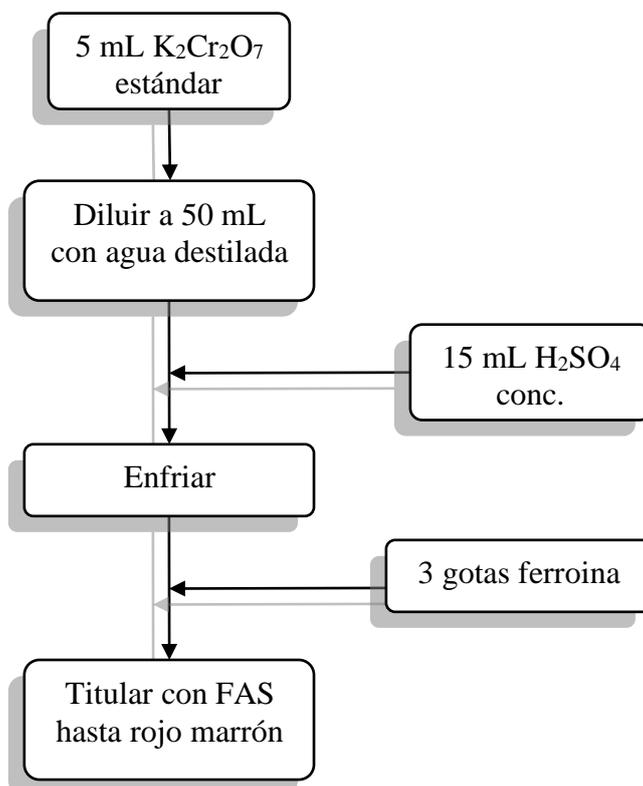
Pesar 3.723 g de EDTA disódico dihidrato, disolver en agua destilada y diluir a 1000 mL. Conservar en frasco de polietileno o vidrio borosilicato.

## 7. ESTANDARIZACIÓN DE SULFATO FERROSO DE AMONIO

### 7.1 Técnicas en las que se utiliza

- DQO (Método de Reflujo Abierto)
- Nitritos (Método Espectrofotométrico)

### 7.2 Procedimiento



### 7.3 Reactivos

#### 7.3.1 Solución Indicadora de ferroina

Disolver 1.485 g de 1,10-fenantrolina monohidratada y 695 mg de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  en agua destilada y diluir a 100 mL.

## **DQO Alto Rango**

### **7.3.2 Solución de Dicromato de potasio estándar, 0.04167 M (0.2500 N)**

Disolver 12.259 g de  $K_2Cr_2O_7$ , estándar primario, previamente secado a 150 °C por 2 horas, en agua destilada y diluir a 1000 mL.

### **7.3.3 Sulfato Ferroso de Amonio (FAS) titulante estándar, aprox. 0.25 N**

Disolver 98 g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  en agua destilada. Adicionar 20 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, enfriar y diluir a 1000 mL.

## **DQO Bajo Rango**

### **7.3.4 Solución de Dicromato de potasio estándar, 0.004167 M (0.02500 N)**

Disolver 1.2259 g de  $K_2Cr_2O_7$ , estándar primario, previamente secado a 150 °C por 2 horas, en agua destilada y diluir a 1000 mL.

### **7.3.5 Sulfato Ferroso de Amonio (FAS) titulante estándar, aprox. 0.025 N**

Disolver 9.8 g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  en agua destilada. Adicionar 2 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, enfriar y diluir a 1000 mL.

## **Nitritos**

### **7.3.6 Solución de Dicromato de potasio estándar, 0.05 N**

Disolver 2.4518 g de  $K_2Cr_2O_7$ , estándar primario, previamente secado a 150 °C por 2 horas, en agua destilada y diluir a 1000 mL.

**7.3.7 Sulfato Ferroso de Amonio (FAS) titulante estándar, aprox. 0.05 N**

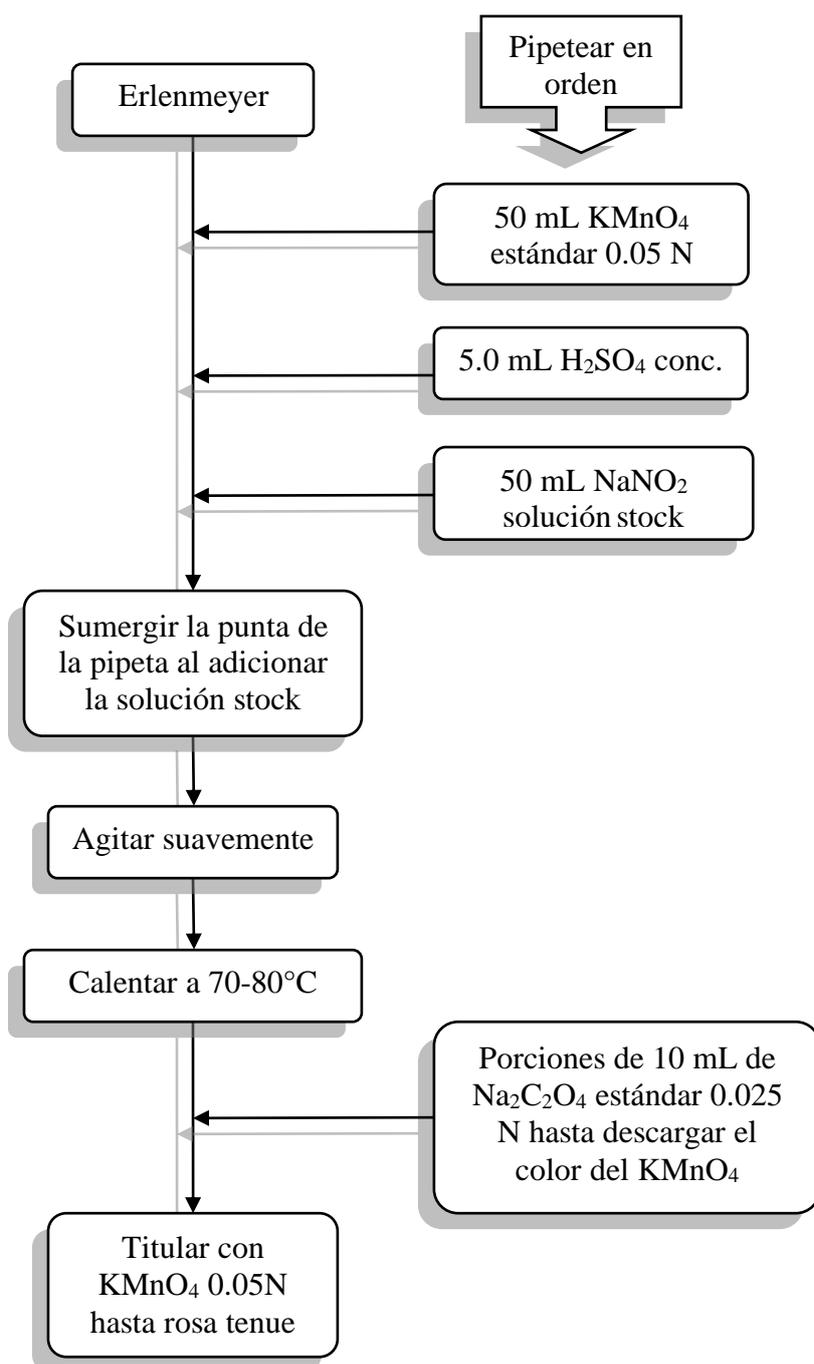
Disolver 19.6 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada. Adicionar 4 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, enfriar y diluir a 1000 mL.

## 8. ESTANDARIZACIÓN DE NITRITO DE SODIO

### 8.1 Técnica en la que se utiliza

- Nitritos (Método Espectrofotométrico)

### 8.2 Procedimiento



## 8.3 Reactivos

### 8.3.1 *Permanganato de potasio estándar, 0.01 M (0.05 N)*

Disolver 1.6 g de  $\text{KMnO}_4$  en 1 L de agua destilada. Guardar en una botella café oscura y dejar en reposo al menos un día. Cuidadosamente decantar o extraer con pipeta el sobrenadante sin remover cualquier sedimento.

### 8.3.2 *Nitrito de sodio solución stock*

El  $\text{NaNO}_2$  reactivo grado comercial es de mínimo 99 % de pureza. Disolver 1.232 g de éste reactivo en agua destilada y diluir a 1000 mL. 1.00 mL = 250  $\mu\text{g}$  N. Preservar con 1 mL de  $\text{CHCl}_3$ .

### 8.3.3 *Oxalato de sodio estándar, 0.025 M (0.05)*

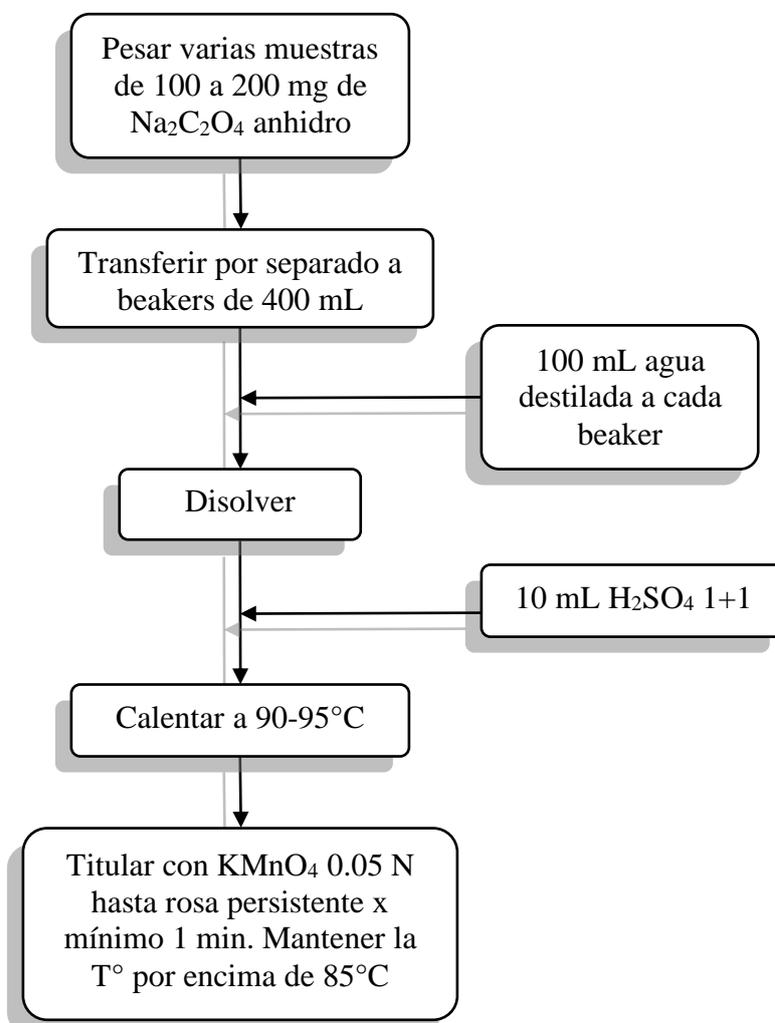
Disolver 3.350 g de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , grado estándar primario, en agua y diluir a 1000 mL.

## 9. ESTANDARIZACIÓN DE PERMANGANATO DE POTASIO 0.05 N

### 9.1 Técnica en la que se utiliza

- Nitritos (Método Espectrofotométrico)

### 9.2 Procedimiento



### **9.3 Reactivos**

#### **9.3.1 *Ácido sulfúrico 1+1***

Diluir 500 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado a 1000 mL con agua destilada.

#### **9.3.2 *Permanganato de potasio estándar, 0.01 M (0.05 N)***

*Ver preparación de reactivos en la sección estandarización de Nitrito de Sodio.*



## ANEXO G

CORPORACIÓN AUTÓNOMA REGIONAL DEL QUINDÍO  
SUBDIRECCIÓN DE CALIDAD AMBIENTAL  
LABORATORIO DE AGUAS

PROCEDIMIENTO PARA VALIDAR MÉTODOS ANALÍTICOS  
(C:/ varios labo/ Procedimiento para validar métodos) (PC 49)

VERSIÓN 1.0

CÓDIGO PVMA 0101

ELABORADO POR:

MARIA DILIA GÓMEZ MONTOYA

Química

Revisado por:

COMITÉ DE CALIDAD ANALÍTICA, AGOSTO 15 DE 2002

Aprobado:

COMITÉ DE CALIDAD ANALÍTICA,

ARMENIA, AGOSTO 9 2002

## ANEXO H

### INFORMACIÓN DE SEGURIDAD Y TOXICIDAD DE LOS REACTIVOS INVOLUCRADOS EN LAS VALIDACIONES

El laboratorio de aguas de la CRQ clasifica los reactivos de acuerdo al siguiente esquema:

➤ **Código numérico de peligrosidad**

Las sustancias o reactivos son medidas así:

**0** : ninguno – nada\*

**1** : leve – ligero

**2** : mediano – moderado

**3** : severo – intenso

**4** : extremo

*\* No es un dato científico en el estándar de referencias sugerido para sustancias peligrosas*

Cada una de las cuatro categorías de riesgo se clasifican de acuerdo a:

**SALUD:** peligro o toxicidad de una sustancia si es inhalada, ingerida o absorbida, incluyendo el efecto humano/animal en procesos reproductivos.

**INFLAMABILIDAD:** tendencia de una sustancia a incendiarse

**REACTIVIDAD:** potencial de una sustancia a explotar o reaccionar violentamente con aire, agua u otras sustancias.

**CONTACTO:** peligro de una sustancia expuesta a contacto con la piel, ojos y membranas mucosas.

➤ **Código de almacenamiento por colores**

**AZUL:** riesgo de salud, almacenar en un área segura de venenos

**ROJO:** riesgo de inflamabilidad, almacenar en el área de líquidos inflamables.

**AMARILLO:** riesgo de reactividad, almacenar separado y lejos de materiales inflamables o combustibles.

**BLANCO:** riesgo de contacto, almacenar en un área a prueba de corrosión.

**NARANJA:** sustancias no clasificadas en alguna de las categorías de riesgo, almacenar en el área química.

Las etiquetas de reactivos que además de algún color vienen rayadas son sustancias incompatibles con cualquier color que tenga etiqueta rayada. Estos productos (aproximadamente 40) podrían almacenarse con sustancias de cualquier color; pero lo mejor es almacenarlas aparte.

TABLA. INFORMACIÓN DE SEGURIDAD Y TOXICIDAD DE REACTIVOS

No. CAS	REACTIVOS	S	I	R	C	AL
7697-37-2	Acido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	3	0	3	4	A
7664-93-9	Acido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	3	0	3	4	B
547-58-0	Naranja de metilo indicador	2	0	0	1	N
1310-73-2	Hidróxido de sodio (NaOH)	3	0	2	4	BR
	<b>Solución buffer</b>					
12125-02-9	▪ Cloruro de amonio (NH <sub>4</sub> Cl)	1	0	0	1	N
1336-21-6	▪ Hidróxido de amonio (NH <sub>4</sub> OH)	3	1	2	3	BR
6381-92-6	▪ Sal disódica de EDTA dihidrato	1	1	0	1	N
10034-99-8	▪ Sulfato de magnesio heptahidrato (MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O)	1	0	0	1	N
7791-18-6	▪ Cloruro de magnesio hexahidrato (MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	1	0	1	1	N
	<b>Agente complejante</b>					
143-33-9	▪ Cianuro de sodio (NaCN)	3	0	2	3	Az
	<b>Indicador Negro de Eriocromo T</b>					
1787-61-7	▪ Negro de Eriocromo T (NET)	2	1	1	2	N
7647-14-5	▪ Cloruro de sodio (NaCl)	1	0	0	1	N
	<b>Indicador muréxida</b>					
3051-09-0	▪ murexida	1	1	1	1	N
7647-14-5	▪ Cloruro de sodio (NaCl)	1	0	0	1	N
471-34-1	▪ Estándar de calcio	0	0	0	1	N
	<b>Solución de carbonato de calcio</b>					
471-34-1	▪ Carbonato de calcio (CaCO <sub>3</sub> )	0	0	0	1	N
7647-01-0	▪ Ácido clorhídrico (HCl)	3	0	2	3	B
493-52-7	▪ Rojo de metilo indicador	1	0	0	1	N

**NOTA:** S: salud I: inflamabilidad R: reactividad C: contacto AL: almacenamiento  
(A: amarillo, Az: azul, B: blanco, BR: blanco rayado, N: naranja)

Observaciones:

- Para manipular cualquiera de los reactivos descritos anteriormente se recomienda usar equipo de protección personal, guantes, gafas, respirador y delantal.
- Se deben verificar las conexiones y el funcionamiento de los equipos involucrados en la práctica.; sobre todo del agitador magnético.
- Existe un alto riesgo en la manipulación de hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, cianuro de sodio y los ácidos nítrico, sulfúrico y clorhídrico. Se deben tomar las precauciones necesarias.
- Se recomienda verificar la procedencia de las muestras y su tratamiento previo.

## ANEXO I

### PARÁMETROS QUIMIOMÉTRICOS UTILIZADOS EN LAS VALIDACIONES

#### ➤ **Media o promedio**

Es el valor numérico obtenido al dividir la suma de una serie de medidas repetidas por el número de resultados individuales de la serie. Se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$X_{\text{prom}} = (\sum_i X_i) / n$$

Donde:

$X_{\text{prom}}$ : media o promedio de los datos

$X_i$ : datos individuales de la serie

n: número de datos de la serie

#### ➤ **Precisión**

Indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas. Usualmente se expresa en términos de la *desviación estándar* (s). Otra forma de expresar la precisión es la *desviación estándar relativa* o *coeficiente de variación* (CV). Se calculan así:

$$\text{Desviación estándar, } s = \sqrt{[\sum(X_i - X_{\text{prom}})^2 / n-1]}$$

$$\text{Coeficiente de variación, } CV = (s / X_{\text{prom}}) * 100$$

### ➤ Exactitud

Es el grado de aproximación entre el valor obtenido experimentalmente y el valor real o aceptado; normalmente se expresa en términos de *porcentaje de error*. Se calcula así:

$$\% \text{ Error} = [(X_{\text{exp}} - X_{\text{real}}) / X_{\text{real}}] * 100$$

Donde:

$X_{\text{exp}}$ : valor experimental

$X_{\text{real}}$ : valor real

### ➤ Recuperación

Es la capacidad que tiene un procedimiento analítico para determinar cuantitativamente una especie química que ha sido adicionada a una muestra. Se expresa como porcentaje (%R) y se calcula así:

$$\text{Para estándares, } \%R = [(C_x - C_{\text{BK}}) / C_A] * 100$$

Donde:

$C_x$ : concentración promedio de las determinaciones

$C_{\text{BK}}$ : concentración del blanco

$C_A$ : concentración real adicionada

$$\text{Para muestras reales, } \%R = [(C_{\text{MA}} - C_M) / C_A] * 100$$

Donde:

$C_M$ : concentración promedio de la muestra no adicionada

$C_{MA}$ : medida de la concentración en la muestra adicionada

$C_A$ : concentración conocida adicionada a la muestra

### ➤ Rechazo de datos

En una serie de medidas, sucede con bastante frecuencia que uno o más de los resultados difieren en gran medida de los restantes. En teoría, no debe rechazarse ningún resultado, ya que puede indicar un fallo técnico que infunde dudas sobre la validez de todos los resultados o sobre la presencia de una auténtica variante en la distribución. En la práctica, se rechaza el resultado de cualquier análisis en el que se ha producido un error conocido. Para saber si uno o más datos deben rechazarse, es necesario aplicar el *criterio T* para los valores extremos de cada grupo (máximo y mínimo), de la siguiente manera:

- Ordenar los datos de menor a mayor: [ $X_{bajo}$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ , ..... $X_{alto}$ ]
- Calcular T como:

$$T = [(X_{alto} - X_{prom}) / s], \quad \text{para un valor alto}$$

Donde:

$X_{alto}$ : valor alto

$$T = [(X_{prom} - X_{bajo}) / s], \quad \text{para un valor bajo}$$

Donde:

$X_{bajo}$ : valor bajo

- Si el T calculado es mayor que el T de tablas (para un nivel de confianza del 95% y n mediciones), el dato se rechaza. De acuerdo con el tamaño pequeño de las poblaciones que se van a manejar, se pueden rechazar como máximo dos datos; si la aplicación del criterio de rechazo da positiva para más de dos datos, el ensayo debería repetirse.

➤ **Límite de confianza**

El límite de confianza o límite de aceptación es cada uno de los valores frontera que definen el intervalo de aceptación. Este último es el conjunto de posibles valores en los que el valor verdadero estará comprendido con un grado específico de probabilidad. El límite de confianza se calcula así:

$$LC = (t \text{ student} * s) / \sqrt{n}$$

Donde:

LC: límite de confianza

t student: valor dado en tablas (*Anexo G*)

➤ **Límite de detección del método (LDM)**

Concentración de analito que, cuando se procesa a través del método completo, produce una señal con una probabilidad del 99% de ser diferente del blanco. Se calcula así:

$$LDM = s * t \text{ student}$$

➤ **Límite inferior de detección (LID)**

Es la cantidad de componente que produce una señal suficientemente grande como para que pueda detectarse en el 99% de los ensayos realizados con dicha cantidad. Se calcula así:

$$LID = 3.290 * s$$

## ANEXO J

### CARTAS DE CONTROL

Las cartas de control en los laboratorios son reconocidas como la más valiosa herramienta para el monitoreo continuo de la técnica analítica. Con ellas se verifica en forma constante que siempre se esté cumpliendo con las metas trazadas, tomando como base muestras de control cuyas precisiones son conocidas. Estas muestras de control o estándares se deben analizar con cada lote de muestras naturales a intervalos regulares.

Las cartas de control ayudan a indicar problemas serios con el sistema de calidad y tendencias hacia problemas futuros.

#### **Base estadística de las cartas de control**

El intervalo dentro del cual se encuentra el valor verdadero, se conoce como intervalo de confianza y los valores extremos de dicho intervalo se llaman límites de confianza. El término confianza implica que podemos afirmar con un grado de confianza dado, es decir, con cierta probabilidad, que el intervalo de confianza sí incluye el valor verdadero.

Sin importar la distribución de la característica de calidad, es práctica común determinar los límites de confianza como múltiplos de la desviación estándar de la estadística representada en la gráfica. Se escoge en general utilizar los límites de  $2s$  y  $3s$  en las cartas de control, donde  $s$  representa la desviación estándar.

## Cartas X

Son gráficos de control compuestos por: una línea central que representa el valor real de una muestra estándar, o un valor real aproximado, estimado como promedio aritmético  $\bar{X}$ , y obtenido a través de análisis repetidos durante un tiempo con una muestra estandarizada o con muestras naturales estables; dos líneas correspondientes a los límites de confianza de  $\pm 2s$ , llamadas límites de advertencia superior e inferior (LAS y LAI), dos líneas correspondientes a los límites de confianza de  $\pm 3s$ , llamadas límites de control superior e inferior (LCS y LCI) y una línea quebrada que representa los estados del proceso, conocida como segmento. Si un punto cae entre los límites de  $2s$  y los límites de  $3s$ , es considerado como evidencia de posibles problemas con el método analítico. Por otro lado, un punto por fuera de los límites de  $3s$ , es evidencia de la pérdida de control.

Una vez la carta de control es construida se deben continuar graficando indefinidamente nuevos puntos tan pronto como ellos sean generados en el laboratorio. Periódicamente deben recalcularse y evaluarse la media y de la desviación estándar.

Los límites de control se calculan de la siguiente manera:

$$\text{LSC: } \bar{X} + 3s \text{ (Límite Superior de Control)}$$

$$\text{LIC: } \bar{X} - 3s \text{ (Límite Inferior de Control)}$$

Los límites de advertencia se calculan así:

$$\text{LAS: } \bar{X} + 2s \text{ (Límite de Advertencia Superior)}$$

LAI:  $\bar{X} - 2s$  (Límite de Advertencia Inferior)

Donde:

$\bar{X}$ : promedio aritmético

s: desviación estándar

Las cartas X hacen posible el control de los errores sistemáticos y el análisis de blancos y testigos.

## **Cartas R**

Las cartas R son gráficos de control en los cuales la línea central es el valor promedio de la diferencia entre los duplicados de los estándares, el límite de control inferior es cero y el límite superior de control se estima de la siguiente manera:

$$LSC = 3.27 * \bar{R}$$

Donde:

$\bar{R}$ : rango o valor promedio de la diferencia entre duplicados

Las cartas R, hacen posible el control de los errores aleatorios y cuando se analizan los blancos o testigos, se puede controlar el límite de detección.

## Uso de las cartas de control

Cuando los resultados de los análisis de las muestras de control se encuentran dentro de los límites, no es necesario tomar una determinación o decisión, ya que el análisis se encuentra bajo control y la precisión es satisfactoria. En caso de que se sobrepase estos límites hay que tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

**Límite de advertencia:** de acuerdo al procedimiento estadístico usado para definir los límites de advertencia, aproximadamente el 5% de todos los resultados se puede encontrar fuera de estos límites. El hecho de que un resultado caiga fuera de los límites no amerita que se tome alguna acción, a menos que el próximo resultado nuevamente sobrepase estos límites. Si esto ocurre con frecuencia, puede ser indicio de:

- Una tendencia sistemática a que los resultados sean mayores o menores a los límites superior e inferior, respectivamente.
- El error aleatorio ha aumentado (Siempre que ambos límites de advertencia se hallan cruzado al azar).

**Límite de acción o de control:** de acuerdo con el procedimiento estadístico usado para definir los límites de acción, se espera que solo el 0.3 % de los resultados sobrepase estos valores. En este sentido, si un resultado está por fuera de estos límites, se dice que el análisis está fuera de control, y por lo tanto se deben tomar acciones intermedias para determinar la causa. Los resultados de los análisis de muestras desconocidas, obtenidos en el mismo día en que se obtuvo el resultado erróneo de las muestras de control, deben ser considerados como poco confiables y se deben volver a generar después de que se haya tomado la acción correctiva y se considere que el promedio está bajo control.

## **ANEXO K**

### **CARTAS DE CONTROL ESTÁNDARES DE DUREZA TOTAL**

➤ Estándar de 5 mg CaCO<sub>3</sub>/L

No. SERIE	FECHA	X1	X2	X MEDIA
1	Sept 15/06	6,00	5,00	5,50
2	Sept 15/06	5,50	5,50	5,50
3	Sept 15/06	5,00	5,00	5,00
4	Sept 15/06	6,00	5,00	5,50
5	Sept 15/06	5,00	5,00	5,00
6	Sept 15/06	6,00	5,00	5,50
7	Sept 15/06	6,00	5,00	5,50
<b>PROMEDIO</b>				<b>5,36</b>
<b>DESV.EST</b>				<b>0,24</b>
<b>LSC</b>				<b>6,09</b>
<b>LIC</b>				<b>4,63</b>
<b>LAS</b>				<b>5,85</b>
<b>LAI</b>				<b>4,87</b>

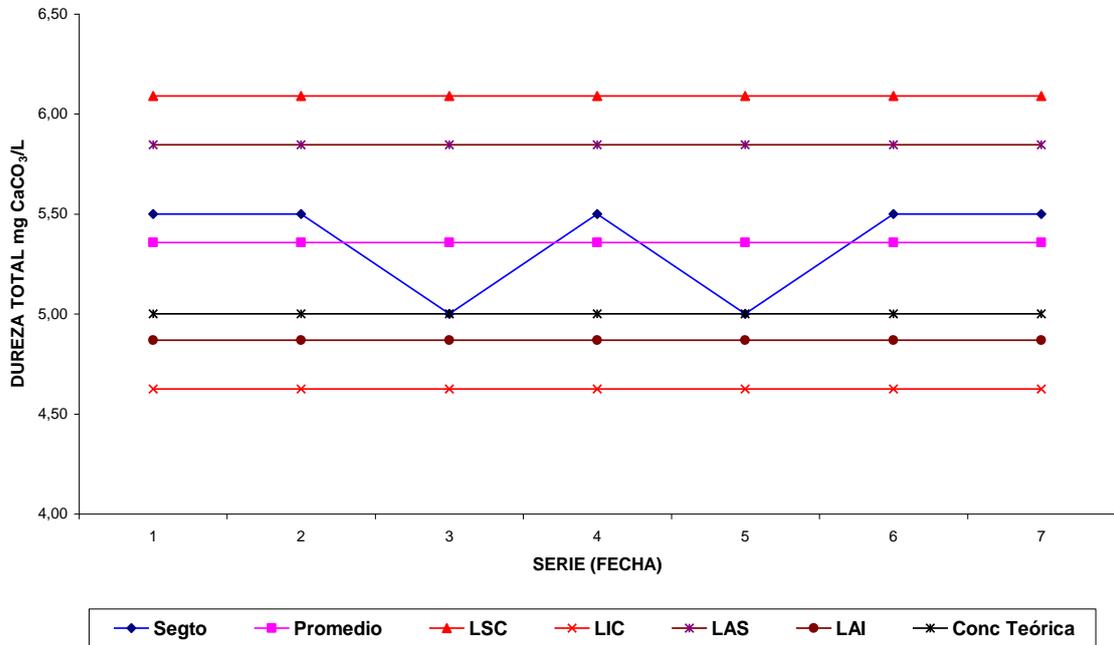
Datos para graficar la Carta X

SERIE	SEGTO	PROMEDIO	LSC	LIC	LAS	LAI	TEÓRICO
1	5,50	5,36	6,09	4,63	5,85	4,87	5,00
2	5,50	5,36	6,09	4,63	5,85	4,87	5,00
3	5,00	5,36	6,09	4,63	5,85	4,87	5,00
4	5,50	5,36	6,09	4,63	5,85	4,87	5,00
5	5,00	5,36	6,09	4,63	5,85	4,87	5,00
6	5,50	5,36	6,09	4,63	5,85	4,87	5,00
7	5,50	5,36	6,09	4,63	5,85	4,87	5,00
<b>PROMEDIO</b>	<b>5,36</b>						
<b>DESV.EST</b>	<b>0,24</b>						

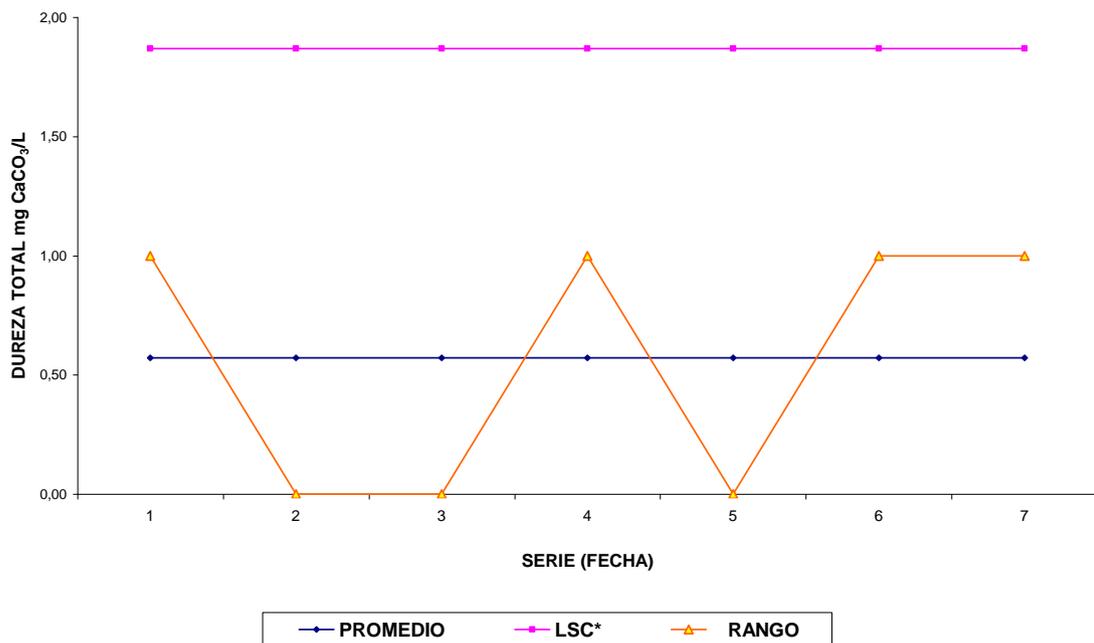
Datos para graficar la Carta R

SERIE	PROMEDIO	LSC*	RANGO
1	0,57	1,87	1,00
2	0,57	1,87	0,00
3	0,57	1,87	0,00
4	0,57	1,87	1,00
5	0,57	1,87	0,00
6	0,57	1,87	1,00
7	0,57	1,87	1,00
<b>PROMEDIO</b>	<b>0,57</b>		
<b>LSC*</b>		<b>1,87</b>	

**CARTA DE CONTROL X**  
**ESTANDAR 5 mg CaCO<sub>3</sub>/L**  
**Septiembre 2006**



**CARTA DE CONTROL R**  
**ESTANDAR 5 mg CaCO<sub>3</sub>/L**  
**Septiembre 2006**



➤ Estándar de 50 mg CaCO<sub>3</sub>/L

No. SERIE	FECHA	X1	X2	X MEDIA
1	Sept 15/06	50,30	50,30	50,30
2	Sept 15/06	49,80	48,80	49,30
3	Sept 15/06	48,80	48,80	48,80
4	Sept 15/06	48,30	48,30	48,30
5	Sept 15/06	49,30	49,30	49,30
6	Sept 15/06	49,30	49,30	49,30
7	Sept 15/06	50,30	49,30	49,80
8	Sept 15/06	50,30	49,30	49,80
<b>PROMEDIO</b>				<b>49,36</b>
<b>DESV.EST</b>				<b>0,62</b>
<b>LSC</b>				<b>51,23</b>
<b>LIC</b>				<b>47,49</b>
<b>LAS</b>				<b>50,61</b>
<b>LAI</b>				<b>48,12</b>

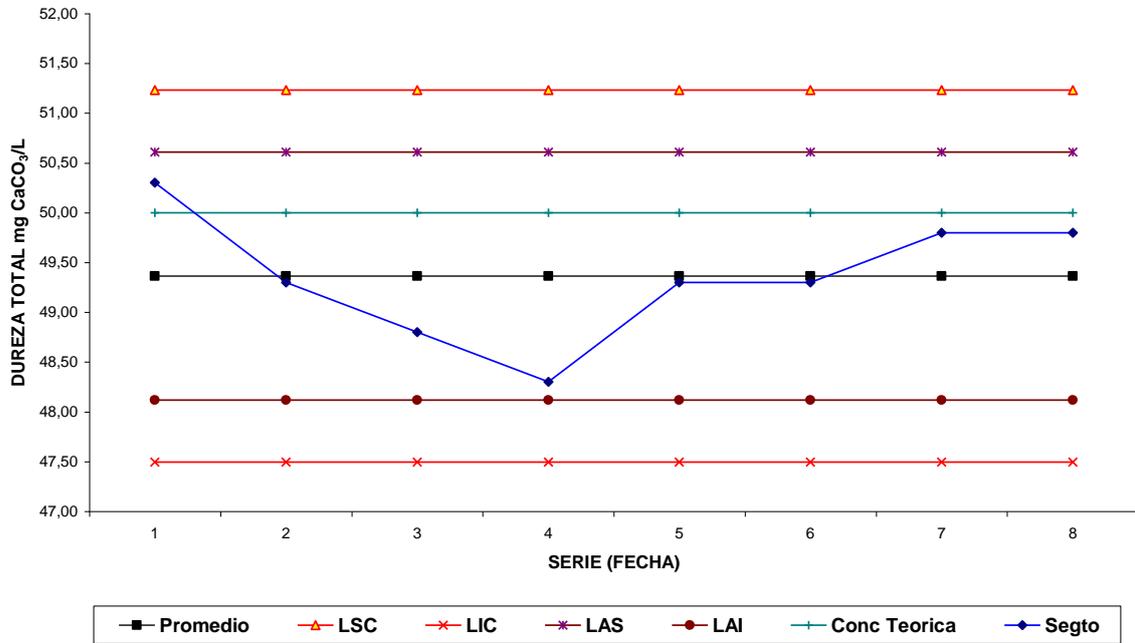
Datos para graficar la Carta X

SERIE	SEGTO	PROMEDIO	LSC	LIC	LAS	LAI	TEÓRICO
1	50,30	49,36	51,23	47,49	50,61	48,12	50,00
2	49,30	49,36	51,23	47,49	50,61	48,12	50,00
3	48,80	49,36	51,23	47,49	50,61	48,12	50,00
4	48,30	49,36	51,23	47,49	50,61	48,12	50,00
5	49,30	49,36	51,23	47,49	50,61	48,12	50,00
6	49,30	49,36	51,23	47,49	50,61	48,12	50,00
7	49,80	49,36	51,23	47,49	50,61	48,12	50,00
8	49,80	49,36	51,23	47,49	50,61	48,12	50,00
<b>PROMEDIO</b>	<b>49,36</b>						
<b>DESV.EST</b>	<b>0,62</b>						

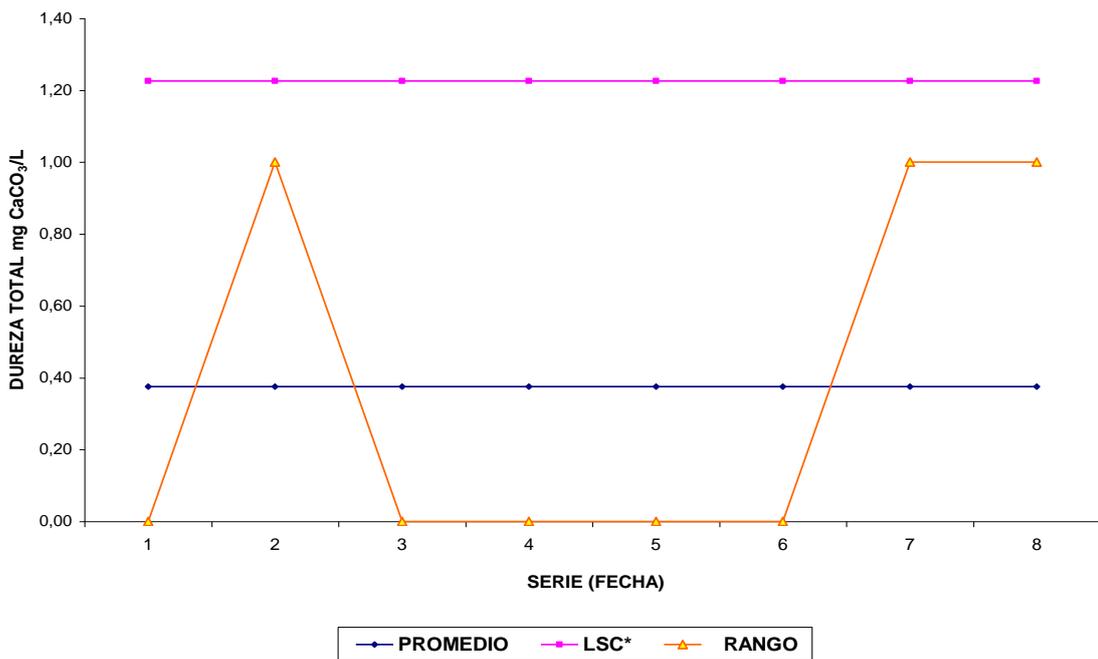
Datos para graficar la Carta R

SERIE	PROMEDIO	LSC*	RANGO
1	0,38	1,23	0,00
2	0,38	1,23	1,00
3	0,38	1,23	0,00
4	0,38	1,23	0,00
5	0,38	1,23	0,00
6	0,38	1,23	0,00
7	0,38	1,23	1,00
8	0,38	1,23	1,00
<b>PROMEDIO</b>			<b>0,38</b>
<b>LSC*</b>			<b>1,23</b>

**CARTA DE CONTROL X**  
**ESTANDAR 50 mg CaCO<sub>3</sub>/L**  
 Septiembre 2006



**CARTA DE CONTROL R**  
**ESTANDAR 50 mg CaCO<sub>3</sub>/L**  
 Septiembre 2006



➤ Estándar de 100 mg CaCO<sub>3</sub>/L

No. SERIE	FECHA	X1	X2	X MEDIA
1	Sept 15/06	99,7	98,7	99,2
2	Sept 15/06	99,2	98,2	98,7
3	Sept 15/06	98,2	98,2	98,2
4	Sept 15/06	98,7	98,7	98,7
5	Sept 15/06	99,7	98,7	99,2
6	Sept 15/06	99,7	99,7	99,7
7	Sept 15/06	99,7	98,7	99,2
8	Sept 15/06	99,7	98,7	99,2
<b>PROMEDIO</b>				<b>99,0</b>
<b>DESV.EST</b>				<b>0,5</b>
<b>LSC</b>				<b>100,4</b>
<b>LIC</b>				<b>97,6</b>
<b>LAS</b>				<b>99,9</b>
<b>LAI</b>				<b>98,1</b>

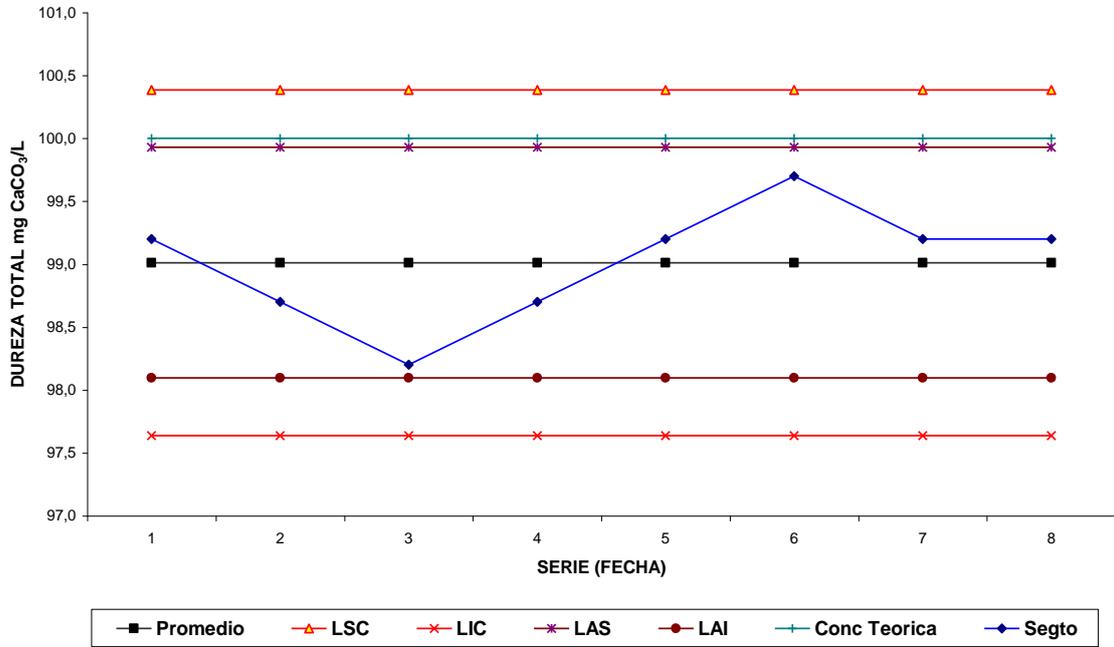
**Datos para graficar la Carta X**

SERIE	SEGTO	PROMEDIO	LSC	LIC	LAS	LAI	TEÓRICO
1	99,2	99,0	100,4	97,6	99,9	98,1	100,0
2	98,7	99,0	100,4	97,6	99,9	98,1	100,0
3	98,2	99,0	100,4	97,6	99,9	98,1	100,0
4	98,7	99,0	100,4	97,6	99,9	98,1	100,0
5	99,2	99,0	100,4	97,6	99,9	98,1	100,0
6	99,7	99,0	100,4	97,6	99,9	98,1	100,0
7	99,2	99,0	100,4	97,6	99,9	98,1	100,0
8	99,2	99,0	100,4	97,6	99,9	98,1	100,0
<b>PROMEDIO</b>	<b>99,0</b>						
<b>DESV.EST</b>	<b>0,5</b>						

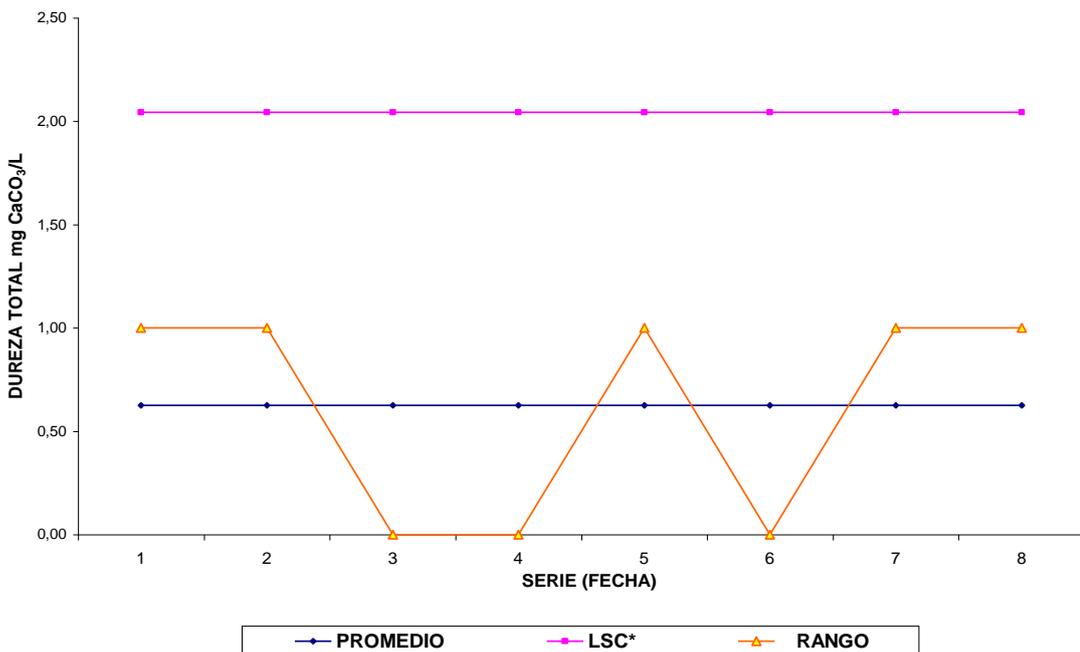
**Datos para graficar la Carta R**

SERIE	PROMEDIO	LSC*	RANGO
1	0,6	2,0	1,0
2	0,6	2,0	1,0
3	0,6	2,0	0,0
4	0,6	2,0	0,0
5	0,6	2,0	1,0
6	0,6	2,0	0,0
7	0,6	2,0	1,0
8	0,6	2,0	1,0
<b>PROMEDIO</b>			<b>0,6</b>
<b>LSC*</b>			<b>2,0</b>

**CARTA DE CONTROL X**  
**ESTANDAR 100 mg CaCO<sub>3</sub>/L**  
 Septiembre 2006



**CARTA DE CONTROL R**  
**ESTANDAR 100 mg CaCO<sub>3</sub>/L**  
 Septiembre 2006



➤ Estándar de 200 mg CaCO<sub>3</sub>/L

No. SERIE	FECHA	X1	X2	X MEDIA
1	Sept 15/06	199,40	198,40	198,90
2	Sept 15/06	198,90	198,90	198,90
3	Sept 15/06	198,90	197,90	198,40
4	Sept 15/06	198,40	197,40	197,90
5	Sept 15/06	199,40	198,40	198,90
6	Sept 15/06	199,40	198,40	198,90
7	Sept 15/06	200,40	198,40	199,40
8	Sept 15/06	199,40	198,40	198,90
<b>PROMEDIO</b>				<b>198,78</b>
<b>DESV.EST</b>				<b>0,44</b>
<b>LSC</b>				<b>200,10</b>
<b>LIC</b>				<b>197,45</b>
<b>LAS</b>				<b>199,66</b>
<b>LAI</b>				<b>197,89</b>

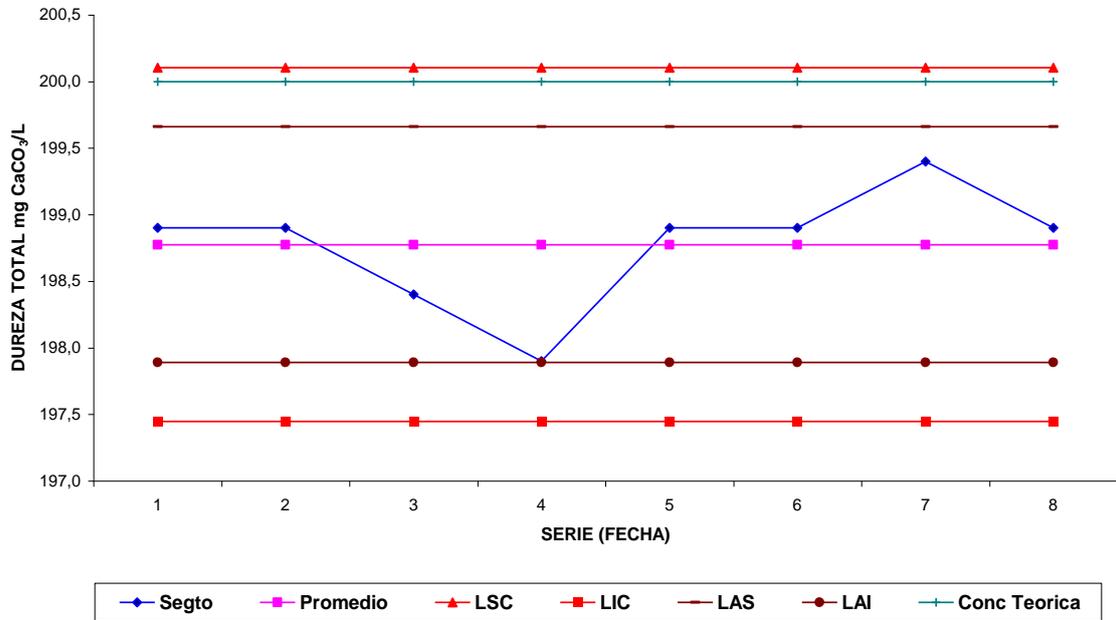
**Datos para graficar la Carta X**

SERIE	SEGTO	PROMEDIO	LSC	LIC	LAS	LAI	TEÓRICO
1	198,9	198,8	200,1	197,4	199,7	197,9	200,0
2	198,9	198,8	200,1	197,4	199,7	197,9	200,0
3	198,4	198,8	200,1	197,4	199,7	197,9	200,0
4	197,9	198,8	200,1	197,4	199,7	197,9	200,0
5	198,9	198,8	200,1	197,4	199,7	197,9	200,0
6	198,9	198,8	200,1	197,4	199,7	197,9	200,0
7	199,4	198,8	200,1	197,4	199,7	197,9	200,0
8	198,9	198,8	200,1	197,4	199,7	197,9	200,0
<b>PROMEDIO</b>	<b>198,8</b>						
<b>DESV.EST</b>	<b>0,4</b>						

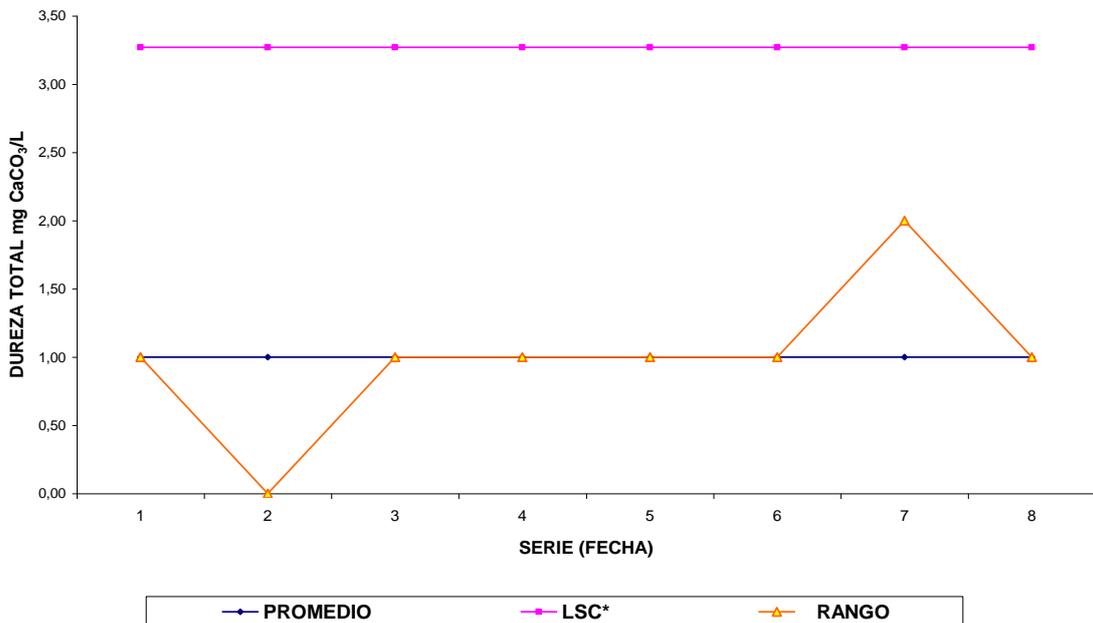
**Datos para graficar la Carta R**

SERIE	PROMEDIO	LSC*	RANGO
1	1,00	3,27	1,00
2	1,00	3,27	0,00
3	1,00	3,27	1,00
4	1,00	3,27	1,00
5	1,00	3,27	1,00
6	1,00	3,27	1,00
7	1,00	3,27	2,00
8	1,00	3,27	1,00
<b>PROMEDIO</b>			<b>1,00</b>
<b>LSC*</b>			<b>3,27</b>

**CARTA DE CONTROL X**  
**ESTANDAR 200 mg CaCO<sub>3</sub>/L**  
 Septiembre 2006



**CARTA DE CONTROL R**  
**ESTANDAR 200 mg CaCO<sub>3</sub>/L**  
 Septiembre 2006



## **ANEXO L**

### **CARTAS DE CONTROL ESTÁNDARES DE CALCIO**

➤ Estándar de 2.0 mg Ca/L

No. SERIE	FECHA	X1	X2	X MEDIA
1	Sept 15/06	2,00	2,00	2,00
2	Sept 15/06	2,00	2,00	2,00
3	Sept 15/06	2,00	2,00	2,00
4	Sept 15/06	2,00	2,00	2,00
5	Sept 15/06	2,00	2,00	2,00
6	Sept 15/06	2,00	2,00	2,00
7	Sept 15/06	2,00	2,00	2,00
<b>PROMEDIO</b>				<b>2,00</b>
<b>DESV.EST</b>				<b>0,00</b>
<b>LSC</b>				<b>2,00</b>
<b>LIC</b>				<b>2,00</b>
<b>LAS</b>				<b>2,00</b>
<b>LAI</b>				<b>2,00</b>

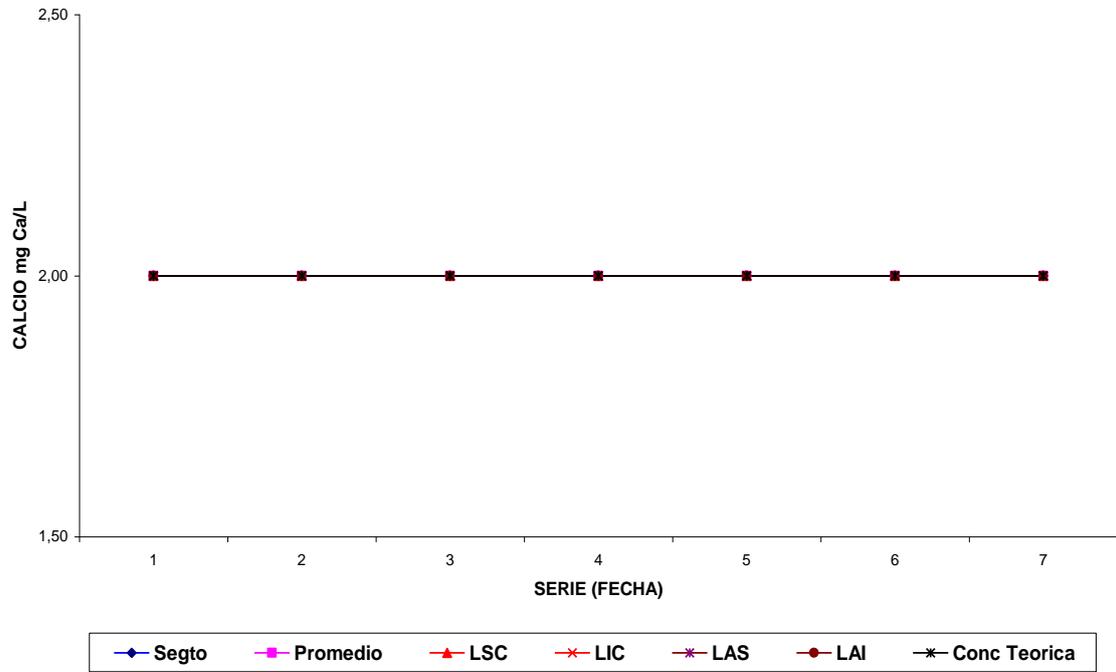
Datos para graficar la Carta X

SERIE	SEGTO	PROMEDIO	LSC	LIC	LAS	LAI	TEÓRICO
1	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
2	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
3	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
4	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
5	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
6	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
7	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
<b>PROMEDIO</b>	<b>2,00</b>						
<b>DESV.EST</b>	<b>0,00</b>						

Datos para graficar la Carta R

SERIE	PROMEDIO	LSC*	RANGO
1	0,000	0,00	0,00
2	0,000	0,00	0,00
3	0,000	0,00	0,00
4	0,000	0,00	0,00
5	0,000	0,00	0,00
6	0,000	0,00	0,00
7	0,000	0,00	0,00
<b>PROMEDIO</b>			<b>0,00</b>
<b>LSC*</b>			<b>0,00</b>

CARTA DE CONTROL X  
ESTANDAR 2 mg Ca/L  
Septiembre 2006



➤ Estándar de 20 mg Ca/L

No. SERIE	FECHA	X1	X2	X MEDIA
1	Sept 15/06	20,2	20,2	20,2
2	Sept 15/06	20,6	20,2	20,4
3	Sept 15/06	20,6	20,2	20,4
4	Sept 15/06	20,2	20,2	20,2
5	Sept 15/06	20,2	20,2	20,2
6	Sept 15/06	20,2	19,8	20,0
7	Sept 15/06	20,2	20,2	20,2
8	Sept 15/06	20,2	20,2	20,2
<b>PROMEDIO</b>				<b>20,2</b>
<b>DESV.EST</b>				<b>0,1</b>
<b>LSC</b>				<b>20,6</b>
<b>LIC</b>				<b>19,8</b>
<b>LAS</b>				<b>20,5</b>
<b>LAI</b>				<b>20,0</b>

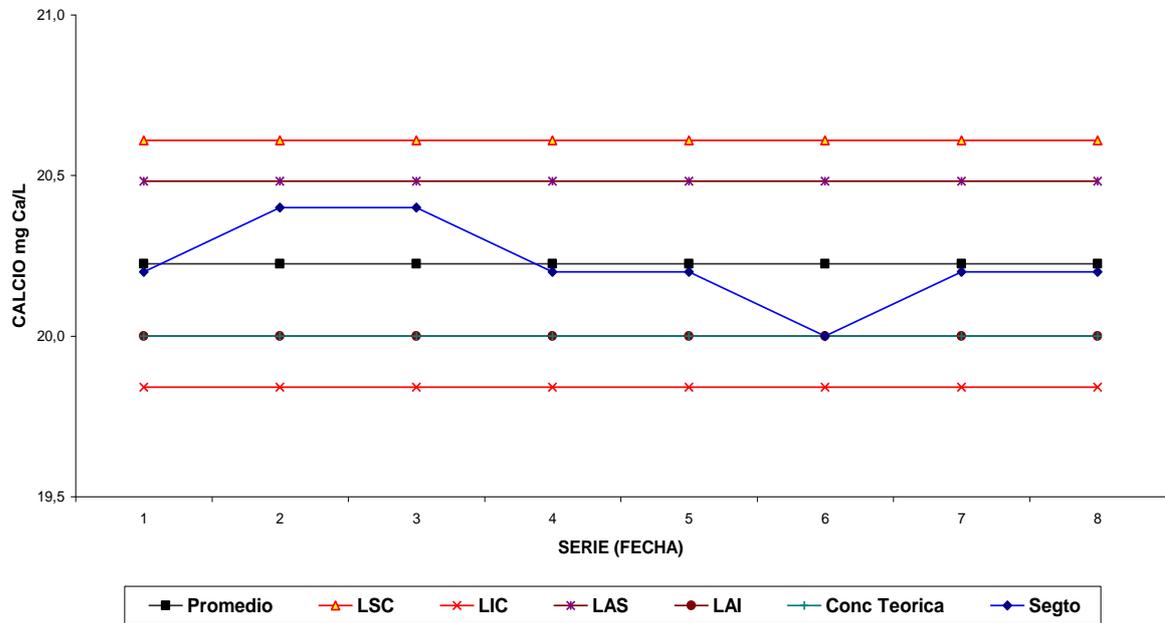
**Datos para graficar la Carta X**

SERIE	SEGTO	PROMEDIO	LSC	LIC	LAS	LAI	TEÓRICO
1	20,2	20,2	20,6	19,8	20,5	20,0	20,0
2	20,4	20,2	20,6	19,8	20,5	20,0	20,0
3	20,4	20,2	20,6	19,8	20,5	20,0	20,0
4	20,2	20,2	20,6	19,8	20,5	20,0	20,0
5	20,2	20,2	20,6	19,8	20,5	20,0	20,0
6	20,0	20,2	20,6	19,8	20,5	20,0	20,0
7	20,2	20,2	20,6	19,8	20,5	20,0	20,0
8	20,2	20,2	20,6	19,8	20,5	20,0	20,0
<b>PROMEDIO</b>	<b>20,2</b>						
<b>DESV.EST</b>	<b>0,1</b>						

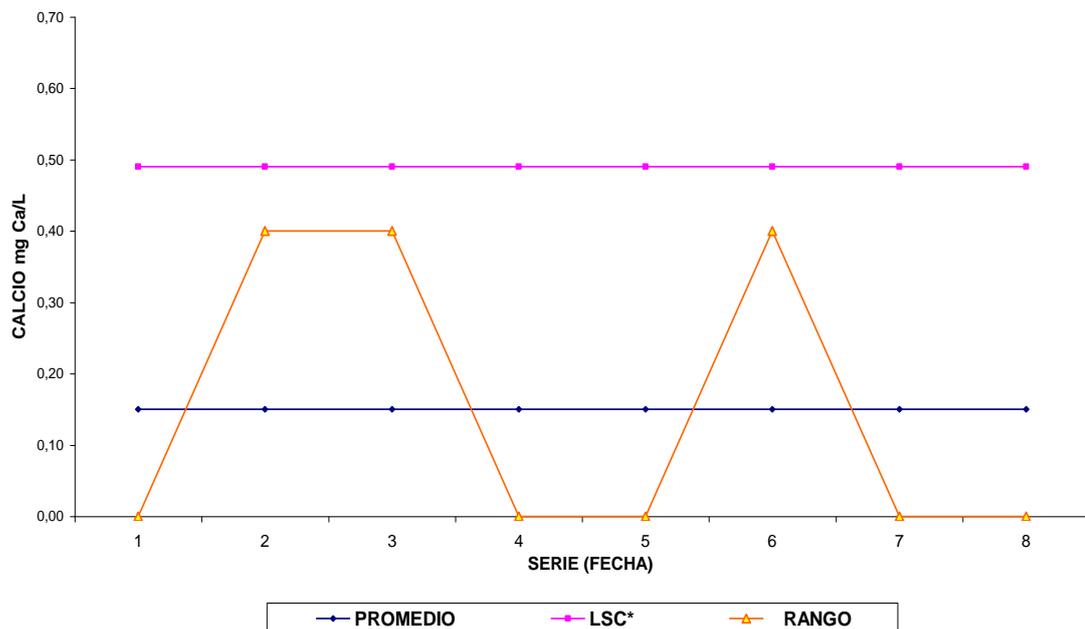
**Datos para graficar la Carta R**

SERIE	PROMEDIO	LSC*	RANGO
1	0,2	0,5	0,0
2	0,2	0,5	0,4
3	0,2	0,5	0,4
4	0,2	0,5	0,0
5	0,2	0,5	0,0
6	0,2	0,5	0,4
7	0,2	0,5	0,0
8	0,2	0,5	0,0
<b>PROMEDIO</b>			<b>0,2</b>
<b>LSC*</b>			<b>0,5</b>

**CARTA DE CONTROL X**  
**ESTANDAR 20 mg Ca/L**  
 Septiembre 2006



**CARTA DE CONTROL R**  
**ESTANDAR 20 mg Ca/L**  
 Septiembre 2006



➤ Estándar de 50 mg Ca/L

No. SERIE	FECHA	X1	X2	X MEDIA
1	Sept 15/06	50,4	50,4	50,4
2	Sept 15/06	50,4	50,0	50,2
3	Sept 15/06	50,8	50,0	50,4
4	Sept 15/06	50,4	50,0	50,2
5	Sept 15/06	50,4	50,4	50,4
6	Sept 15/06	50,4	50,4	50,4
7	Sept 15/06	50,4	50,0	50,2
8	Sept 15/06	50,4	50,4	50,4
<b>PROMEDIO</b>				<b>50,3</b>
<b>DESV.EST</b>				<b>0,1</b>
<b>LSC</b>				<b>50,6</b>
<b>LIC</b>				<b>50,0</b>
<b>LAS</b>				<b>50,5</b>
<b>LAI</b>				<b>50,1</b>

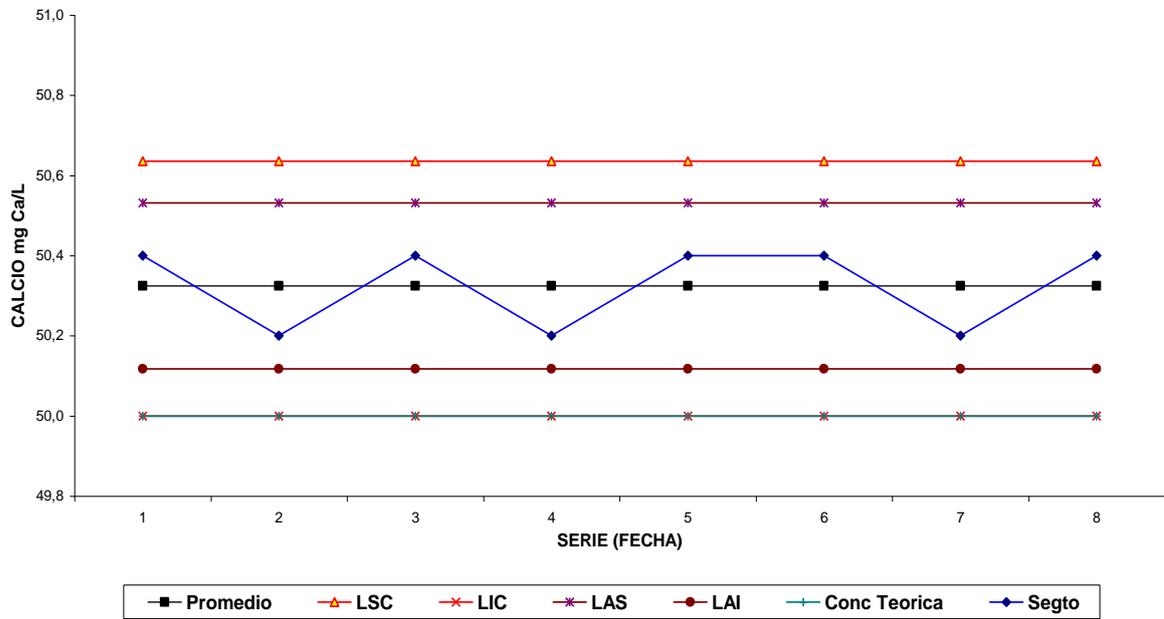
Datos para graficar la carta X

SERIE	SEGTO	PROMEDIO	LSC	LIC	LAS	LAI	TEÓRICO
1	50,4	50,3	50,6	50,0	50,5	50,1	50,0
2	50,2	50,3	50,6	50,0	50,5	50,1	50,0
3	50,4	50,3	50,6	50,0	50,5	50,1	50,0
4	50,2	50,3	50,6	50,0	50,5	50,1	50,0
5	50,4	50,3	50,6	50,0	50,5	50,1	50,0
6	50,4	50,3	50,6	50,0	50,5	50,1	50,0
7	50,2	50,3	50,6	50,0	50,5	50,1	50,0
8	50,4	50,3	50,6	50,0	50,5	50,1	50,0
<b>PROMEDIO</b>	<b>50,3</b>						
<b>DESV.EST</b>	<b>0,1</b>						

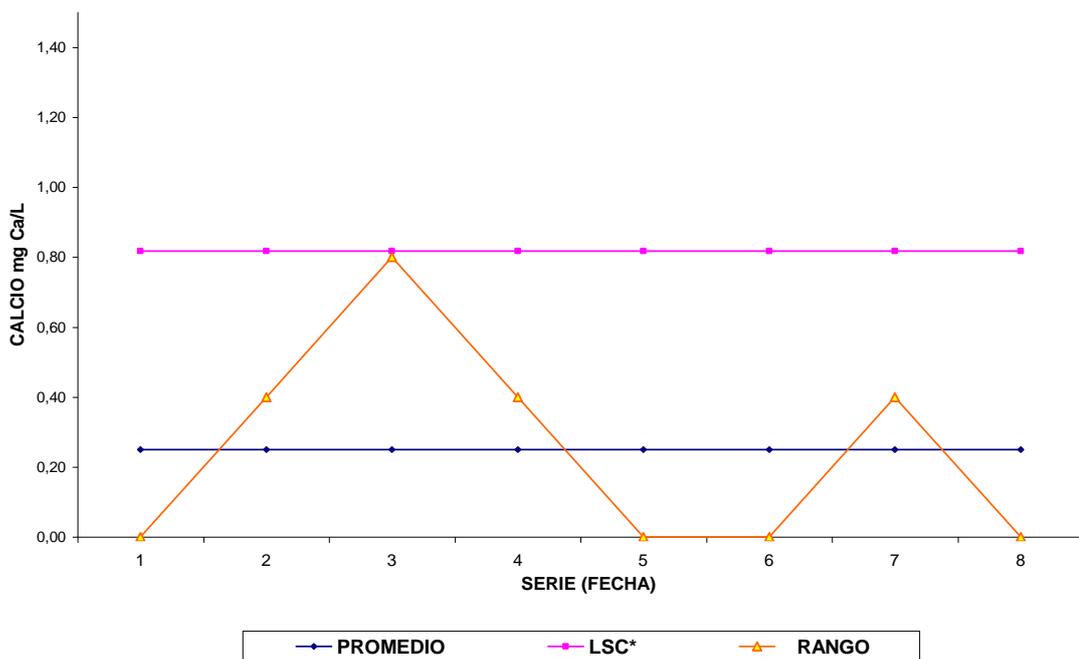
Datos para graficar la Carta R

SERIE	PROMEDIO	LSC*	RANGO
1	0,2	0,8	0,0
2	0,2	0,8	0,4
3	0,2	0,8	0,8
4	0,2	0,8	0,4
5	0,2	0,8	0,0
6	0,2	0,8	0,0
7	0,2	0,8	0,4
8	0,2	0,8	0,0
<b>PROMEDIO</b>			<b>0,2</b>
<b>LSC*</b>			<b>0,8</b>

**CARTA DE CONTROL X**  
**ESTANDAR 50 mg Ca/L**  
**Septiembre 2006**



**CARTA DE CONTROL R**  
**ESTANDAR 50 mg Ca/L**  
**Septiembre 2006**



➤ Estándar de 100 mg Ca/L

No. SERIE	FECHA	X1	X2	X MEDIA
1	Sept 15/06	100,4	100,0	100,2
2	Sept 15/06	100,4	100,0	100,2
3	Sept 15/06	100,4	100,0	100,2
4	Sept 15/06	100,4	100,4	100,4
5	Sept 15/06	100,8	100,0	100,4
6	Sept 15/06	100,4	100,0	100,2
7	Sept 15/06	100,4	99,6	100,0
8	Sept 15/06	100,4	100,0	100,2
<b>PROMEDIO</b>				<b>100,2</b>
<b>DESV.EST</b>				<b>0,1</b>
<b>LSC</b>				<b>100,6</b>
<b>LIC</b>				<b>99,8</b>
<b>LAS</b>				<b>100,5</b>
<b>LAI</b>				<b>100,0</b>

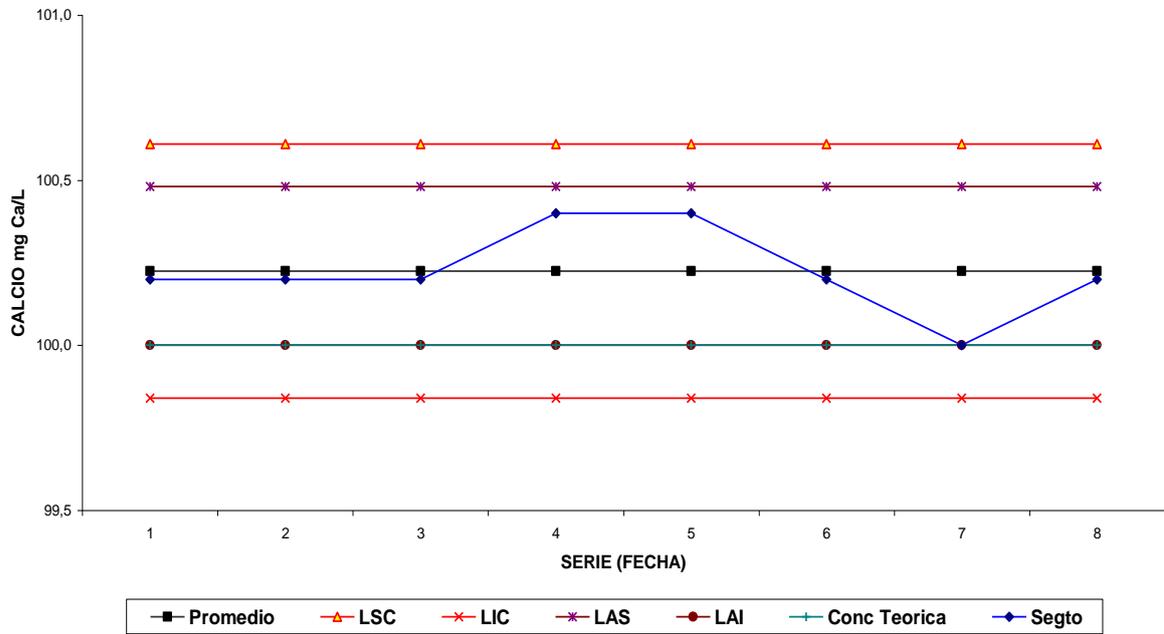
Datos para graficar la Carta X

SERIE	SEGTO	PROMEDIO	LSC	LIC	LAS	LAI	TEÓRICO
1	100,2	100,2	100,6	99,8	100,5	100,0	100,0
2	100,2	100,2	100,6	99,8	100,5	100,0	100,0
3	100,2	100,2	100,6	99,8	100,5	100,0	100,0
4	100,4	100,2	100,6	99,8	100,5	100,0	100,0
5	100,4	100,2	100,6	99,8	100,5	100,0	100,0
6	100,2	100,2	100,6	99,8	100,5	100,0	100,0
7	100,0	100,2	100,6	99,8	100,5	100,0	100,0
8	100,2	100,2	100,6	99,8	100,5	100,0	100,0
<b>PROMEDIO</b>	<b>100,2</b>						
<b>DESV.EST</b>	<b>0,1</b>						

Datos para graficar la carta R

SERIE	PROMEDIO	LSC*	RANGO
1	0,5	1,5	0,4
2	0,5	1,5	0,4
3	0,5	1,5	0,4
4	0,5	1,5	0,0
5	0,5	1,5	0,8
6	0,5	1,5	0,4
7	0,5	1,5	0,8
8	0,5	1,5	0,4
<b>PROMEDIO</b>			<b>0,5</b>
<b>LSC*</b>			<b>1,5</b>

**CARTA DE CONTROL X**  
**ESTANDAR 100 mg Ca/L**  
 Septiembre 2006



**CARTA DE CONTROL R**  
**ESTANDAR 100 mg Ca/L**  
 Septiembre 2006

