

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



TRABAJO PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO PARA LA
DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN AGUAS
NATURALES POR EL MÉTODO TURBIDIMÉTRICO**

POR: FRANZ HUGO CANDIA FLORES

TUTORA: PhD. MARÍA EUGENIA GARCÍA MORENO

TUTOR EXTERNO: LIC. RAÚL VIDAL QUISPE CHOQUE

LA PAZ – BOLIVIA

Diciembre, 2019

DEDICATORIA

Este trabajo es dedicado a mis padres: Diana Flores y Hugo Candia. A mis hermanos: Nicole, Edson y Leonardo por su apoyo incondicional y su paciencia. Gracias por todas sus palabras que cada día me ayudaron a crecer como persona y profesional.

AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Mayor de San Andrés, a la Facultad de Ciencias Puras y Naturales, sobre todo a la Carrera de Ciencias Químicas.
- Al Laboratorio de calidad ambiental (L.C.A.) por haberme proporcionado su ayuda y conocimientos para realizar este trabajo y sobre todo al Ing. Jaime Chincheros por permitirme realizar mis prácticas profesionales, por su apoyo y consejos en el desarrollo del presente trabajo.
- A mis tutores: Dra. PhD. María Eugenia García Moreno y al Lic. Raúl Vidal Quispe Choque por haberme transmitido sus conocimientos y apoyo incondicional que me ayudaron a crecer como profesional.
- A mi tribunal Dr. PhD. Leonardo Guzmán Alegría por todos sus consejos, por su ayuda en el análisis estadístico, por su paciencia y sobre todo por el tiempo que ha invertido para la mejora de este trabajo.
- A Karina Huayhua por formar parte de mi vida, por su paciencia, por apoyarme incondicionalmente, por su ayuda en cada etapa de este proyecto, pero sobre todo por su infinito amor.
- A la Lic. Galia Chávez Cury por sus consejos y su guía que me ayudaron a ser una mejor persona y un mejor profesional.
- A la Lic. Vania García, a la Lic. Noelia Rendón, al Lic. Juan Pablo Adriázola, al Lic. Cristian Yapu y al Lic. Marcel Esteves por su amistad y su apoyo incondicional para el desarrollo de este proyecto.
- A mis amig@s: Edith Flores, Mabel Huayhua, Magaly Sánchez, Miriam Aliaga, Omar Mamani Herrera, Eduardo Oña, Sergio Torrez y Jenry Sirpa, por su gran amistad y apoyo incondicional que me ayudaron a crecer como profesional.

ÍNDICE

CAPÍTULO I.....	4
1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. ANTECEDENTES.....	5
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	7
1.3. OBJETIVOS	8
1.3.1. OBJETIVO GENERAL	8
1.3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS	8
1.4. JUSTIFICACIÓN	9
CAPÍTULO II.....	10
2. MARCO TEÓRICO	11
2.1. INTRODUCCIÓN A LA VALIDACIÓN	11
2.2. DEFINICIÓN DE VALIDACIÓN	12
2.3. IMPORTANCIA DE LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS 13	
2.4. CUANDO VALIDAR UN MÉTODO.....	13
2.5. PARÁMETROS EMPLEADOS EN LA VALIDACIÓN	13
2.5.1. INTERVALO DE TRABAJO.....	13
2.5.2. LINEALIDAD.....	14
2.5.3. SELECTIVIDAD	15
2.5.4. LÍMITE DE DETECCIÓN	16
2.5.5. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN	16
2.5.6. PRECISIÓN	16
2.5.7. EXACTITUD	18
2.5.8. ROBUSTEZ	18

2.6.	AGUAS NATURALES	19
2.7.	EL SULFATO.....	19
2.8.	LÍMITE PERMISIBLE DE CONCENTRACIÓN DE SULFATOS EN AGUA PARA CONSUMO HUMANO	22
2.9.	TURBIDÍMETRO	22
2.9.1.	UNIDAD NEFELOMÉTRICA DE TURBIDEZ.....	24
2.10.	SELECCIÓN DEL MÉTODO.....	25
CAPÍTULO III		27
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	28
3.1.	ZONA DE ESTUDIO	28
3.2.	UBICACIÓN DEL PUNTO DE MUESTREO	28
3.3.	TOMA DE LA MUESTRA	31
3.4.	ALMACENAMIENTO DE LA MUESTRA PARA ANÁLISIS DE SULFATOS	32
3.5.	METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA SU ANÁLISIS.	32
3.6.	LAVADO DEL MATERIAL DE VIDRIO	33
3.7.	EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS	33
3.8.	PREPARACIÓN DE REACTIVOS	35
3.9.	DETERMINACIÓN DE IONES SULFATO	36
3.9.1.	Formación de turbidez con la adición de cloruro de bario	36
3.9.2.	Medida de la turbidez del sulfato de bario	37
3.9.3.	Preparación de la curva de calibración	37
3.9.4.	Corrección para el color y turbidez de la muestra.....	39
3.10.	DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO	39
3.11.	VERIFICACIÓN DEL TURBIDÍMETRO.....	40

3.12.	DETERMINACIÓN DEL RANGO DE TRABAJO	41
3.12.1.	Evaluación de los resultados	42
3.13.	EVALUACIÓN DE LA LINEALIDAD	43
3.13.1.	Gráfico de la incertidumbre para la linealidad del método.	44
3.14.	DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN	45
3.15.	DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.....	46
3.16.	EVALUACIÓN DE LA SELECTIVIDAD	46
3.17.	EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN	47
3.17.1.	Repetibilidad (r)	47
3.17.2.	Precisión Intermedia (Rw).....	47
3.17.3.	Reproducibilidad	48
3.18.	EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD	49
3.19.	EVALUACIÓN DE LA ROBUSTEZ	49
3.20.	EVALUACIÓN DE LAS MUESTRAS DE AGUA	50
3.20.1.	Evaluación de la intercomparación	51
CAPÍTULO IV		52
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	53
4.1.	VERIFICACIÓN DEL TURBIDÍMETRO.....	53
4.2.	RANGO DE TRABAJO	53
4.3.	EVALUACIÓN DE LA LINEALIDAD	67
4.3.1.	Gráfico de la incertidumbre para la linealidad del método	71
4.4.	EVALUACIÓN DE LA SELECTIVIDAD	73
4.5.	EVALUACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.....	84
4.6.	EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN	87

4.6.1. REPETIBILIDAD	88
4.6.2. PRECISIÓN INTERMEDIA	90
4.7 EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD.....	92
4.6. EVALUACIÓN DE LA ROBUSTEZ	94
4.7. EVALUACIÓN DE LAS MUESTRAS DE AGUA	102
4.7.1. Resultados de la Intercomparación.....	107
CAPÍTULO V	109
5. CONCLUSIONES.....	110
CAPÍTULO VI.....	113
6. RECOMENDACIONES	114
7. BIBLIOGRAFÍA.....	115
8. ANEXOS.....	118
ANEXO 1	118
ANEXO 2	119
ANEXO 3	120
ANEXO 4.....	121
ANEXO 5	122
ANEXO 6.....	125
ANEXO 7	127
ANEXO 8.....	127
ANEXO 9	130
ANEXO 10.....	132
ANEXO 11	132
ANEXO 12.....	133
ANEXO 13	134

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 Esquema del proceso de validación.....	11
FIGURA 2 Intervalo de trabajo y linealidad	14
FIGURA 3 Curva de calibración.....	15
FIGURA 4 Relación entre precisión y exactitud.....	16
FIGURA 5 Ciclo hidrológico de los Sulfatos	21
FIGURA 6 Turbidímetro básico.....	23
FIGURA 7 Mapa de los puntos de recolección de muestras.....	29
FIGURA 8 Muestra el punto de muestreo en el Macro distrito de Cotahuma.	30
FIGURA 9 Muestra de agua Vizcachani.....	30
FIGURA 10 Planimetría Valle de Zongo.....	31
FIGURA 11 Histograma de la concentración $1\text{mg } \text{SO}_4^{2-} /\text{L}$	55
FIGURA 12 Distribución normal para un $1\text{mg } \text{SO}_4^{2-} /\text{L}$	55
FIGURA 13 Histograma de la concentración $4\text{mg } \text{SO}_4^{2-} /\text{L}$	57
FIGURA 14 Distribución normal de la concentración $1\text{mg } \text{SO}_4^{2-} /\text{L}$	57
FIGURA 15 Histograma de la concentración $10\text{mg } \text{SO}_4^{2-} /\text{L}$	59
FIGURA 16 Distribución normal de la concentración $10\text{mg } \text{SO}_4^{2-} /\text{L}$	60
FIGURA 17 Histograma de la concentración $10\text{mg } \text{SO}_4^{2-} /\text{L}$	61
FIGURA 18 Distribución normal de la concentración $10\text{mg } \text{SO}_4^{2-} /\text{L}$	61
FIGURA 19 Histograma de la concentración $25\text{mg } \text{SO}_4^{2-} /\text{L}$	63
FIGURA 20 Histograma de la concentración $25\text{mg } \text{SO}_4^{2-} /\text{L}$	64
FIGURA 21 Histograma de la concentración $40\text{mg } \text{SO}_4^{2-} /\text{L}$	66

FIGURA 22 Distribución normal de la concentración $40\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$	66
FIGURA 23 Linealidad del sistema Rango Bajo	68
FIGURA 24 Linealidad del sistema en Rango Alto.....	70
FIGURA 25 Resultados combinados del patrón+agua y patrón+matriz.rango bajo...75	
FIGURA 26 Curva de calibración agua+patrón rango bajo.....	76
FIGURA 27 Curva de calibración matriz+patrón rango bajo	77
FIGURA 28 Resultados combinados del patrón+agua y patrón+matriz.rango alto....80	
FIGURA 29 Curva de calibración agua+patrón rango alto.....	81
FIGURA 30 Curva de calibración matriz+patrón rango alto	82
FIGURA 31 Linealidad del sistema rango bajo	85
FIGURA 32 Linealidad del sistema rango alto	87
FIGURA 33 Muestra la composición de la muestra de agua embotellada Viscachani.	88

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Diferentes definiciones del concepto de validación	12
Tabla 2 Características de desempeño de un proceso de validación	12
Tabla 3 Unidades utilizadas para turbidez	23
Tabla 4 Factores de conversión de unidades de turbidez	23
Tabla 5 Coordenadas del punto de muestreo.....	28
Tabla 6 Materiales utilizados en el desarrollo del proyecto.	33
Tabla 7 Equipos utilizados en el desarrollo del proyecto.....	34
Tabla 8 Reactivos utilizados en el desarrollo del proyecto.	35
Tabla 9 Volúmenes que se usaron para preparar cada nivel de concentración para la curva de calibración del rango bajo.	38
Tabla 10 Volúmenes que se utilizaron para preparar cada nivel de concentración para la curva de calibración del rango alto.	39
Tabla 11. Diseño experimental de Plackett-Burman.....	50
Tabla 12. Datos experimentales de la verificación del Turbidímetro.	53
Tabla 13. Datos experimentales promedio para 1mg SO ₄ ²⁻ /L. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	54
Tabla 14. Datos experimentales promedio para 2 mg SO ₄ ²⁻ /L . Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	56
Tabla 15. Datos experimentales promedio para 4 mg SO ₄ ²⁻ /L. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	56
Tabla 16. Datos experimentales promedio para 6 mg SO ₄ ²⁻ /L. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	58

Tabla 17. Datos experimentales promedio para 8 mg S042 –/L . Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	58
Tabla 18. Datos experimentales promedio para 10 mg S042 –/L. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	59
Tabla 19. Datos experimentales promedio para 10 mg S042 –/L. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	60
Tabla 20. Datos experimentales promedio para 15 mg S042 –/L. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	62
Tabla 21. Datos experimentales promedio para 20 mg S042 –/L. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	62
Tabla 22. Datos experimentales promedio para 25 mg S042 –/L. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	63
Tabla 23. Datos experimentales promedio para 30 mg S042 –/L. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	64
Tabla 24. Datos experimentales promedio para 35 mg S042 –/L. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	65
Tabla 25. Datos experimentales promedio para 40 mg S042 –/L. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).	65
Tabla 26. Datos experimentales para la determinación de la linealidad en el rango bajo.	67
Tabla 27. Resultados del análisis de mínimos cuadrados para el rango bajo.	68
Tabla 28. Resultados de la prueba ANOVA para el rango bajo.	68
Tabla 29. Resultados de prueba “t” para la evaluación de la linealidad	69

Tabla 30. Datos experimentales para la determinación de la linealidad en el rango alto.....	69
Tabla 31. Resultados del análisis de mínimos cuadrados para el rango alto.....	70
Tabla 32. Resultados de la prueba ANOVA para el rango alto.	70
Tabla 33. Resultados de prueba “t” para la evaluación de la linealidad	71
Tabla 34. Parámetros fisicoquímicos de la muestra de Cotahuma.....	73
Tabla 35. Caracterización de la muestra de Cotahuma.	73
Tabla 36. Resultados del análisis micro-biológico.....	74
Tabla 37. Resultados para D.Q.O.....	74
Tabla 38. Resultados para la evaluación de la selectividad en el rango bajo.	74
Tabla 39. Resultados de la prueba ANOVA para los datos sin matriz en el rango bajo.	76
Tabla 40. Resultados de la prueba ANOVA para los datos con matriz en el rango bajo.....	77
Tabla 41. Resumen de resultados para la prueba t-student de comparación de pendientes en el rango bajo.....	78
Tabla 42. Prueba t-student para evaluar la igualdad de las pendientes en el rango bajo.	78
Tabla 43. Comparación de las pendientes dentro de sus intervalos de confianza para el rango bajo.....	78
Tabla 44. Muestra la concentración de sulfatos determinada por extrapolación para el rango bajo.....	79
Tabla 45. Resultados para la evaluación de la selectividad en el rango alto.....	79

Tabla 46. Resultados de la prueba ANOVA para los datos sin matriz en el rango alto.	81
Tabla 47. Resultados de la prueba ANOVA para los datos con matriz en el rango alto.	82
Tabla 48. Resumen de resultados para prueba t-student de comparación de pendientes en el rango alto.	83
Tabla 49. Prueba t-student para evaluar la igualdad de las pendientes en el rango alto.	83
Tabla 50. Comparación de las pendientes dentro de sus intervalos de confianza para el rango alto.	83
Tabla 51. Muestra la concentración de sulfatos determinada por extrapolación para el rango alto.	84
Tabla 52. Resumen de los resultados de la linealidad del rango bajo.	84
Tabla 53. Resumen de los resultados de la linealidad del rango alto.	86
Tabla 54. Datos experimentales para la evaluación de la repetibilidad en el rango bajo.	88
Tabla 55. Datos experimentales para la evaluación de la repetibilidad en el rango alto.	88
Tabla 56. Resumen de resultados de la prueba “F” para la repetibilidad.	89
Tabla 57. Resumen de resultados para hallar la desviación agrupada para la repetibilidad.	89
Tabla 58. Resultados de los valores obtenidos para la desviación agrupada para la repetibilidad.	90

Tabla 59. Resultados de la prueba t-student para la comparación de medias en la repetibilidad.....	90
Tabla 60. Datos experimentales para la evaluación de la precisión intermedia en el rango bajo.....	90
Tabla 61. Datos experimentales para la evaluación de la precisión intermedia en el rango alto.....	91
Tabla 62. Resumen de resultados obtenidos para la prueba “F” en la precisión intermedia.....	91
Tabla 63. Resumen de resultados para hallar la desviación agrupada de la precisión intermedia.....	92
Tabla 64. Resultados de los valores obtenidos para la desviación agrupada en la precisión intermedia.....	92
Tabla 65. Resultados de la prueba t-student de comparación de medias en la precisión intermedia.....	92
Tabla 66. Datos experimentales para la evaluación de la exactitud en el rango bajo.	93
Tabla 67. Datos experimentales para la evaluación de la exactitud en el rango alto. .	93
Tabla 68. Parámetros estudiados en la evaluación de la Robustez	95
Tabla 69. Resultados del diseño se Plackett – Burman para el rango bajo.	96
Tabla 70. Análisis de Varianza con el programa Minitab 18 para el rango bajo.	96
Tabla 71. Resumen del modelo a partir de Minitab 18 para el rango bajo.	97
Tabla 72. Resultados del diseño se Plackett – Burman para el rango bajo.	99
Tabla 73. Análisis de Varianza con el programa Minitab 18 para el rango alto.	100
Tabla 74. Resumen del modelo a partir de Minitab 18 para el rango alto.	100
Tabla 75. Parámetros medidos en la recepción de la muestra.....	103

Tabla 76. Desviación para la concentración e intervalo de confianza para la muestra de agua embotellada Viscachani.	103
Tabla 77. Parámetros medidos en la recolección de la muestra.	103
Tabla 78. Caracterización de la muestra de Cotahuma.	104
Tabla 79. Resultados del análisis micro-biológico.....	105
Tabla 80. Resultados para D.Q.O.....	105
Tabla 81. Desviación para la concentración e intervalo de confianza para la muestra de la vertiente de Cotahuma.	106
Tabla 82. Resultados de conductividad y pH de las muestras de Zongo.	106
Tabla 83. Desviación para la concentración e intervalo de confianza para las muestras de agua de deshielo.	107
Tabla 84. Resultados de contenido de $mg\ SO_4^{2-}/L$ de las muestras de Zongo	107
Tabla 85. Resultados de contenido de $mg\ SO_4^{2-}/L$ en el laboratorio de EPSAS.	107
Tabla 86. Comparación de los resultados de $mg\ SO_4^{2-}/L$ obtenidos por los dos laboratorios para la muestra de Cotahuma.	108
Tabla 87. Comparación de los resultados de $mg\ SO_4^{2-}/L$ obtenidos por los dos laboratorios para la muestra de agua Viscachani.	108

RESUMEN

En el presente trabajo se validó el método para la determinación de sulfatos por el método turbidimétrico en aguas naturales en dos rangos, uno bajo de $1 - 10 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$ y otro alto de $10 - 40 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$, realizado en los predios del laboratorio de calidad ambiental (L.C.A.). El método fue validado siguiendo el protocolo de validación, donde se han evaluado los parámetros: rango de trabajo, linealidad, selectividad, límite de detección, límite de cuantificación, precisión, exactitud y robustez.

Se ha trabajado con tres tipos de muestras, una de una vertiente ubicada en el macro distrito de Cotahuma, muestra de agua embotellada de la empresa de Viscachani y finalmente con muestras de deshielo de una hidroeléctrica del pueblo de Zongo que queda al norte de La Paz.

Una vez que se han definido las condiciones de trabajo, se ha procedido con la verificación del turbidímetro AL 1000 (AQUA LYTIC), donde se hizo uso de un estándar de turbidez de 12,7 N.T.U. con un certificado de la empresa CHEMICALS GFS con el código YSI 6072.

Posteriormente se han evaluado uno a uno los parámetros de la validación, donde para la evaluación del rango de trabajo, linealidad, selectividad (estándar + muestra), límite de detección, límite de cuantificación, exactitud y robustez se ha empleado un estándar preparado de $500 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$ y además, un estándar de trabajo de sulfatos con una concentración de $1000 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$ de la empresa MERK trazable a SRM desde NIST en H_2O .

Para los parámetros de repetibilidad y precisión intermedia se hizo uso de la muestra de agua Viscachani debido a que esta muestra cuenta con un respaldo técnico en cuanto a su composición química.

Se evaluó los dos rangos de trabajo donde a partir de la prueba de Grubbs ninguno presenta valores anómalos y como el valor calculado de Cochran es menor al de tablas para todos los niveles de concentración, entonces la precisión de las medias es

independiente del valor de la concentración, esto quiere decir que se tiene una tendencia homocedástica. Se evaluó la linealidad en ambos rangos de trabajo de donde se han obtenido valores de coeficiente de correlación de $r > 0,999$, y siguiendo los cálculos estadísticos se evidencio que existe correlación entre los valores de referencia y los dos intervalos estudiados son lineales. Posteriormente a partir de la evaluación de la incertidumbre o intervalo de confianza se evidencio que la precisión se puede determinar a partir de cualquier nivel de concentración de la curva de calibración, de igual manera los límites de detección y cuantificación se pueden determinar a partir de la ordenada al origen. Se demostró que el método es selectivo en ambos rangos de trabajo, ya que estadísticamente se evidencia que la matriz no interfiere en la determinación de sulfatos. Una vez establecido el rango lineal se determinaron los límites de detección y cuantificación para ambos rangos de trabajo, donde para el rango alto se tiene $LD = 0,24$ y $LC = 0,74$, para el rango bajo se tiene $LD = 0,79$ y $LC = 2,39$. Para la evaluación de la repetibilidad y precisión intermedia se han evaluado las varianzas, posteriormente las medias, donde para ambos casos los cálculos estadísticos han demostrado que no hay diferencias entre las varianzas y las medias, finalmente el coeficiente de variación para ambos rangos es $\%CV < 7\%$ concluyéndose que el método en sus dos rangos de trabajo es preciso. La exactitud se evaluó a partir el porcentaje de recuperación ($\%R$), obteniéndose valores de recuperación que están dentro del intervalo esperado (95-105%). Posteriormente en la evaluación de la robustez se confirmó que el método es robusto para todas las variables que se han evaluado en el rango alto y no así para el rango bajo, la variable del volumen de solución tampón si afecta al resultado, por lo que se recomienda no cambiar esta variable al método normalizado.

Cumpliendo con los parámetros evaluados se concluye que el método analítico para la determinación de sulfatos por el método turbidimétrico en agua natural para los dos rangos de trabajo es lineal, es selectivo, es preciso, es exacto y es robusto para todas las variables en el rango alto y para el rango bajo el cambio del volumen de la solución tampón no es sugerible, por lo tanto, se puede adoptar fácil y cómodamente como método de control de calidad rutinario.

Además, teniendo el método validado en aguas naturales, en su aplicación se analizó dos tipos de muestras de agua natural y una de agua mineral natural embotellada, las cuales cumplen con la norma NB-512 para este analito.

Palabras clave:

Validación, turbidímetro, agua natural, sulfatos.



The logo of Universidad Mayor Pacensis Divi Andreae is an oval emblem. It features a central sun with rays, a mountain range, and a green ribbon with a white cross. The text "UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREAE" is written around the perimeter of the oval.

CAPÍTULO

I

1. INTRODUCCIÓN

La meta de un análisis químico de aguas es generar resultados correctos y confiables, siendo la validación de ensayos uno de los aspectos más importantes para conseguir este propósito; además constituye un factor clave para la prestación de servicios analíticos.

Los sulfatos (SO_4^{2-}) después de los bicarbonatos, son los principales aniones presentes en el agua; los cuales pueden presentarse de manera natural o como consecuencia de descargas de aguas industriales y por la utilización de fertilizantes agrícolas. Cuando los sulfatos se presentan de manera natural es posible que su origen se deba a algún depósito natural de minerales o por deposición atmosférica (Graniel Castro, 2009).

La determinación de ion sulfato en aguas es una de las metodologías analíticas más discutidas que se conoce en el ámbito científico técnico del análisis de aguas, principalmente, por las desventajas que presentan los métodos aceptados internacionalmente (gravimétrico, turbidimétrico y cromatográfico). En el presente trabajo se hizo la evaluación del método analítico turbidimétrico, para la determinación de sulfatos en aguas naturales; el objetivo de este trabajo es validar el método ya estandarizado y confirmar correctamente la aplicación del método para el análisis de aguas naturales. Se trabajó con dos muestras de agua natural: de vertiente y de deshielo, y con una muestra de agua potable; de las cuales la muestra de vertiente y agua potables han sido utilizadas en diferentes parámetros de la validación, siguiéndose estrictamente los protocolos de validación. Se encontraron resultados satisfactorios en el rango de trabajo, la linealidad, selectividad, precisión, exactitud y robustez, con el fin de emitir resultados confiables y reales de las muestras analizadas.

1.1.ANTECEDENTES

Los sulfatos están presentes en muchos minerales y se utilizan comercialmente, sobre todo en la industria química. Se liberan al agua procedentes de residuos industriales y mediante la precipitación desde la atmosfera; no obstante, las concentraciones más altas suelen encontrarse en aguas subterráneas y provienen de fuentes naturales. En general la ingesta diaria media de sulfato procedente del agua de consumo, el aire y los alimentos es de aproximadamente 500 mg, siendo los alimentos la principal fuente. Sin embargo,

en regiones cuyas aguas de consumo contienen concentraciones altas de sulfato, el agua de consumo puede ser la principal fuente de ingesta (OMS, 2006).

Los datos existentes no permiten determinar la concentración de sulfato en el agua de consumo que probablemente ocasiona efectos adversos para la salud para las personas. Los datos de estudio con puercos con una dieta líquida y estudios con agua de grifo en voluntarios muestran un efecto laxante con concentraciones de 1000 a 1200 mg/L, pero sin aumento de la diarrea, la deshidratación o la pérdida de peso (OMS, 2006).

Las Normas internacionales para el agua potable de la OMS de 1958 sugirieron que concentraciones de sulfato mayores que 400 mg/L afectarían notablemente a la potabilidad del agua. Las Normas internacionales de 1963 y 1971 mantuvieron este valor como concentración máxima admisible o permisible. Las dos primeras ediciones de las Normas internacionales también sugirieron que concentraciones de magnesio y sulfato de sodio mayores que 1000 mg/L afectarían notablemente a la potabilidad del agua de consumo. En la primera edición de las Guías para la calidad del agua potable, publicada en 1984, se estableció un valor de referencia para el sulfato de 400 mg/l, basado en consideraciones gustativas. En las Guías de 1993 no se propuso ningún valor de referencia basado en efectos sobre la salud para el sulfato. No obstante, debido a los efectos gastrointestinales de la ingestión de agua de consumo con altas concentraciones de sulfato, se recomendó notificar a las autoridades de salud las fuentes de agua de consumo en las que las concentraciones de sulfato rebasen los 500 mg/L. La presencia de sulfato en el agua de consumo también puede producir un sabor apreciable en concentraciones mayores que 250 mg/l y contribuir a la corrosión de los sistemas de distribución (OMS, 2006).

Para la determinación de sulfatos el analista puede escoger entre varios métodos:

- El método gravimétrico está considerado un método de referencia, pero su ejecución es bastante larga y además requiere una cierta experiencia en su desarrollo (RODIER, 1989).
- El método nefelométrico puede llevarse a la práctica más fácilmente y es idóneo para realizar análisis en serie. Sin embargo, el color del agua, las materias en suspensión y las materias orgánicas pueden alterar la determinación (RODIER,

1989). El método turbidimétrico es aplicable a un rango de 1 a 40 $mg SO_4^{2-}/L$ de sulfato (Franson, 1992).

- El método volumétrico y conductimétrico permiten una cómoda ejecución y dan resultados satisfactorios para los análisis corrientes (RODIER, 1989).
- El método cromatográfico es adecuado para concentraciones superiores a 0.1 $mg SO_4^{2-}/L$. Los métodos gravimétricos lo son para concentraciones de sulfato superiores a 10 $mg SO_4^{2-}/L$.
- El método automatizado de azul de metiltimol es el método de análisis de gran número de muestras de sulfato solo cuando se dispone del equipo, y se pueden analizar unas 30 muestras por hora (Fransois, 1992).

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Por la necesidad de obtener datos confiables, la validación para la determinación de sulfatos por el método turbidimétrico es una necesidad para declarar la eficiencia del método cumpliendo uno de los acápites de la norma NB-ISO/IEC 17025:2005, con el fin de garantizar que los resultados tengan trazabilidad asociada.

Según la norma ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración: **los laboratorios deben validar todos los métodos que se utilicen en el laboratorio, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrollados por otros laboratorios. Además, que el laboratorio debe tener procedimientos de control de calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y calibraciones llevados a cabo.**

Por esta razón, la validación de métodos analíticos es un requisito fundamental de las medidas que un laboratorio debe implementar, además que el laboratorio debe validar todo el procedimiento analítico teniendo en cuenta el intervalo de concentraciones y de matrices de las muestras de rutina. Este proyecto está orientado a la validación del método de análisis de sulfatos en guas naturales.

El contenido de sulfatos en las aguas naturales es muy variable. Por esto, la norma boliviana NB-512 para agua potable pone como límite máximo tolerable de 400 mg/L (concentración máxima admisible) para agua de consumo.

Los sulfatos no suelen presentar problemas de potabilidad para las aguas de consumo, pero contenidos superiores a 400 mg/L pueden causar trastornos gastrointestinales en los niños. Se sabe que los sulfatos de sodio y magnesio tienen acción laxante, por lo que no es deseable un exceso de los mismos en las aguas de consumo.

Es importante conocer los niveles de concentración, porque las aguas con alto contenido de sulfatos tienden a formar incrustaciones en las calderas y en los intercambiadores de calor. Algunos drenajes de minería pueden contribuir con grandes cantidades de sulfatos a través de la oxidación de piritas.

En el laboratorio de calidad ambiental (L.C.A.), para la determinación de iones sulfato por el método turbidimétrico se cuenta con un rango alto y no así de un rango bajo en la determinación de este analito, tampoco se cuenta con su validación.

Las aguas naturales, en su mayoría, presentan bajas concentraciones de sulfatos menor a 10 mg/L, por lo que es necesario disponer de un método validado y que trabaje en el rango de 0 a 10 mg/L, actualmente en el L.C.A. solo se dispone de un método en el rango alto mayor a 10 mg/L. Es por tal motivo que en el presente trabajo se realiza la validación de un rango bajo que va desde 1 – 10 mg SO₄²⁻/L y un rango alto de 10 – 40 mg SO₄²⁻/L .

1.3.OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

Validar el método para la determinación de sulfatos en aguas naturales por el método turbidimétrico, en el laboratorio de calidad ambiental (L.C.A.).

1.3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

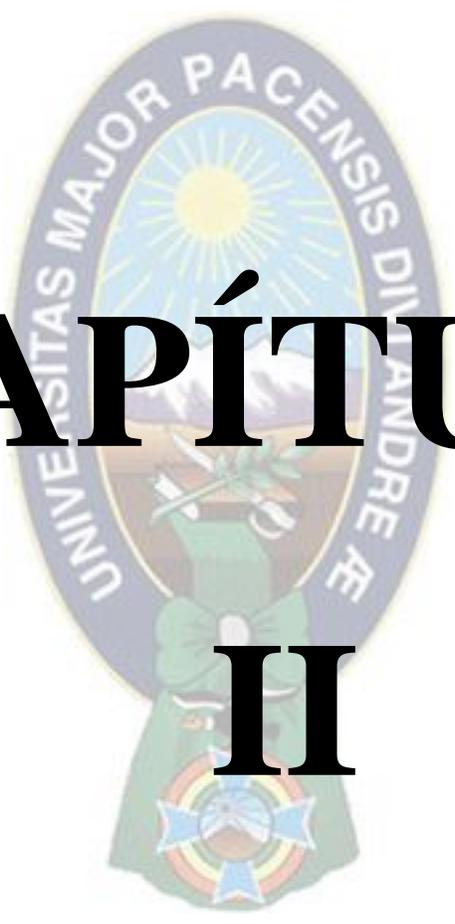
- Verificar la eficiencia del turbidímetro AL 1000 (AQUA LYTIC), comparando con una unidad de concentración estándar de turbidez de 12.7 N. T. U.
- Validar el método para la determinación de sulfatos en dos rangos de trabajo. Rango bajo de 1-10 mg/L y rango alto de 10-40 mg/L. Evaluando los siguientes parámetros; rango de trabajo, linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, selectividad, precisión, exactitud y robustez.

1.4. JUSTIFICACIÓN

La importancia del agua, el saneamiento y la higiene para la salud y el desarrollo han quedado reflejados en los documentos finales de diversos foros internacionales sobre políticas, entre los que cabe mencionar conferencias relativas a la salud, como la Conferencia Internacional sobre Atención Primaria de Salud que tuvo lugar en Alma Ata, Kazajstán (ex Unión Soviética) en 1978, conferencias sobre el agua, como la Conferencia Mundial sobre el Agua de Mar del Plata (Argentina) de 1977, que dio inicio al Decenio Internacional del Agua Potable y del Saneamiento Ambiental, así como los Objetivos de Desarrollo del Milenio aprobados por la Asamblea General de las Naciones Unidas (ONU) en 2000 y el documento final de la Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible de Johannesburgo de 2002. Más recientemente, la Asamblea General de las Naciones Unidas declaró el periodo de 2005 a 2015 como Decenio Internacional para la Acción «El agua, fuente de vida» (OMS, 2006).

En consecuencia, a que es de gran importancia controlar la calidad de agua y teniendo en cuenta que los iones sulfato son unos de los más abundantes en aguas naturales y que en grandes cantidades pueden provocar corrosión en los diferentes sistemas de bombeo, drenaje entre otros, además que en altas concentraciones en agua de consumo humano puede provocar enfermedades gastrointestinales, se ve necesario contar con un método validado para la determinación de este ión que es considerado como un anión mayoritario.

En el laboratorio de calidad ambiental (L.C.A.) se busca demostrar que sus métodos analíticos pueden dar resultados confiables y adecuados para la finalidad que se requiere, ya que con base en estos se toman decisiones, las cuales están encaminadas a un mejor control de calidad. La necesidad de realizar la validación del método turbidimétrico para la determinación de sulfatos en aguas naturales asegura que los análisis realizados tienen una buena confiabilidad y también se demuestra que el laboratorio está estandarizado, además, de antemano teniendo en cuenta que los parámetros estadísticos son los que determinan la calidad que debe poseer una técnica para ser desarrollada con fiabilidad para resolver un problema analítico.

The logo of Universidad Mayor Pacensis Dióscoride Domínguez is an oval emblem. It features a sun with rays at the top, a landscape with a river and a bridge in the middle, and a green ribbon at the bottom. The text "UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIÓSCORIDE DOMÍNGUEZ" is written around the perimeter of the oval.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. INTRODUCCIÓN A LA VALIDACIÓN

La validación comprende la comparación sistemática de todas las operaciones importantes y del equipo para un proceso o procedimiento. El objetivo de la validación es garantizar la calidad del proceso cuando se siguen procedimientos de producción y de controles establecidos (TORREZ, 2018)

Entonces el proceso de validación implica:

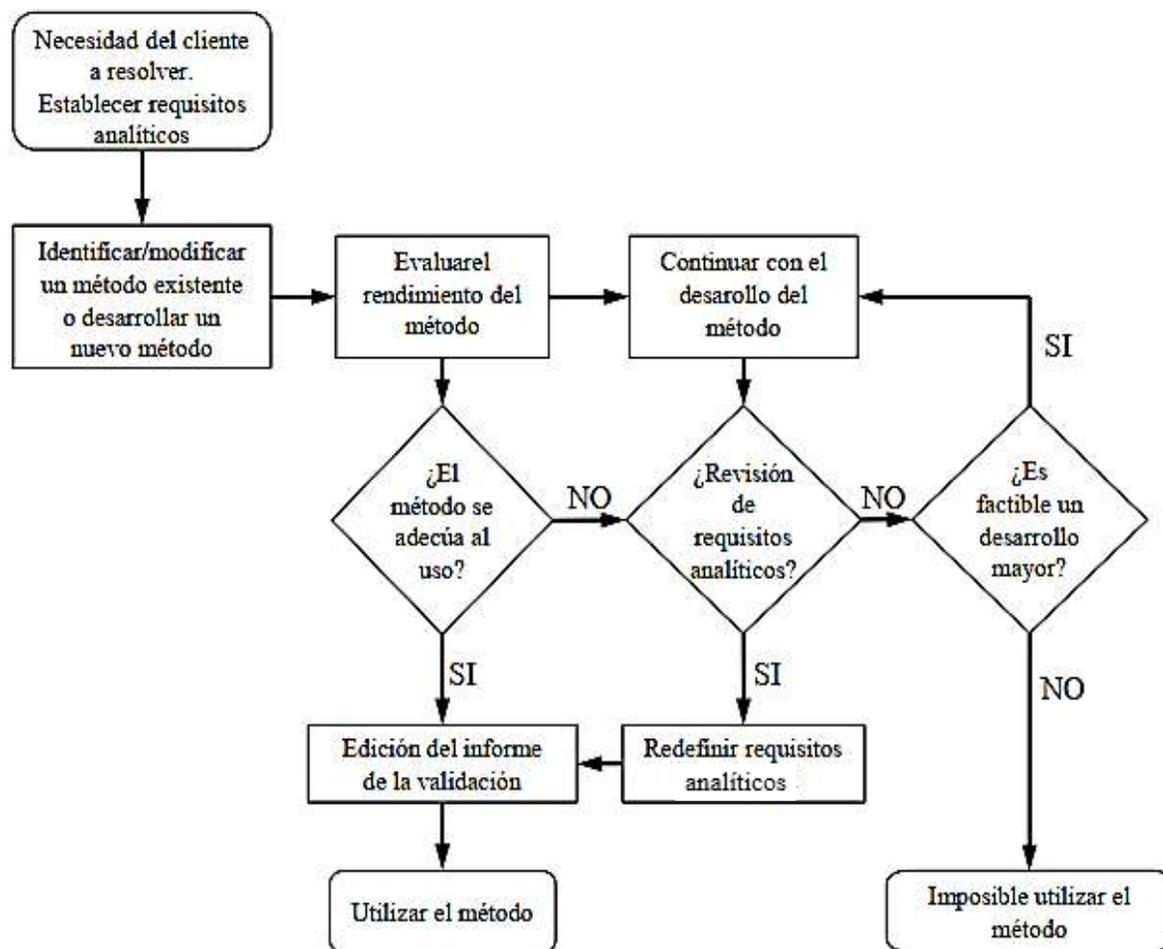


FIGURA 1. Esquema del proceso de validación.
Fte.: EURACHEM, 2005

2.2.DEFINICIÓN DE VALIDACIÓN

Validar un método es el proceso para definir un requisito analítico, y la confirmación de que cuenta con capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas. Inherente a esto está la necesidad de evaluar el desempeño del método.

Las definiciones de validación según la ISO 9000, ISO/IEC 17025 y VIM son las siguientes:

Tabla 1 Diferentes definiciones del concepto de validación

Definición	Referencia
Confirmación, a través de la aportación de evidencia objetiva, de que se han cumplido los requisitos para un uso o aplicación específico previsto.	ISO 9000
Confirmación, a través del examen y aportación de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto.	ISO/IEC 17025
Verificación, donde los requisitos especificados son adecuados para un uso previsto.	VIM

Fte.: EURACHEM, 2005

A continuación, se muestra características de desempeño evaluadas durante la validación:

Tabla 2 Características de desempeño de un proceso de validación

Características de desempeño
Selectividad
Límite de detección (L.D.) y Limite de cuantificación (L.C.)
Intervalo de trabajo
Sensibilidad de trabajo
Exactitud
Precisión
Robustez

Fte.: EURACHEM, 2005

2.3.IMPORTANCIA DE LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

El objetivo de la validación de un procedimiento analítico es demostrar que es apto para el propósito indicado por medio de tratamientos estadísticos y evaluaciones cualitativas por parte del laboratorio en general. Ahí reside la importancia de una adecuada validación ya que establece bajo qué circunstancias debe realizarse un ensayo para así asegurar que los datos obtenidos puedan cumplir en su totalidad la calidad deseada brindando seguridad y respaldo.

También proporciona datos para tomar decisiones de rechazo y/o nuevos análisis (TORREZ, 2018).

2.4.CUANDO VALIDAR UN MÉTODO

El método debe ser validado cuando es necesario demostrar que sus características de desempeño son adecuadas para el uso previsto.

En la norma ISO/IEC 17025 que indica que se debe validar cuando:

- Métodos no normalizados.
- Métodos diseñados/desarrollados por el laboratorio.
- Métodos normalizados usados fuera de su ámbito de aplicación.
- Ampliaciones o modificaciones de métodos normalizados.

2.5.PARÁMETROS EMPLEADOS EN LA VALIDACIÓN

2.5.1. INTERVALO DE TRABAJO

Es el intervalo en el cual el método proporciona resultados con una incertidumbre aceptable. El extremo inferior del intervalo de trabajo está determinado por el límite de cuantificación. El extremo superior del intervalo de trabajo está definido por las concentraciones a las cuales se observan anomalías significativas en la sensibilidad analítica.

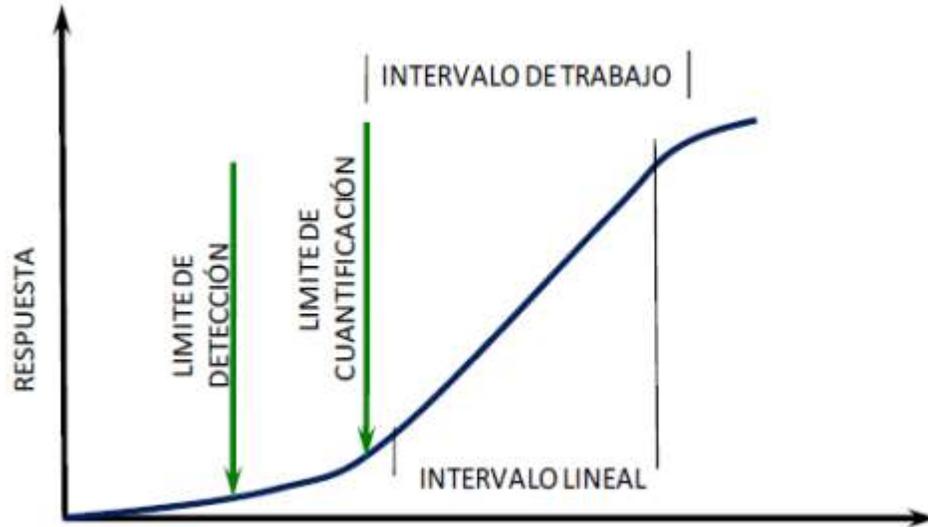


FIGURA 2. Intervalo de trabajo y linealidad
Fte.: Validación del método para iones sulfatos por gravimetría.

2.5.2. LINEALIDAD

Se considera que un método tiene una respuesta lineal cuando existe una relación directamente proporcional entre la respuesta obtenida cuando se aplica el método y la concentración del analito en la matriz dentro del rango de concentraciones del analito de interés (EURACHEM, 2005).

Para evaluar si existe una relación lineal entre dos magnitudes se lleva a cabo una regresión por el método de mínimos cuadrados.

Después de establecer el comportamiento lineal se debe realizar la curva de calibración graficando los resultados niveles de concentración Vs. la señal instrumental.

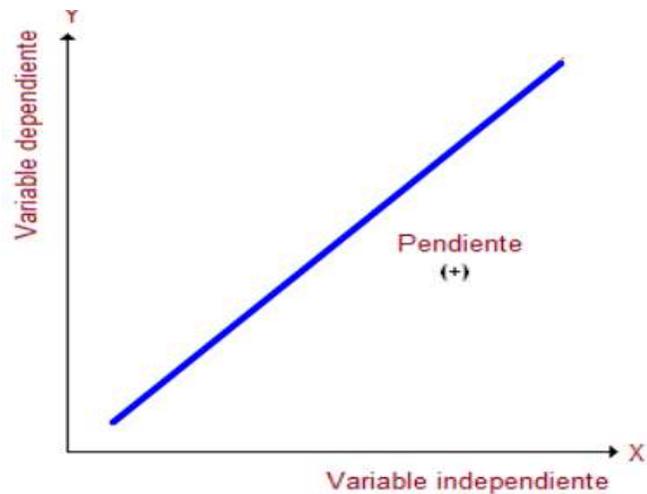


FIGURA 3. Curva de calibración
Fte.: Regresión y correlación lineal simple, UNAM.

2.5.3. SELECTIVIDAD

La selectividad analítica se relaciona con “el grado en el que un método puede ser utilizado para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes de comportamiento similar”.

Las interferencias pueden causar un sesgo al exacerbar o disminuir la señal atribuida al mensurando. Usualmente, el grado en el que ocurre este efecto para una matriz particular es proporcional a la señal y, por lo tanto, en ocasiones es denominado efecto “proporcional”. Esto cambia la pendiente de la función de la calibración, pero no la ordenada en el origen, este efecto también es denominado “rotacional”.

Un efecto “traslacional” o “fijo” surge a partir de una señal producida por interferencias presentes en la solución de estudio. Por lo tanto, es independiente de la concentración del analito. Usualmente se le refiere como interferencia de “fondo” o “línea base”. Afecta a la ordenada en el origen en una función de calibración, pero no su pendiente.

No es inusual que ambos efectos proporcionales y traslacionales se encuentren presentes simultáneamente. El método de adiciones estándar solo permite corregir los efectos proporcionales. (EURACHEM, 2005)

2.5.4. LÍMITE DE DETECCIÓN

El límite de detección es la concentración más baja que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificable. Indica la concentración más baja del elemento que puede ser medida, esto es, que puede ser diferenciada de cero (EURACHEM, 2005).

La IUPAC define el límite de detección como la menor concentración o cantidad absoluta de un analito que produce una señal significativamente mayor que la que se obtiene con el blanco del reactivo.

2.5.5. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

El límite de cuantificación es la menor concentración de analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión y exactitud.

El límite de cuantificación estrictamente es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad, veracidad (EURACHEM, 2005).

2.5.6. PRECISIÓN

Precisión (precisión de la medida) es una medida de cuán cerca están los resultados entre sí.

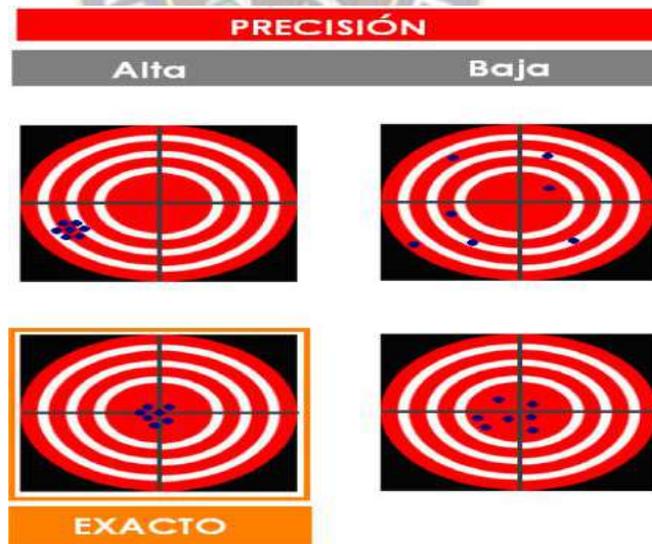


FIGURA 4. Relación entre precisión y exactitud

Fte.: Aspectos generales sobre la validación de métodos, Instituto de salud pública.

2.5.6.1.REPETIBILIDAD

Supone dar la más pequeña variación en los resultados, es una medida de la variabilidad en los resultados cuando una medición se lleva a cabo por un solo analista utilizando el mismo equipo en un corto plazo de tiempo.

Condiciones para la repetibilidad:

- El mismo método
- La misma muestra (homogénea)
- En un solo laboratorio
- Un solo analista
- Con el mismo equipamiento
- En un corto intervalo de tiempo

2.5.6.2.PRECISIÓN INTERMEDIA

Está determinada en condiciones intermedias de precisión y de reproducibilidad, que presentan las condiciones extremas para determinar la precisión de un método de prueba. Es una medida de la variabilidad en los resultados cuando una medición se lleva a cabo por diferentes analistas.

Condiciones para la precisión intermedia:

- El mismo método
- La misma muestra (homogénea)
- En un solo laboratorio
- Diferentes analistas
- Con distinto equipamiento
- En mayores intervalos de tiempo

2.5.6.3.REPRODUCIBILIDAD

Supone dar la mayor variación en los resultados, es una medida de la variabilidad en los resultados entre laboratorios. También puede referirse a la variación observada entre laboratorios utilizando diferentes métodos, pero con la intención de medir la misma magnitud (7 GUIA del EURACHEM)

Condiciones para la reproducibilidad:

- El mismo método
- La misma muestra (homogénea)
- En distintos laboratorios
- Diferentes analistas
- Con distinto equipamiento
- En intervalos largos de tiempo

2.5.7. EXACTITUD

La exactitud de un procedimiento analítico expresa la proximidad entre el valor que es aceptado convencionalmente como valor verdadero o un valor de referencia y el valor experimental encontrado.

No debe confundirse la exactitud con la precisión, pues la precisión está relacionada con la dispersión de una serie de mediciones, pero no da ninguna indicación de lo cerca que esta el valor verdadero. Para que un método sea exacto se requiere de un cierto grado de precisión con el uso de un material de referencia.

La validación de un método busca cuantificar la exactitud probable de los resultados evaluando tanto los errores sistemáticos como los aleatorios sobre los resultados.

Normalmente la exactitud se estudia con dos componentes: la veracidad y la precisión. La veracidad es una expresión de cuan cercana se encuentra la medida de un conjunto de resultados respecto al valor real (EURACHEM, 2005).

2.5.8. ROBUSTEZ

La robustez de un procedimiento analítico es una medida de su capacidad para permanecer no afectado por pequeñas variaciones premeditadas de los parámetros del método.

La robustez proporciona una indicación de la fiabilidad del método durante su uso normal.

En cualquier método habrá ciertas etapas que, si no se realizan con suficiente cuidado, tendrán un efecto significativo en el desempeño del método e incluso puede resultar que el método no funciona en absoluto. Estas etapas deberían ser identificadas, por lo general como parte del desarrollo del método, y si es posible, su influencia en el desempeño del método evaluado utilizando una prueba de resistencia (prueba de robustez). La AOAC ha definido este término y describe una técnica establecida para

llevar a cabo una prueba de este tipo utilizando un diseño experimental Plackett-Burman (EURACHEM, 2005).

2.5.8.1.DISEÑO DE PLACKETT-BURMAN

El diseño de Plackett-Burman es un diseño de “screening” (barrido), que permite establecer la relación entre variables de estudio y la variable respuesta. Es un diseño completamente ortogonal que reduce sustancialmente el número de experimentos a realizarse con un elevado número de variables.

La ventaja que presenta el diseño de Plackett-Burman es su condición completa de ortogonalidad entre el número de variables y el número reducido de experimentos cuando se trabaja con muchos factores (Tinoco, 211).

2.6.AGUAS NATURALES

Aquellas cuyas propiedades originales no han sido modificadas por la actividad humana; y se clasifican en:

Superficiales, como aguas de lagos, vertientes, lagunas, pantanos, arroyos con aguas permanentes y/o intermitentes, ríos y sus afluentes, nevados y glaciares.

Subterráneas, en estado líquido o gaseoso que afloran de forma natural o por efecto de métodos artificiales.

Meteóricas o atmosféricas, que provienen de lluvias de precipitación natural o artificial.

2.7.EL SULFATO

El sulfato es ampliamente distribuido en la naturaleza y puede estar presente en las aguas naturales en concentraciones que varían desde unos pocos a varios cientos de miligramo por litro. Aguas residuales que drenan de minas pueden contribuir con grandes cantidades de SO_4^{2-} a través de la oxidación de la pirita (Franson, 1992).

El contenido de los sulfatos no suele presentar problemas de potabilidad en las aguas de consumo humano, pero contenidos superiores a 300 ppm pueden causar trastornos gastrointestinales en los niños (Alfayate, 2005), (D. Wilson, 2005).

El ion sulfato es abundante en aguas naturales, un amplio rango de concentraciones se encuentra presente en aguas de lluvias y su determinación proporciona valiosa información respecto a la contaminación y fenómenos ambientales; adicionalmente,

puede proporcionar información acerca de la contaminación de ácido sulfúrico proveniente del dióxido de azufre presente en la atmosfera (Arboleda, 2000), principalmente provenientes de motores que utilizan como combustible diésel. Se ha notificado un valor medio anual de alrededor de 6 ppm de precipitación sobre Europa central (Biblioteca de la OMS, 2007).

En el caso de las aguas duras, los sulfatos junto con otros iones ejercen un poder incrustante y de allí la importancia de su determinación para usos industriales, especialmente en el caso de agua para calderas, ya que este fenómeno en dichos equipos, puede disminuir su efectividad y, por consiguiente, su tiempo de vida (Alfayate, 2005). Los sulfatos en concentraciones superiores a los 200 ppm favorecen la corrosión de los metales y cambian el sabor al agua (en menor medida que los cloruros y carbonatos), lo que también incrementa la cantidad de plomo disuelto, proveniente de la tuberías de plomo (Gallego, 2015).

En lugares donde pueda aumentar la concentración de fitoplancton, se puede presentar zonas anaerobias debido a la descomposición de materia orgánica, en las que las bacterias afines al sulfato se activan (I. Aguilera, 2010), (Stolyar, 2007). Estas bacterias toman el oxígeno de los sulfatos formando sulfuro de hidrogeno, el cual es un compuesto de olor desagradable y altamente tóxico que elimina muchos organismos del medio, excepto las bacterias anaeróbicas del ecosistema (I. Aguilera, 2010), (Stolyar, 2007), (P. Guevara, 2009).



A valores de pH por encima de 8 la mayoría de los sulfuros existen en solución como HS^- y S^{2-} y la cantidad de H_2S libre es tan pequeña que la presión parcial es insignificante y los problemas por el olor no ocurren. A pH por debajo de 8 el equilibrio se desplaza rápidamente hacia la formación de H_2S no ionizado y se completa cerca del 80 % a un pH de 7, bajo tales condiciones la presión parcial del H_2S es lo suficientemente grande para causar problemas de olor, siempre que la reducción del ion sulfato produzca una cantidad apreciable de sulfuros (Gómez, 1995).

El sulfato es la forma oxidada estable del azufre, siendo, muy soluble en agua, como se había mencionado anteriormente. Sin embargo, los sulfatos de bario, estroncio y plomo son insolubles. El sulfato disuelto puede ser reducido a sulfito y volatilizado a la atmosfera como H₂S, precipitando como sales insolubles e incorporado a organismos vivos.

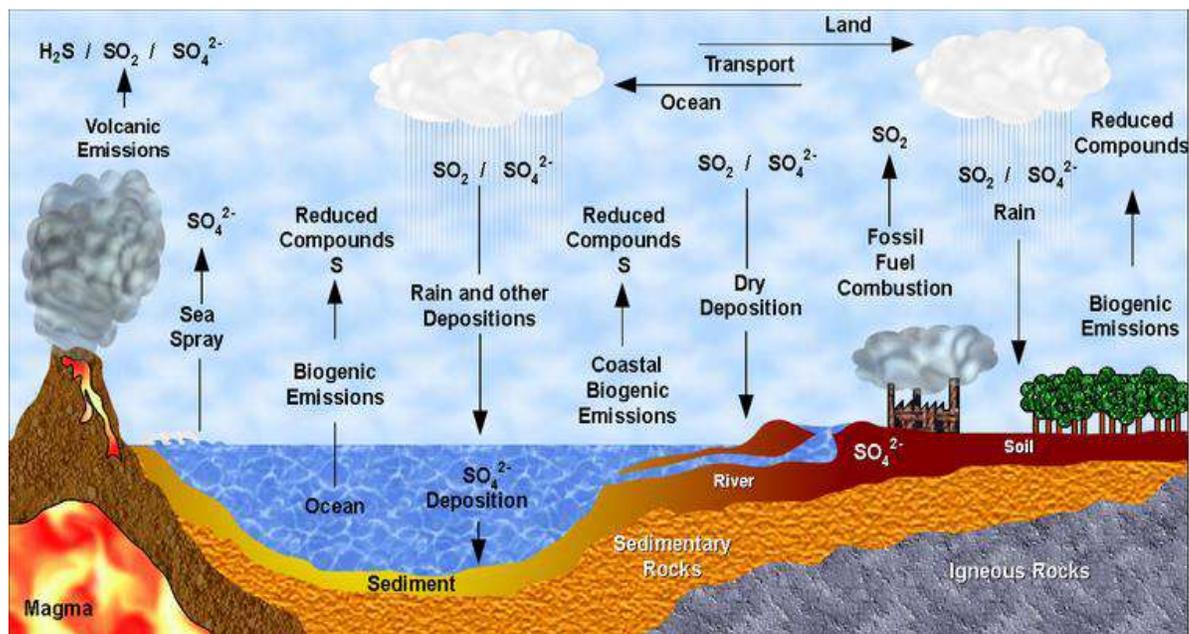
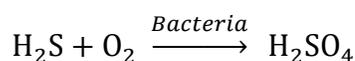


FIGURA 5. Ciclo hidrológico de los Sulfatos
Fte.: Ciclo del azufre, enciclopediaOnline.com.

Las bacterias capaces de oxidar el H₂S a H₂SO₄, están presentes en las aguas residuales domésticas.

En la parte superior de las alcantarillas, normalmente presentan condiciones aeróbicas, bajo estas condiciones las bacterias oxidan el H₂S a H₂SO₄.

En la parte superior de las alcantarillas, normalmente presentan condiciones aeróbicas, bajo estas condiciones las bacterias oxidan el H₂S a H₂SO₄.



Lo que ocasiona el desarrollo de una acidez fuerte, que ataca el concreto. Esto ocasiona serios problemas en las coronas de las alcantarillas, donde el drenaje es mínimo (Gómez, 1995).

Los sulfatos, son sales solubles en agua a excepción de los de Pb, Ba y Sr, se hallan profusamente repartidos en todas las aguas. El ion precede fundamentalmente de los

procesos de disolución de yesos ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sin olvidar las cantidades procedentes de la oxidación bacteriana de sulfuros. (Galvin, 2003)

Debe hacerse mención, por su importancia, al efecto desfavorable que producen altos contenidos de sulfatos (tanto cálcicos como magnésicos) en aguas destinadas a obras públicas, generando la sal de CANDOLT-MICHAELIS conocida como “cáncer del cemento” y que destruye irremediablemente el hormigón. Como efecto positivo, ha de destacarse que aguas con importante contenido de sulfatos, insolubilizan los metales pesados allí presentes y minimizan su toxicidad. (Galvin, 2003)

Además, se ha reportado en una evaluación de manantiales y vertientes en la ciudad de La Paz que una de las principales fuentes de sulfatos está dada por la thernardita (Muñoz, 2017).

2.8.LÍMITE PERMISIBLE DE CONCENTRACIÓN DE SULFATOS EN AGUA PARA CONSUMO HUMANO

En Bolivia, de acuerdo al reglamento nacional para el control de la calidad del agua para consumo humano NB-512, especifica los criterios y los valores respectivos para evaluar las condiciones físicas, químicas y microbiológicas para el agua de consumo humano y establece como valor máximo aceptable para sulfatos de 400 ppm (NB-512, 2005).

2.9.TURBIDÍMETRO

Técnica analítica basada en la dispersión de la luz por partículas en suspensión en el seno de una disolución, la cual mide la disminución de la transmitancia del haz de luz al atravesar la muestra (MetAs, 2010).

Así el instrumento mide la intensidad de la luz dispersada a 90 grados cuando un rayo de luz pasa a través de una muestra de agua.

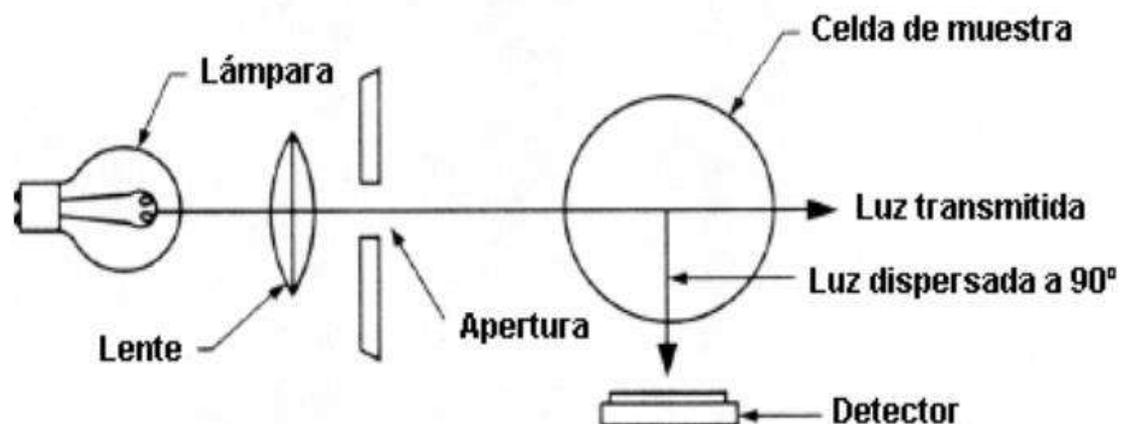


FIGURA 6 Turbidímetro básico

Fte.: www.hach.com

Los turbidímetros o nefelómetros deben estar diseñados con niveles muy pequeños de luz extraviada, con el objeto de no tener una deriva significativa en el periodo de estabilización del instrumento, y también para no interferir en mediciones de turbidez de baja concentración.

En la expresión de los resultados, las unidades utilizadas son:

Tabla 3 Unidades utilizadas para turbidez

Nombre	Símbolo o Unidad
Unidad nefelométrica de turbidez	NTU
Unidad nefelométrica de formazina	FNU

Anteriormente se utilizaban las unidades de turbidez Jackson (JTU) basadas en el antiguo método Jackson con lo que se tiene los siguientes factores de conversión de unidades:

Tabla 4 Factores de conversión de unidades de turbidez

Unidad	JTU	NTU/FNU
JTU	1	19
NTU/FNU	0,053	1

Medida de la turbidez

La medida de la turbidez del agua se puede efectuar utilizando el efecto Tyndall.

Efecto Tyndall. Un líquido turbio se aclara rápidamente cuando es atravesado por un haz luminoso, este el fenómeno llamado de Tyndall, debido a que las partículas insolubles en suspensión difunden lateralmente una parte de los rayos luminosos.

La intensidad de la luz difractada depende de ciertos factores. Está ligada al número y a la dimensión de las partículas, a su índice de refracción, así como al líquido en el que están en suspensión. La intensidad de la luz también es función de la longitud de onda, de la luz incidente, y de la dirección de la observación.

Además, puede variar con la temperatura (RODIER, 1989).

La intensidad de la luz reflejada por las partículas esféricas de sustancias no absorbentes se da por la fórmula de Rayleigh:

$$I = I_0 K \frac{Nv^2}{\lambda^4} \text{sen}^2 \varphi$$

Donde:

I: Intensidad de la luz de Tyndall en una dirección que forma un ángulo de φ con el haz inicial.

I_0 : Intensidad del rayo inicial.

K: Constante que engloba las características ópticas del sistema.

N: Número de partículas que causan la desviación en el volumen transparente.

v: Volumen de estas partículas.

λ : Longitud de onda de la radiación utilizada.

2.9.1. UNIDAD NEFELOMÉTRICA DE TURBIDEZ

La unidad nefelométrica de turbidez, (U.N.T.) expresada habitualmente con el acrónimo NTU del inglés Nephelometric Turbidity Unit, es una unidad utilizada para medir la turbidez de un fluido, sólo líquidos y no aplicable a gases o atmósfera. Corresponde con una concentración del producto utilizado como patrón llamado Formacina, que es una suspensión que se puede crear utilizando soluciones acuosas de Sulfato de Hidracina y Hexametilentetramina en unas proporciones conocidas para formar el patrón de turbidez de 400 N.T.U.

El instrumento usado para su medida es el nefelómetro o turbidímetro, que mide la intensidad de la luz dispersada a 90 grados cuando un rayo de luz pasa a través de una muestra de agua.

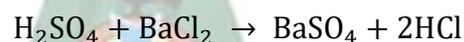
La unidad usada en tiempos antiguos era la Unidad de Turbidez de Jackson (Jackson Turbidity Unit – J.T.U.), medida con el turbidímetro de vela de Jackson. Esta unidad ya no está en uso estándar. En lagos la turbidez se mide con un disco Secchi.

Una medición de la turbidez puede ser usada para proporcionar una estimación de la concentración de TSS (Sólidos Totales en Suspensión), lo que de otra forma es un parámetro tedioso y no fácil de medir

2.10. SELECCIÓN DEL MÉTODO

El método turbidimétrico permite determinar hasta $40 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ de sulfatos. Si la muestra presenta una concentración mayor se debe realizar una dilución. Las aguas con alta turbiedad han de ser tratadas previamente por centrifugación o filtración para su clasificación y posterior análisis. Interfiere también un exceso de sílice superior a $500 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ y en las muestras con alto contenido de materia orgánica puede dificultarse la precipitación de sulfato de bario (I. Aguilera, 2010), (APHA, 2012).

- **Principio:** el ion sulfato es precipitado en un medio de ácido acético con cloruro de bario de manera tal de formar cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La absorbancia de luz de la suspensión de sulfato de bario es medida con un fotómetro y la concentración de sulfatos es determinada comparando la lectura con una curva estándar (Franson, 1992).



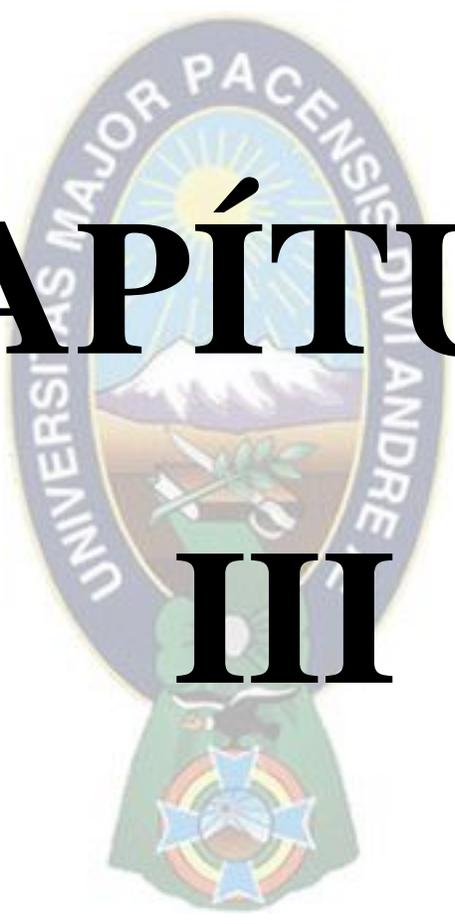
- **Interferencias:** interviene el color o la materia suspendida en grandes cantidades. Algo de materia suspendida puede ser removido por filtración. Pero si ambas interferencias son pequeñas en comparación con la concentración de sulfatos. La sílice en exceso de 500 mg/l interfiere y aguas conteniendo grandes cantidades de material orgánico pueden hacer que no sea posible precipitar satisfactoriamente el sulfato de bario. (Franson, 1992).

En las aguas potables no están presentes otros iones aparte del sulfato que forman compuestos insolubles con el bario en condiciones fuertemente ácidas. Efectuar

la determinación a temperatura ambiente. Una variación de temperatura en el rango de 10°C no causa un error apreciable. (Franson, 1992).

- **Concentración mínima detectable:** Aproximadamente 1 mg de SO_4^{2-}/L (Franson, 1992).
- **Corrección de la turbidez:** Se debe medir el color y la turbidez realizando blancos a los que no se haya agregado $BaCl_2$.
- Por encima de 40 mg SO_4^{2-}/L , la precisión disminuye y las suspensiones de $BaSO_4$ pierden estabilidad.



The logo of Universidad Mayor Pacensis Divi Andre is a circular emblem. It features a sun with rays at the top, a mountain range in the middle, and a landscape with a river and trees at the bottom. The text "UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE" is written around the perimeter of the circle. Below the circle is a shield-shaped crest with a cross and other symbols.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1.ZONA DE ESTUDIO

La primera muestra que se ha estudiado para establecer el rango de trabajo y para la evaluación de la selectividad, está ubicada en la ciudad de La Paz, provincia Murillo, en donde se tienen más de 100 vertientes según el reporte de la alcaldía municipal de La Paz (Villafán, 2017). Se ha escogido la vertiente que queda en el macro distrito de Cotahuma, debido a que es una fuente de agua natural de fácil acceso, que además se utiliza para consumo humano, para servicios básicos, entre otros.

La segunda muestra que se ha estudiado se ha evaluado para establecer el rango de trabajo es agua de deshielo de una hidroeléctrica en Zongo que queda a aproximadamente 100 Km de La Paz, Bolivia.

3.2.UBICACIÓN DEL PUNTO DE MUESTREO

Muestra de COTAHUMA

El punto de muestreo en el Macro Distrito de COTAHUMA, con sus coordenadas se muestra en la tabla 5 en coordenadas UTM, la imagen satelital en la figura 7 y la toma de la muestra en la figura 8:

Tabla 5 Coordenadas del punto de muestreo

Y	X
8173767.032106593	591283.7063768317
Zona	19

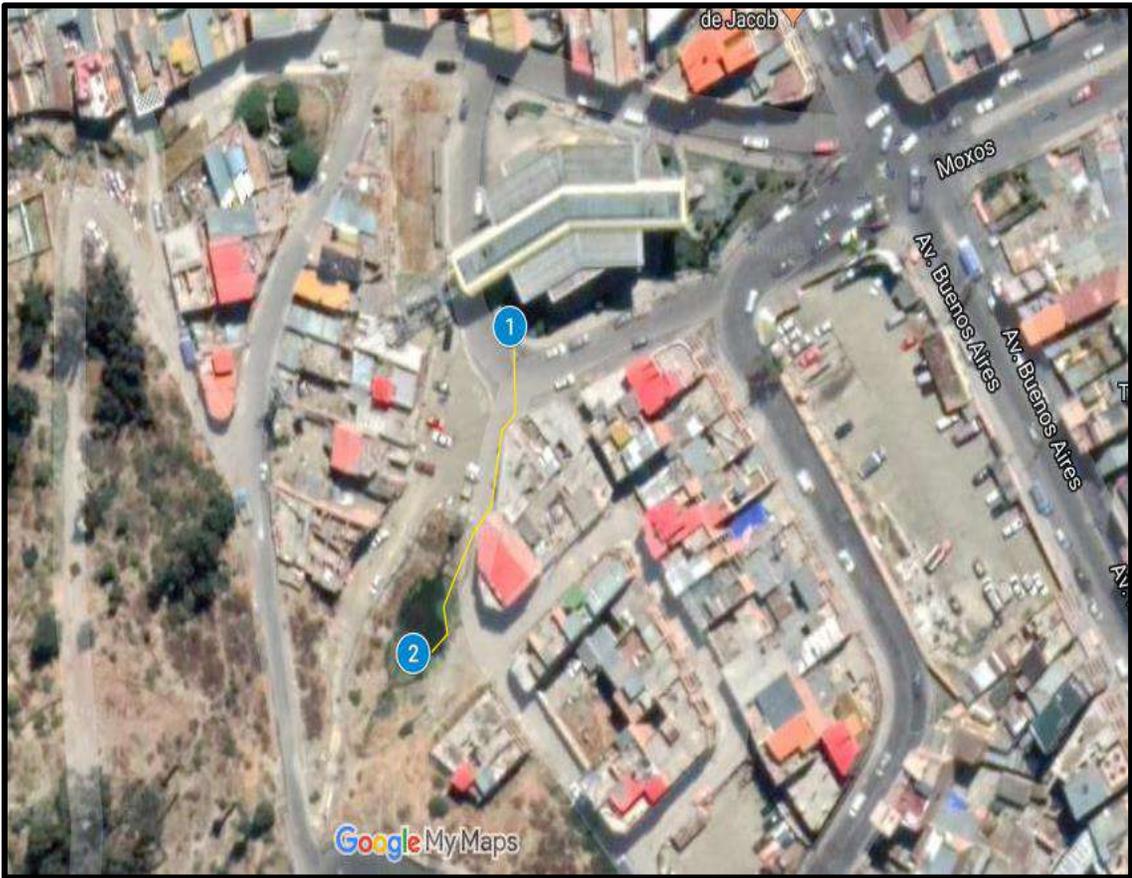


FIGURA 7. Mapa de los puntos de recolección de muestras.

Muestra de donde se ha tomado la muestra (punto 2):





FIGURA 8. Muestra el punto de muestreo en el Macro distrito de Cotahuma.

Muestra de agua embotellada VISCACHANI

Esta muestra se ha comprado de la calle 27 de Cota-Cota



FIGURA 9. Muestra de agua Vizcachani

Muestras de deshielo de una hidroeléctrica ubicada en Zongo

Las centrales hidroeléctricas se ubican aproximadamente a 100 Km del norte de la ciudad de La Paz (Esquerdo, 2001).



FIGURA 10. Planimetría Valle de Zongo
Fte.: W. Esquerdo, 2001.

3.3.TOMA DE LA MUESTRA

Para la toma de la muestra se hizo uso de dos frascos de plástico (P.V.C.) de 1L y uno de cristal para el análisis microbiológico.

Muestra para el análisis de sulfatos

Primeramente, el frasco debe ser lavado tres veces con la muestra de agua, luego se debe tomar la muestra, donde la misma no debe estar completamente llena, finalmente se cierra la tapa.

Muestra para el análisis Microbiológico

Primeramente, se debe sumergir el frasco esterilizado a unos 30 cm contra corriente de la vertiente, se abre el frasco y se llena 2/3 partes de su volumen, finalmente se cierra el frasco.

NOTA. – El cerrado del frasco, después de haber tomado la muestra, debe hacerse cuando el frasco este sumergido.

Una vez realizada la toma de la muestra se siguió la siguiente cadena de custodia:

- Etiquetado de la muestra
- Sellado de la muestra
- Libro de registro de campo
- Envío de la muestra al laboratorio
- Almacenamiento de la muestra
- Asignación de la muestra para ser analizada

3.4.ALMACENAMIENTO DE LA MUESTRA PARA ANÁLISIS DE SULFATOS

Para el análisis de sulfatos la muestra debe estar contenida en un frasco de polietileno o en vidrio (RODIER, 1989).

Las tres muestras para el análisis de sulfatos estaban contenidas en frascos de polietileno almacenadas en un refrigerador a 4°C, donde las mismas solo puede estar almacenadas por 24 días, de pasar este tiempo la muestra ya no es representativa para el análisis de sulfatos.

3.5.METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA SU ANÁLISIS.

Para hacer el análisis de iones sulfato, la muestra se debe filtrar por un filtro de 0,45 μm de tal manera que el filtrado debe ser el adecuado para el análisis (volumen aproximado de $v \leq 40$ mL, para cada análisis), como se muestra en la figura 11.



Figura 11 Filtración de la muestra para análisis de sulfatos con la ayuda de una bomba de vacío.

3.6.LAVADO DEL MATERIAL DE VIDRIO

El material de vidrio primeramente se lava con agua de grifo, por lo menos tres veces, luego este pasa a la solución de MUCASOL al 25 % por 24 horas, pasando este tiempo el material se lava una vez más con agua de grifo por lo menos tres veces, luego se lava con agua desionizada (tres veces) y pasa por el baño de ácido clorhídrico al 10 % por 24 horas, pasando este tiempo estos materiales son lavados con agua de grifo por lo menos tres veces, luego se lava con agua desionizada (tres veces) y finalmente se lava con agua MILI-Q (tres veces).

3.7.EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

Se presentan los equipos, materiales y reactivos en las siguientes tablas:

Tabla 6 Materiales utilizados en el desarrollo del proyecto.

MATERIALES	CARACTERÍSTICAS	UBICACIÓN
12 matraces Erlenmeyer	TIPO "A"	L.C.A.
1 matraz aforado de 2[L]	TIPO "A"	L.C.A.
1 matraz aforado de 1[L]	TIPO "A"	L.C.A.
4 vasos de precipitados de 100[mL]	TIPO "A"	L.C.A.
2 vasos de precipitados de 250[mL]	TIPO "A"	L.C.A.
Micropipeta de 1000[μ L]	EPPENDORF	L.C.A.

Micropipeta de 10000[μ L]	NICHIPIT EX	L.C.A.
Micropipeta de 5000[μ L]	NICHIPET EX	L.C.A.
Probeta de 50[mL]	TIPO "A"	L.C.A.
Bureta de 50[mL]	TIPO "A"	L.C.A.
Tubos de cultivo con sus tapones	PYREX	L.C.A.
12 magnetos	TEFLON	L.C.A.
Bureta de 30[mL]	TIPO "A"	L.C.A.
Cubeta de Vidrio	AL 1000 AQUA LYTIC	L.C.A.
Filtro 0,45[μ m]	WHATMAN	L.C.A.
2 envases de plástico de 250[mL]	POLIETILENO	L.C.A.
2 envases de plástico de 1[L]	POLIETILENO	L.C.A.
2 envases de plástico de 100[mL]	POLIETILENO	L.C.A.
Puntas para las micropipetas	EPPENDORF	L.C.A.
Guantes de Nitrilo	NITRILO	L.C.A.
Papel higiénico	SCOOOTH	L.C.A.

Tabla 7 Equipos utilizados en el desarrollo del proyecto.

EQUIPOS	CARACTERÍSTICAS	UBICACIÓN
Estufa	BINDER	L.C.A.
Turbidímetro	AL 1000 AQUA LYTIC	L.C.A.
Agitador magnético con placa calefactora	IKAMAG RCT	L.C.A.
Bomba de Vacío	ICELEC	L.C.A.
Refrigerador	WHIRLPOOL	L.C.A.
Calefactor de bloque	ECO 25 Thermoreactor	L.C.A.
Titulador electrónico	TITRETTE® SERIES	L.C.A.
Multiparámetro	HQ40d	Laboratorio de Química Ambiental CCQ – UMSA
Espectrofotómetro de absorción atómica a la llama	Perkin Elmer Analyst 3110	L.C.A.
Espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito	Perkin Elmer Analyst 200-700	L.C.A.

Espectrofotómetro UV-Vis	Perkin Elmer Lambda 25	L.C.A.
--------------------------	---------------------------	--------

Tabla 8 Reactivos utilizados en el desarrollo del proyecto.

REACTIVOS	CARACTERÍSTICAS	APLICACIÓN
Sulfato de sodio anhidro	Carlo Erba Reagenti	Preparación de las soluciones estándar de sulfato y solución tampón B
Cloruro de bario di hidratado	Alto quality	Determinación de sulfatos
Cloruro de magnesio Hexa hidratado	Winkrer	Preparación de la solución tampón A y B
Acetato de sodio tri hidratado	Synth	Preparación de la solución tampón A y B
Nitrato de potasio p.a.	MERCK	Preparación de la solución tampón A y B
Ácido acético Glacial	Laboratorios Cicarelli	Preparación de la solución tampón A y B
Ácido Clorhídrico	MERCK	Limpieza de materiales
Ácido Sulfúrico	MERCK	Determinación de DQO
Indicador Ferroina	BIOPACK	Determinación de DQO
Dicromato de Potasio	BAKER ANALYZED	Determinación de DQO
Sulfato de Plata	MERCK	Determinación de DQO
Mucasol	BRAND	Lavado de materiales
Agua desionizada	Obtenida en el laboratorio	Preparación de soluciones
Agua MILI-Q	Obtenida en el laboratorio	Preparación de soluciones
Sulfato de hierro	Laboratorios Cicarelli	Determinación de DQO

3.8.PREPARACIÓN DE REACTIVOS

Preparación de la Solución Tampón

- **Solución Tampón A**

Disolver 30 g de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5 g de acetato de sodio ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1 g de nitrato de potasio (KNO_3) y 20 mL de ácido acético (CH_3COOH) (90 %) en 500 mL de agua destilada y luego diluir hasta 1 L.

- **Solución Tampón B** (requerida cuando la concentración de SO_4^{2-} en la muestra es menor de $10 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$)

Disolver 30 g de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5 g de acetato de sodio ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1 g de nitrato de potasio (KNO_3); 0,111 g de sulfato de sodio (Na_2SO_4) que son 75 ppm en sulfato y 20 mL de ácido acético (CH_3COOH) (90 %) en 500 mL de agua destilada y luego diluir hasta 1 L.

Cloruro de Bario

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en cristales de 20 a 30 mallas. En la estandarización, se produce una turbiedad uniforme con este rango de malla y el buffer apropiado.

Solución estándar de sulfato de 500 mg/L

Preparar una solución estándar de sulfato como se describe a continuación:

- Desecar la sal de sulfato de sodio en una estufa a 110°C por 2 horas.
- Disolver 0,7393 g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) en agua Mili-Q, para preparar 1 L de solución del mismo.

3.9. DETERMINACIÓN DE IONES SULFATO

3.9.1. Formación de turbidez con la adición de cloruro de bario

Medir 40 mL de muestra, o una porción adecuada llevada a 40 mL con agua Mili-Q (si se necesita hacer una dilución), en un Erlenmeyer de 250 mL. Añádase 10 mL de solución tampón (A o B), colocar un magneto y mézclese en un agitador, mientras se agita, se añade ~ 0.066 g de cristales de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, empezando el recuento de tiempo inmediatamente.

Se debe dejar agitando durante 60 ± 2 segundos a velocidad constante.

3.9.1.1. Tampón para el Rango Bajo

Debido a que en este rango de trabajo se tienen concentraciones bajas de sulfato (1-10 mg/L), se debe hacer uso de la solución “tampón B”.

3.9.1.2. Tampón para el Rango Alto

Para este rango de trabajo se debe hacer uso de la solución “tampón A” ya que se trabajan con concentraciones altas (10-40 mg/L).

3.9.2. Medida de la turbidez del sulfato de bario

Tras finalizar el periodo de agitación, verter la solución en la cubeta del fotómetro y se debe medir la turbidez a los $5 \pm 0,5$ minutos.

3.9.3. Preparación de la curva de calibración

Los patrones han sido preparados según el rango de trabajo, como se muestra a continuación:

Para el Rango Bajo

Los niveles de concentración en el rango bajo van de 1 - 10 mg SO_4^{2-} /L. Se trabajó con el estándar preparado de sulfatos de 500 mg/L (solución madre), de donde se preparó otra solución de 100 mg/L. el esquema de preparación de la curva de calibración se muestra en la figura 12.

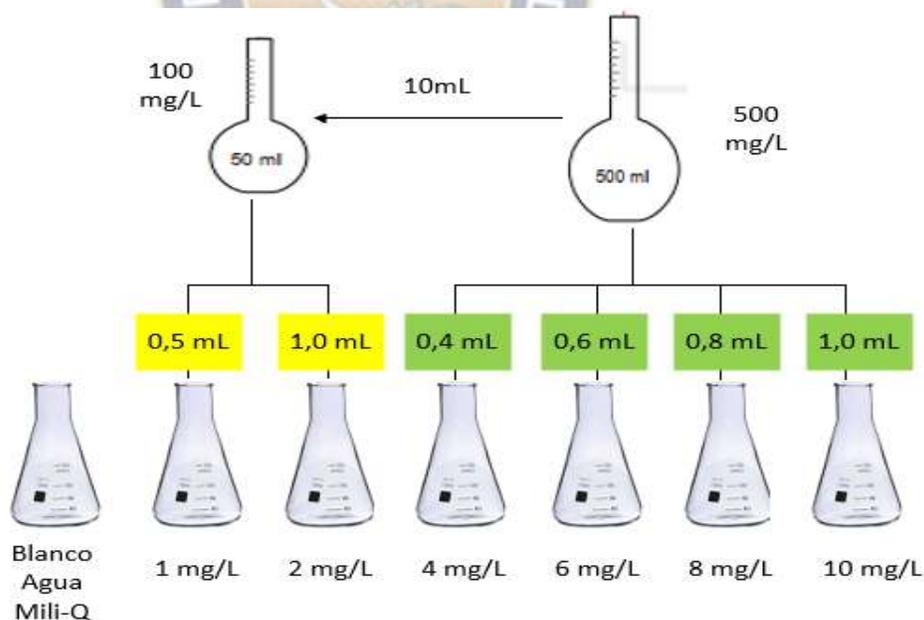


Figura 12 Esquema de preparación de la curva de calibración de sulfatos en el rango bajo.

Fte.: Elaboración propia.

Los volúmenes que se usaron para preparar cada nivel de concentración para la curva de calibración se muestran en la tabla 9.

Tabla 9 Volúmenes que se usaron para preparar cada nivel de concentración para la curva de calibración del rango bajo.

Concentración mg/L	Volumen de Estándar mL	Volumen del Tampón B mL	Volumen de Agua Mili-Q mL	Volumen Total mL
1	0,5	10	39,5	50
2	1,0		39,0	
4	0,4		39,6	
6	0,6		39,4	
8	0,8		39,2	
10	1,0		39,0	

Para el Rango Alto

Los niveles de concentración en el rango alto van de 10 - 40 mg SO₄²⁻/L. Se trabajó con el estándar de sulfatos de 500 mg/L y el esquema de preparación de la curva de calibración se muestra en la figura 13.

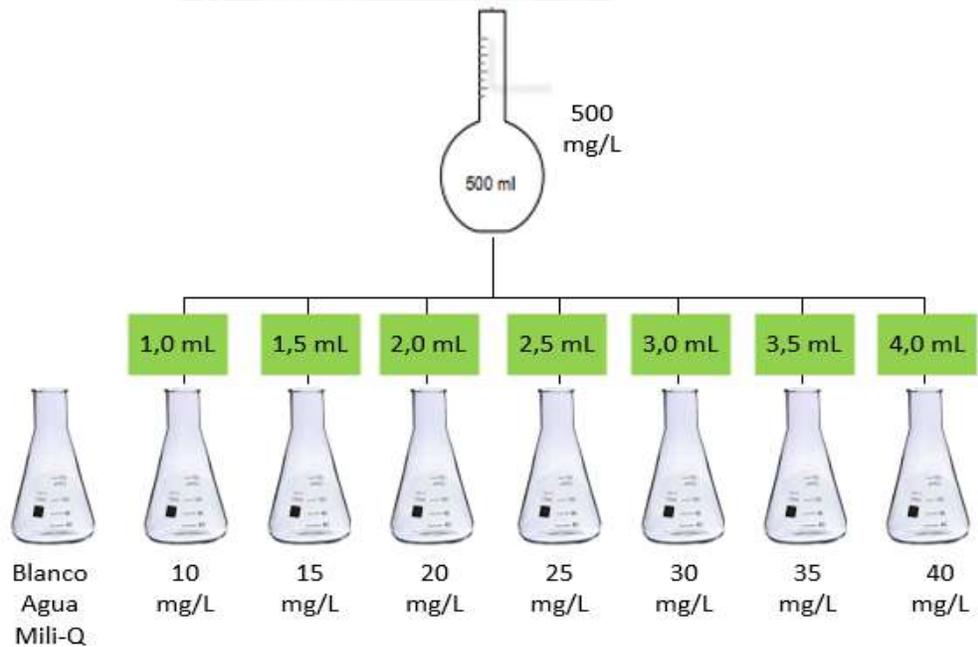


Figura 13 Esquema de preparación de la curva de calibración de sulfatos en el rango alto.

Fte.: Elaboración propia.

Los volúmenes que se usaron para preparar cada nivel de concentración para la curva de calibración se muestran en la tabla 10.

Tabla 10 Volúmenes que se utilizaron para preparar cada nivel de concentración para la curva de calibración del rango alto.

Concentración mg/L	Volumen de Estándar mL	Volumen del Tampón A mL	Volumen de Agua Mili-Q mL	Volumen Total mL
10	1,0	10	39,0	50
15	1,5		38,5	
20	2,0		38,0	
25	2,5		37,5	
30	3,0		37,0	
35	3,5		36,5	
40	4,0		36,0	

3.9.4. Corrección para el color y turbidez de la muestra

Se debe corregir el color y turbidez realizando blancos a los que no se han añadido $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

3.9.5. Determinación de la concentración de Sulfatos

La concentración de SO_4^{2-} en la muestra, se determina comparando la lectura de la turbidez (N.T.U.) con la curva de calibración preparada.

3.10. DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

Colocar las muestras junto a los reactivos para el análisis de D.Q.O. de la siguiente manera:

- Vierta con una micropipeta 2,5 mL de la muestra sin filtrar
- Vierta con una micropipeta 1,5 mL de dicromato de potasio
- Vierta con una micropipeta 3,5 mL de sulfato de plata

Después de tener la mezcla dentro del tubo, se debe tapar muy bien con sus tapones y se debe invertir por lo menos dos veces (con mucho cuidado) para mezclar su contenido.

Se coloca el tubo en un digestor de bloque precalentado a 150 grados Celsius y sométase a reflujo por dos horas, pasado este tiempo, el tubo debe enfriarse a temperatura ambiente.

Se debe hacer un trasvaso cuantitativo de la solución contenida en el tubo a un matraz Erlenmeyer de 250 mL con la ayuda de una piseta que contiene agua Mili-Q.

Se agrega una gota del indicador ferroina y se titula con el sulfato de hierro, el punto final de la titulación es cuando el indicador cambia de azul verdoso a marrón rojizo.

Se determina la concentración de DQO, con la siguiente ecuación:

$$\text{DQO en mg O}_2/\text{L} = \frac{(A-B) \cdot M \cdot 8000}{\text{mL de muestra}} \quad \text{Ecc.1}$$

Dónde:

A: Volumen de sulfato de hierro usado para el blanco

B: Volumen de sulfato de hierro usado para la muestra

M: Concentración en “Molaridad” del sulfato de hierro

3.11. VERIFICACIÓN DEL TURBIDÍMETRO

Para la verificación del turbidímetro AL 1000 (AQUA LYTIC) se hará uso de un estándar de trabajo de 12,7 N.T.U. donde para esto se debe medir 10 veces la misma, donde a partir del intervalo de confianza se evaluará la precisión y la exactitud de la verificación:

$$\text{I. C.} = \overline{\text{N. T. U.}} \pm t_{n-1} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecc.2}$$

Dónde:

$\overline{\text{N. T. U.}}$: Valor medio de N.T.U.

$t_{(\frac{\alpha}{2}; n-1)}$: Valor de t con n-1 grados de libertad con un grado de significancia del 95%.

σ : Desviación estándar

n: Número de mediciones.

Procedimiento para la verificación:

- Llenar la cubeta con agua Mili-Q hasta $\frac{3}{4}$ partes de la misma.
- Abrir la tapa e introducir la cubeta en el orificio para medir la turbidez y cerrar la tapa.
- Realizar el auto cero presionando la tecla “→ 0 ← ” (con agua Mili-Q).
- Cuando se haya apagado la lampara recién se abre la tapa y se saca la cubeta, se lava la misma con agua Mili-Q tres veces.
- Llenar la cubeta hasta $\frac{3}{4}$ partes con el estándar de turbidez y esta se coloca dentro del orificio para medir la turbidez.
- Esperar 1 minuto para que se establezca la solución dentro de la cubeta.
- Presionar la tecla 
- Anotar la lectura

3.12. DETERMINACIÓN DEL RANGO DE TRABAJO

Rango Bajo

Se ha evaluado las muestras de una hidroeléctrica que opera en Zongo y como sus concentraciones están entre 1 – 5.1 mg SO_4^{2-} /L se prepara una curva de calibración tal que en ese rango sea cuantificable la concentración de sulfatos para este tipo de muestras, la curva de calibración se prepara con un estándar de trabajo de sulfatos de 500 mg SO_4^{2-} /L con los siguientes niveles de concentración: 1, 2, 4, 6, 8 y 10 mg SO_4^{2-} /L donde cada nivel de concentración se debe preparar por duplicado para su posterior lectura.

Rango Alto

Se ha evaluado dos tipos de muestras: agua embotellada Viscachani con una concentración que va de 67,3 – 67,5 mg SO_4^{2-} /L y agua de un manantial de Cotahuma con una concentración que va de 36,7 – 36,8 mg SO_4^{2-} /L, esto para elaborar un rango de trabajo donde las concentraciones de este tipo de muestras se encuentren dentro del rango de calibración que se propone, debido a que concentraciones superiores a 40 mg SO_4^{2-} /L disminuyen la precisión y el sulfato de bario pierde estabilidad, entonces el

nivel máximo de concentración para este rango es 40 mg SO₄²⁻/L por lo tanto, la curva de calibración se prepara a partir de un estándar de trabajo de sulfatos de 500 mg SO₄²⁻/L, donde los niveles de concentración para este rango de trabajo son: 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 mg SO₄²⁻/L donde cada nivel de concentración se debe preparar por duplicado para su posterior lectura.

3.12.1. Evaluación de los resultados

La evaluación de los resultados consiste en verificar que los resultados pertenecen a la misma población estadística.

- Promedio.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad \text{Ecc.3}$$

- Desviación estándar.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Ecc.4}$$

- Test de Grubbs (evalúa los valores aberrantes).

Calcular el G_i estadístico

$$G_{1,n} = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad \text{Ecc.5}$$

Comparar con el G tabulado (ANEXO) para el 95[%]

$$G_{\text{Tabulado}} > G_{\text{Calculado}}$$

Si es que esta condición no se cumple para el valor que se analiza, este debe ser considerado un valor anómalo y debe ser eliminado.

- Test de Cochran`s (Detecta los errores aleatorios, es decir el sesgo de los valores).

Calcular el C(cal.):

$$C_{cal.} = \frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^n S^2_i} \quad \text{Ecc.6}$$

Comparar con el valor tabulado (ANEXO):

$$C_{Tabulado} > C_{Calculado}$$

- Si $C_{tab.} > C_{cal.}$ la precisión de las medias es independiente del valor de la concentración. Esta condición de varianza uniforme se llama HOMOCEASTICIDAD.
- Si $C_{cal.} > C_{tab.}$ la precisión de las medias no es independiente del valor de la concentración. Esta condición de varianza no uniforme se llama HETEROCEASTICIDAD.

- Evaluación de la Normalidad (evalúa si los datos cumplen una distribución normal).

Esta evaluación se hará con un análisis de datos a partir de ANOVA de donde se obtiene un diagrama de frecuencias llamado histograma y otro gráfico donde se evalúa la distribución normal de mediciones sobre una variable aleatoria, donde la distribución de frecuencias de sus resultados adopta una distribución normal o gaussiana.

Se van a evaluar tres niveles de concentración de la curva de calibración: el límite inferior, el límite superior y un nivel intermedio.

- Calcular el intervalo de confianza a partir de la ecuación 2.

3.13. EVALUACIÓN DE LA LINEALIDAD

A partir de las ecuaciones usadas en el subtítulo 3.5 (rango de trabajo), se debe evaluar lo siguiente:

- Establecer el modelo lineal.

$$y = a + bx \quad \text{Ecc.7}$$

- Calcular la pendiente y el intercepto.

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Ecc.8}$$

$$a = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Ecc.9}$$

- Calcular el coeficiente de correlación.

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad \text{Ecc.10}$$

- Calcular el error típico.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2}{n-2}} \quad \text{Ecc.11}$$

Una manera de evaluar la linealidad del método en estudio, es mediante la prueba estadística t (t de Student):

- Calcular la correlación lineal significativa (t_r).

$$t_r = \frac{r\sqrt{q-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{Ecc.12}$$

Comparar (t_r) con el valor tabulado ($t_{tab.}$) Con un grado de significación del 95[%] y (p-2) grados de libertad (ANEXO)

- ✓ Si $t_r > t_{tab.}$ Existe correlación entre los valores de referencia. La respuesta del método y el intervalo estudiado es lineal.
- ✓ Si $t_r < t_{tab.}$ No existe correlación entre los valores de referencia. La respuesta del método y el intervalo estudiado es lineal.

3.13.1. Gráfico de la incertidumbre para la linealidad del método.

Es preciso determinar la incertidumbre o intervalo de confianza a lo largo del intervalo de linealidad del método, aspecto relacionado con la precisión del método, límite de detección y límite de cuantificación.

El intervalo de confianza en NTU para la recta de linealidad ha sido determinada con la siguiente ecuación:

$$Y_o = \bar{Y}_o \pm t_{\left(\frac{\alpha}{2}, n-2\right)} \sqrt{CME \left(\frac{1}{n} + \frac{(X_o - \bar{X})^2}{S_{xx}} \right)}$$

Ecc. 13

Donde:

Y_o : Es el intervalo de confianza en N.T.U. para la recta de la linealidad.

\bar{Y}_o : Es el valor promedio de los patrones.

CME: Es la desviación estándar de y respecto de x.

X_o : Es el valor de concentración de la muestra.

\bar{X}_o : Es el valor promedio de la concentración de la muestra.

S_{xx} : Es la suma de la diferencia entre cada observación y la media, lo que se conoce como el residuo o error residual.

n: Es el número de estándares de la curva de calibración.

3.14. DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN

Se determinará la mínima cantidad detectable del analito presente. Para esto se realizó el análisis de seis niveles de concentración (rango bajo) y siete niveles de concentración (rango alto), de la siguiente manera:

- Calcular el error típico.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2}{n-2}}$$

Ecc.14

- Calcular la desviación estándar del intercepto.

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

Ecc.15

- El cálculo del límite de detección a partir de la recta de calibración y la desviación estándar del intercepto.

$$L_D = \frac{3,3 \cdot S_a}{b}$$

Ecc.16

3.15. DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Se determina la mínima cantidad del analito presente. Para esto se realizó el análisis de seis niveles de concentración (rango bajo) y siete niveles de concentración (rango alto), de la siguiente manera:

- Calcular el error típico.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2}{n-2}} \quad \text{Ecc.17}$$

- Calcular la desviación estándar del intercepto.

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecc.18}$$

- El cálculo del límite de cuantificación a partir de la recta de calibración y la desviación estándar del intercepto.

$$L_C = \frac{10 \cdot S_a}{b} \quad \text{Ecc.19}$$

3.16. EVALUACIÓN DE LA SELECTIVIDAD

La selectividad se evaluará por la comparación de inclinaciones de las curvas de adición patrón.

Se prepara dos grupos de muestras que contengan la misma adición de analito para cada nivel de concentración. Un grupo contiene la matriz de las muestras (conteniendo un nivel básico de analito) y otro grupo no incluye la matriz de muestra.

La matriz utilizada fue tomada de una vertiente de Cotahuma.

Posteriormente se debe realizar la prueba estadística t (t de Student) para el análisis de las inclinaciones:

- Cálculo de la desviación estándar del residuo.

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{Ecc.20}$$

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-2}} \quad \text{Ecc.21}$$

- Cálculo del error estándar a partir del RSD de cada curva.

$$ESD = \sqrt{\frac{GL_1(RSD)^2 + GL_2(RSD)^2}{GL_1 + GL_2}} \quad \text{Ecc.22}$$

- Cálculo de la t experimental se la hará con la siguiente ecuación.

$$t_{\text{calc}} = \frac{|b_1 - b_2|}{ESD \sqrt{\frac{1}{S_{xx1}} + \frac{1}{S_{xx2}}}} \quad \text{Ecc.23}$$

- Comparar ($t_{\text{cal.}}$) con el valor tabulado ($t_{\text{tab.}}$) Con un grado de significación del 95 % y (p-2) grados de libertad (ANEXO).
 - Si $t_{\text{tab.}} > t_{\text{cal.}}$ no habría efecto matriz, por lo tanto, el método de adición patrón no es necesario.
 - Si $t_{\text{tab.}} < t_{\text{cal.}}$ existe efecto matriz, por lo tanto, el método de adición patrón es necesario.
- Evaluar si las pendientes son iguales a partir de los resultados reportados por ANOVA.
- Determinar la concentración de la matriz a partir de una extrapolación.

3.17. EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN

Para la evaluación de la precisión realizará una evaluación de diferentes condiciones experimentales, donde se hará uso de la muestra de agua Viscachani debido a que la misma cuenta con un reporte técnico en cuanto a sus componentes.

3.17.1. Repetibilidad (r)

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| - El mismo método | - Un solo analista |
| - La misma muestra (homogénea) | - El mismo equipo |
| - En un solo laboratorio | - En un corto intervalo de tiempo |

3.17.2. Precisión Intermedia (Rw)

- | | |
|--------------------------------|-------------------------|
| - El mismo método | - Diferentes analistas |
| - La misma muestra (homogénea) | - Distinto equipamiento |
| - En un solo laboratorio | |

- En mayores intervalos de tiempo

3.17.3. Reproducibilidad

En este caso se realizó una Inter comparación entre laboratorios para evaluar la precisión y exactitud de los resultados de las muestras de agua embotellada Viscachani y la muestra de Cotahuma.

Evaluación de los resultados para la repetibilidad y precisión intermedia.

- Calcular el promedio

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad \text{Ecc.24}$$

- Calcular la desviación estándar

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Ecc.25}$$

- Cálculo del coeficiente de variación

$$\% \text{ C. V.} = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100 \quad \text{Ecc.26}$$

- Test de Fisher (para evaluar las varianzas)

$$F_{\text{calc}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{Ecc.27}$$

- Cálculo de la repetibilidad combinada (Sag.)

$$S_{\text{ag.}} = \sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad \text{Ecc.28}$$

- Comparar las medias, de ser iguales se cumplirá la condición $t_{\text{tab.}} > t_{\text{cal.}}$ con un grado de significación del 95 % y (p-2) grados de libertad (ANEXO).

El cálculo de $t_{\text{cal.}}$ se lo hará con la siguiente ecuación:

$$t_{\text{cal.}} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S_{\text{ag}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \text{Ecc.29}$$

3.18. EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD

Para la evaluación de la exactitud se realizará lo siguiente:

- Fortificar con el estándar de trabajo de sulfatos de 1000 mg SO₄²⁻/L la matriz (muestra de agua embotellada Viscacani) con una concentración de 5 mg SO₄²⁻/L para el rango bajo y con una concentración de 10 mg SO₄²⁻/L para el rango alto.
- Se prepara un grupo de muestras con una cantidad constante de matriz para determinar su concentración.
- Se prepara otro grupo de muestras de muestra fortificada para cada rango de trabajo, para determinar su concentración.
- Realizar por lo menos 10 mediciones por duplicado para cada rango de trabajo (bajo y alto).
- Se calcula el porcentaje de recuperación.

$$\%R = \left[\frac{[(C_{\text{standard}})] - C_{\text{Real}}}{C_{\text{Añadida}}} \right] * 100 \quad \text{Ecc.30}$$

- Los porcentajes de recuperación están por lo general entre 95 – 105[%] y de estar dentro de estos límites existe una confiabilidad y veracidad del método (CYTDE, s.f.).
- Determinar el intervalo de confianza a partir de la ecuación 2.

3.19. EVALUACIÓN DE LA ROBUSTEZ

Aplicando el diseño de Plackett-Burman, se evalúan siete parámetros diferentes (A, B, C, D, E, F y G), donde si el número de factores es < 7, simplemente se descartan las columnas necesarias en la matriz de diseño y todo esto a través de ocho experimentos, donde cada parámetro es medido en dos niveles: “-” representa el parámetro sin modificar y “+” representa el parámetro modificado (MOYA).

Tabla 11. Diseño experimental de Plackett-Burman

parámetro	A	B	C	D	E	F	G	resultado
e x p e r i m e n t o	1	-	-	-	-	-	-	s
	2	-	-	+	-	+	+	t
	3	-	+	-	+	+	+	u
	4	-	+	+	+	-	-	v
	5	+	-	+	+	+	-	w
	6	+	+	+	-	-	+	x
	7	+	+	-	-	+	-	y
	8	+	-	-	+	-	+	z

Fte.: IBMETRO, 2018

Para la selección de las variables se toma en cuenta de manera general las observaciones durante el análisis.

Esta evaluación se realizará a partir del programa Minitab 18, como diseño factorial con modelo de solo efectos principales, donde se evaluará los factores seleccionados a partir del análisis de varianza, el resumen del modelo, la ecuación de regresión en unidades no codificadas, el grafico de Pareto y la gráfica normal de efectos estandarizados.

3.20. EVALUACIÓN DE LAS MUESTRAS DE AGUA

Siendo que estimar la incertidumbre de la medida conlleva evaluar cada fuente que genera incertidumbre, una forma aproximada que estima el error asociado a la concentración se determinara a partir de las ecuaciones 31 y 32.

Se determinará el intervalo de confianza para las muestras, a partir de la siguiente ecuación:

$$I. C. = \bar{X} \pm t_{n-2} \cdot S_{x_0} \quad \text{Ecc. 31}$$

De donde S_{x_0} se calculará a partir de la siguiente ecuación:

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Ecc. 32

Donde:

S_{x_0} : Desviación para la concentración de la muestra.

$S_{y/x}$: Desviación estándar de y con relación a x

b: Pendiente de la curva de calibración.

m: Número de repeticiones para obtener Y_0 .

Y_0 : En N.T.U. el promedio de la muestra.

n: Número de patrones usados para obtener la curva de calibración.

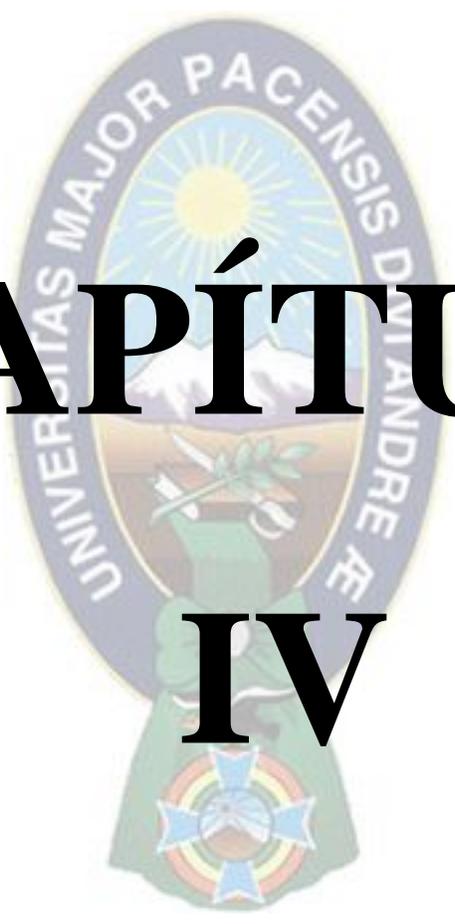
\bar{Y} : En N.T.U. el promedio de los patrones.

x_i : Concentraciones de los patrones.

\bar{X} : Concentración promedio de los patrones.

3.20.1. Evaluación de la intercomparación

A partir de la ecuación 31 para el intervalo de confianza, se evaluará la precisión y exactitud de los resultados.



CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El análisis y evaluación de resultados para cada uno de los parámetros de la validación en los dos rangos de trabajo (alto y bajo) para la determinación de iones sulfato en aguas naturales (muestra de Cotahuma y muestras de agua de deshielo de una hidroeléctrica de Zongo) y una muestra de agua embotellada (agua Viscachani) se muestra a continuación.

4.1.VERIFICACIÓN DEL TURBIDÍMETRO

Para la verificación del turbidímetro AL 1000 (AQUA LYTIC) se hizo uso de un estándar de trabajo de 12,7 N. T. U. de donde se tiene los siguientes resultados:

Tabla 12. Datos experimentales de la verificación del Turbidímetro.

Nro.	N.T.U.
1	12,7
2	12,6
3	12,7
4	12,7
5	12,7
6	12,7
7	12,7
8	12,8
9	12,7
10	12,7
Promedio con su intervalo de confianza	12,70 ± 0.03
Desvest.	0,0471
C.V. %	0,37

Según el intervalo de confianza determinado con la ecuación 2, el estándar de turbidez de 12,7 N.T.U. está dentro de este intervalo, por lo tanto, se trabajó de manera precisa y exacta.

4.2.RANGO DE TRABAJO

Se trabajó con dos rangos de trabajo (BAJO y ALTO) para la determinación de iones sulfato. Cada punto de la curva se evaluó según el test de Grubb`s para el análisis de valores anómalos con la ecuación 5, se hizo el test de Cochran para el análisis de

varianzas y concluir su tendencia (homocedástico o heterocedástico) con la ecuación 6, finalmente se ha evaluado si cumplen o no una distribución normal para tres niveles de concentración, el primer nivel, el del centro y el ultimo nivel de concentración.

RANGO BAJO

Tabla 13. Datos experimentales promedio para $1[\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}]$. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
1 mg/L	2,00	$2,85 \pm 0,46$	1,199	2,290	ACEPTA	0,222	0,781	ACEPTA
	3,50		0,917					
	4,00		1,622					
	2,00		1,199					
	3,00		0,212					
	2,00		1,199					
	3,50		0,917					
	3,00		0,212					
	2,50		0,494					
	3,00		0,212					

Donde el resumen de sus frecuencias es (histograma):

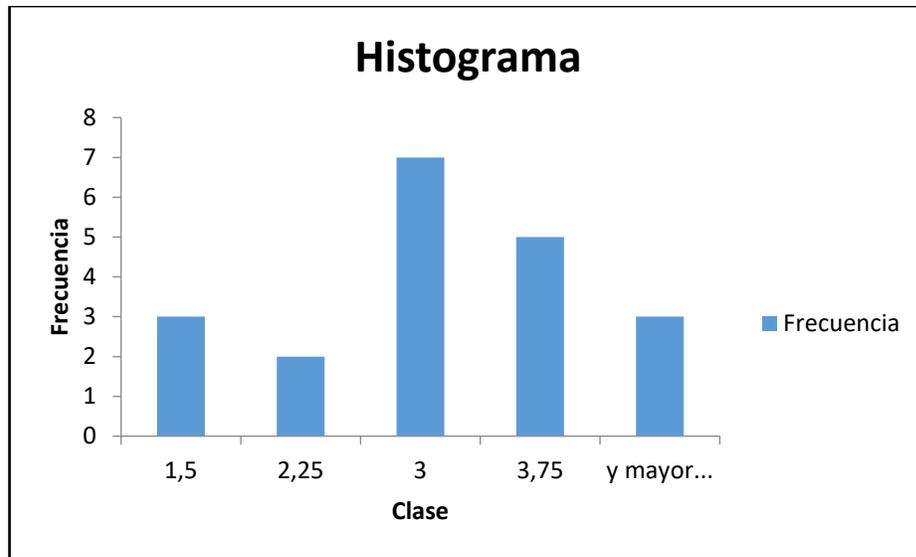


FIGURA 14. Histograma de la concentración $1[mg SO_4^{2-}/L]$.

Distribución normal:

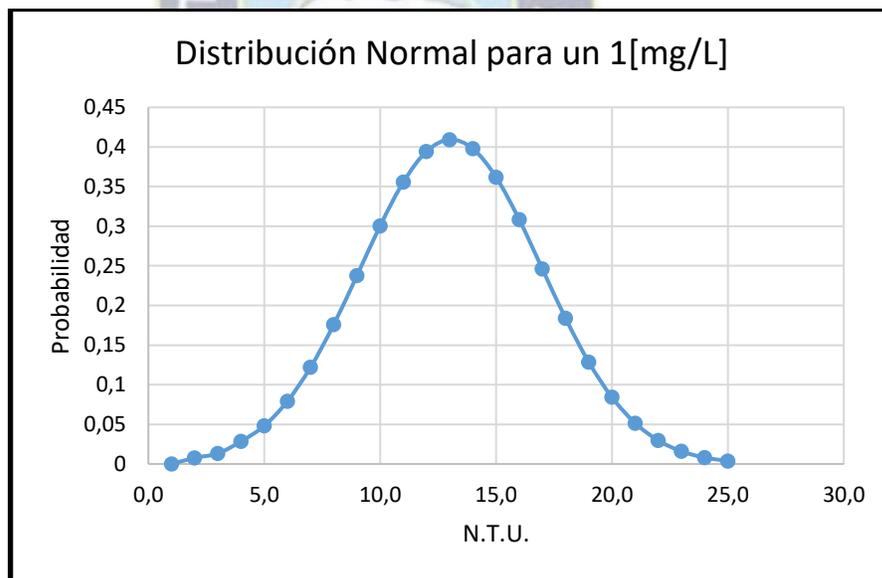


FIGURA 15. Distribución normal para un $1[mg SO_4^{2-}/L]$.

Como se puede ver en la gráfica la distribución de las frecuencias de sus resultados adopta una distribución normal o gaussiana.

Tabla 14. Datos experimentales promedio para 2 [mg SO₄²⁻/L] . Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
2 mg/L	4,00	5,70 ± 0,59	1,566	2,290	ACEPTA	0,211	0,781	ACEPTA
	6,00		0,276					
	4,50		1,106					
	5,00		0,645					
	7,00		1,198					
	6,00		0,276					
	7,00		1,198					
	5,50		0,184					
	7,00		1,198					
	5,00		0,645					

Tabla 15. Datos experimentales promedio para 4 [mg SO₄²⁻/L]. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
4 mg/L	10,00	11,40 ± 0,61	1,088	2,290	ACEPTA	0,200	0,781	ACEPTA
	12,50		0,855					
	11,00		0,311					
	10,50		0,699					
	11,50		0,078					
	9,50		1,477					
	11,00		0,311					
	11,50		0,078					
	13,50		1,632					
	13,00		1,244					

Donde el resumen de sus frecuencias es (histograma):

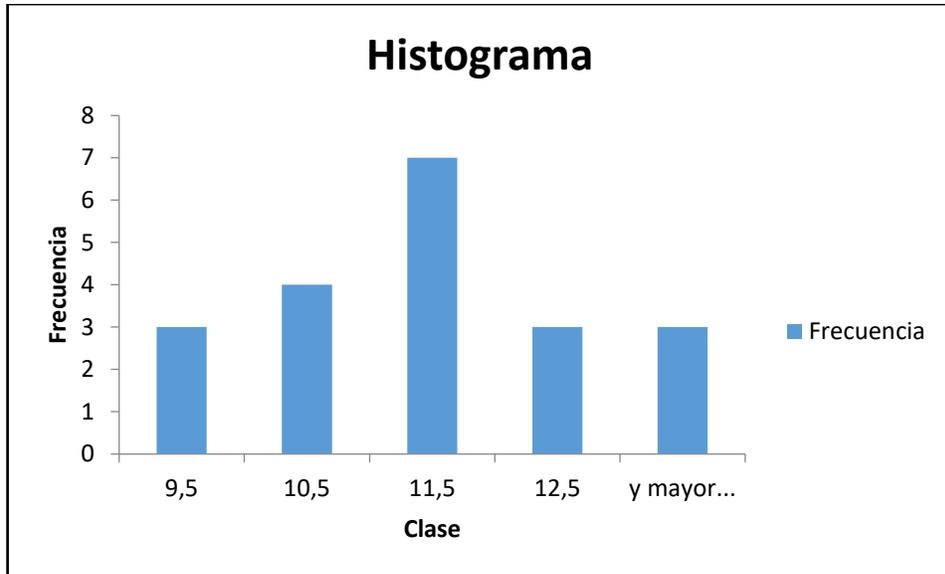


FIGURA 16. Histograma de la concentración $4[mg SO_4^{2-}/L]$.

Distribución normal:

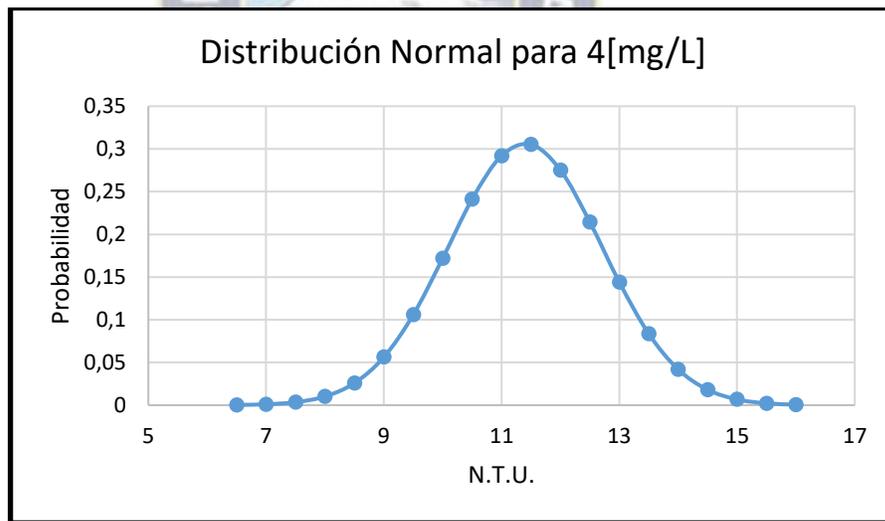


FIGURA 17. Distribución normal de la concentración $1[mg SO_4^{2-}/L]$.

Como se puede ver en la gráfica la distribución de las frecuencias de sus resultados adopta una distribución normal o gaussiana.

Tabla 16. Datos experimentales promedio para 6 [mg SO₄²⁻/L]. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
6 mg/L	16,50	16,55 ± 0,38	0,136	2,290	ACEPTA	0,200	0,781	ACEPTA
	16,50		0,136					
	16,50		0,136					
	17,00		1,220					
	16,50		0,136					
	16,50		0,136					
	17,00		1,220					
	17,00		1,220					
	16,00		1,491					
	16,00		1,491					

Tabla 17. Datos experimentales promedio para 8 [mg SO₄²⁻/L]. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
8 mg/L	22,00	22,90 ± 0,56	0,837	2,290	ACEPTA	0,308	0,781	ACEPTA
	22,00		0,837					
	25,00		1,954					
	22,50		0,372					
	22,00		0,837					
	22,00		0,837					
	22,50		0,372					
	24,00		1,023					
	23,00		0,093					
	24,00		1,023					

Tabla 18. Datos experimentales promedio para 10 [mg SO₄²⁻/L]. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
10 mg/L	26,50	28,70 ± 0,72	1,790	2,290	ACEPTA	0,257	0,781	ACEPTA
	30,00		1,058					
	30,50		1,464					
	28,00		0,569					
	30,00		1,058					
	29,00		0,244					
	27,50		0,976					
	28,50		0,163					
	28,50		0,163					
	28,50		0,163					

Donde el resumen de sus frecuencias es (histograma):

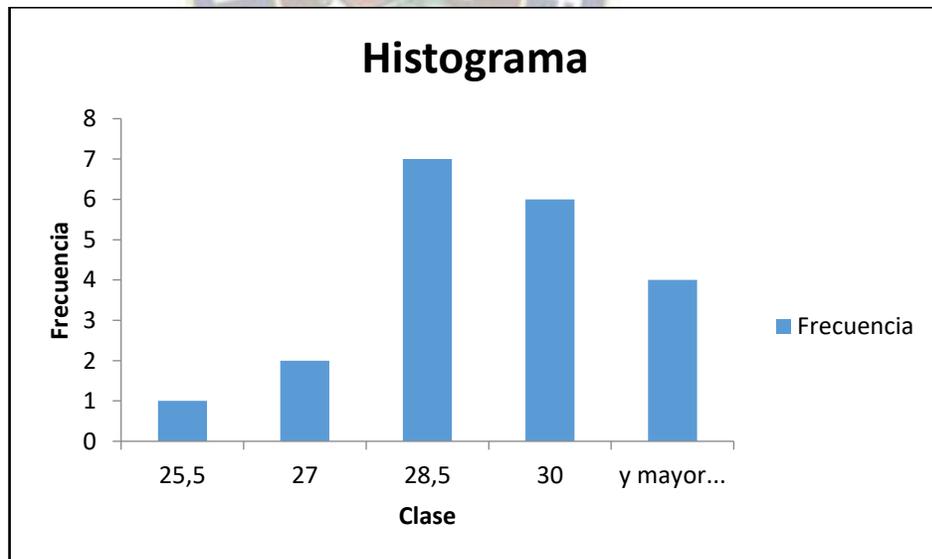


FIGURA 18. Histograma de la concentración 10 [mg SO₄²⁻/L].

Distribución normal:

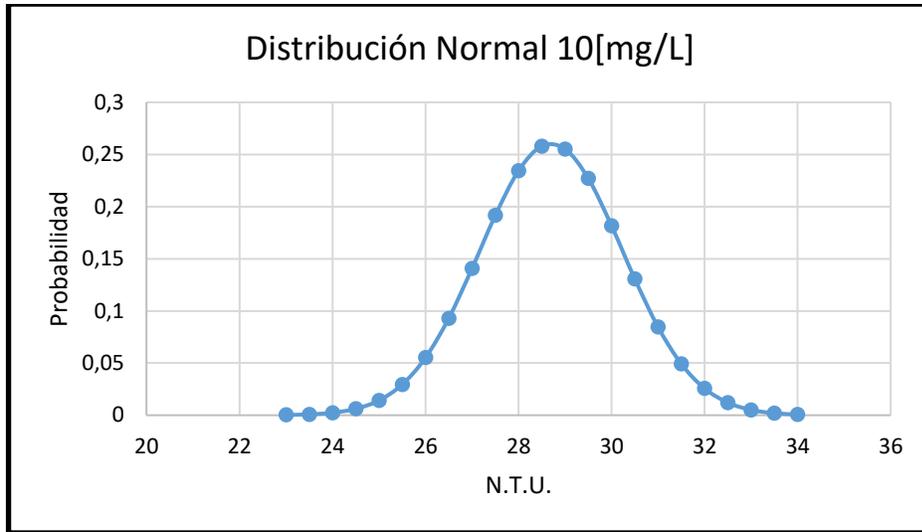


FIGURA 19. Distribución normal de la concentración $10[mg SO_4^{2-}/L]$.

Como se puede ver en la gráfica la distribución de las frecuencias de sus resultados adopta una distribución normal o gaussiana.

RANGO ALTO

Tabla 19. Datos experimentales promedio para $10 [mg SO_4^{2-}/L]$. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
10 mg/L	27,04	$27,77 \pm 0,33$	1,353	2,290	ACEPTA	0,125	0,781	ACEPTA
	28,54		1,397					
	27,07		1,298					
	28,13		0,645					
	28,13		0,645					
	28,08		0,554					
	27,58		0,363					
	28,07		0,535					
	27,07		1,298					
	28,07		0,535					

Donde el resumen de sus frecuencias es (histograma):

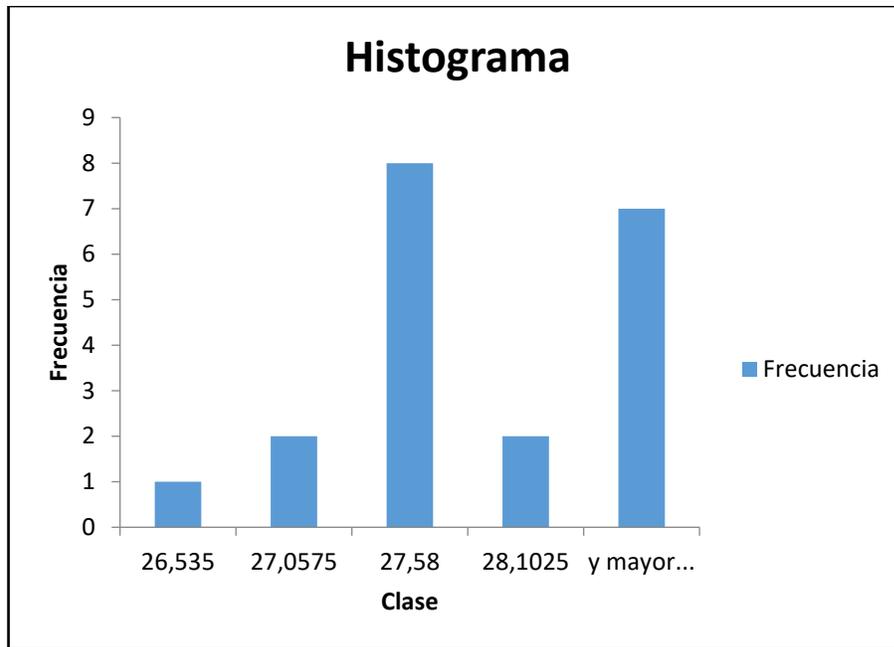


FIGURA 20. Histograma de la concentración $10[mg SO_4^{2-}/L]$.

Distribución normal:

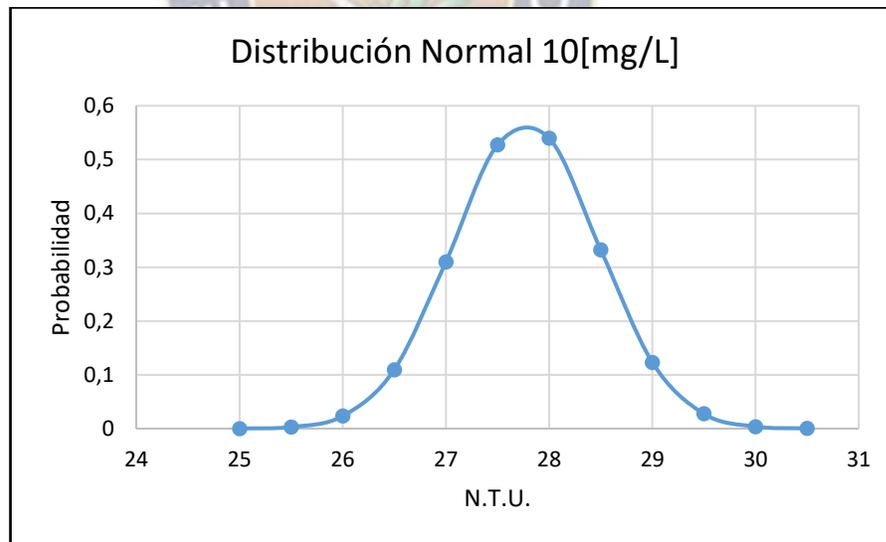


FIGURA 21. Distribución normal de la concentración $10[mg SO_4^{2-}/L]$.

Como se puede ver en la gráfica la distribución de las frecuencias de sus resultados adopta una distribución normal o gaussiana.

Tabla 20. Datos experimentales promedio para 15 [mg SO₄²⁻/L]. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
15 mg/L	43,04	41,52 ± 0,63	1,166	2,290	ACEPTA	0,111	0,781	ACEPTA
	42,04		0,395					
	41,07		0,353					
	40,13		1,078					
	43,13		1,235					
	42,58		0,811					
	41,08		0,346					
	39,07		1,896					
	42,07		0,418					
	41,07		0,353					

Tabla 21. Datos experimentales promedio para 20 [mg SO₄²⁻/L]. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
20 mg/L	56,54	55,62 ± 0,53	0,849	2,290	ACEPTA	0,143	0,781	ACEPTA
	57,04		1,314					
	54,07		1,450					
	56,13		0,467					
	53,63		1,859					
	55,08		0,510					
	56,08		0,421					
	55,57		0,054					
	56,07		0,411					
	56,07		0,411					

Tabla 22. Datos experimentales promedio para 25 [mg SO₄²⁻/L]. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
25 mg/L	69,04	69,47 ± 0,80	0,259	2,290	ACEPTA	0,126	0,781	ACEPTA
	71,04		0,924					
	67,07		1,425					
	69,13		0,206					
	69,13		0,206					
	67,08		1,419					
	70,58		0,652					
	69,07		0,241					
	72,57		1,829					
	70,07		0,350					

Donde el resumen de sus frecuencias es (histograma):

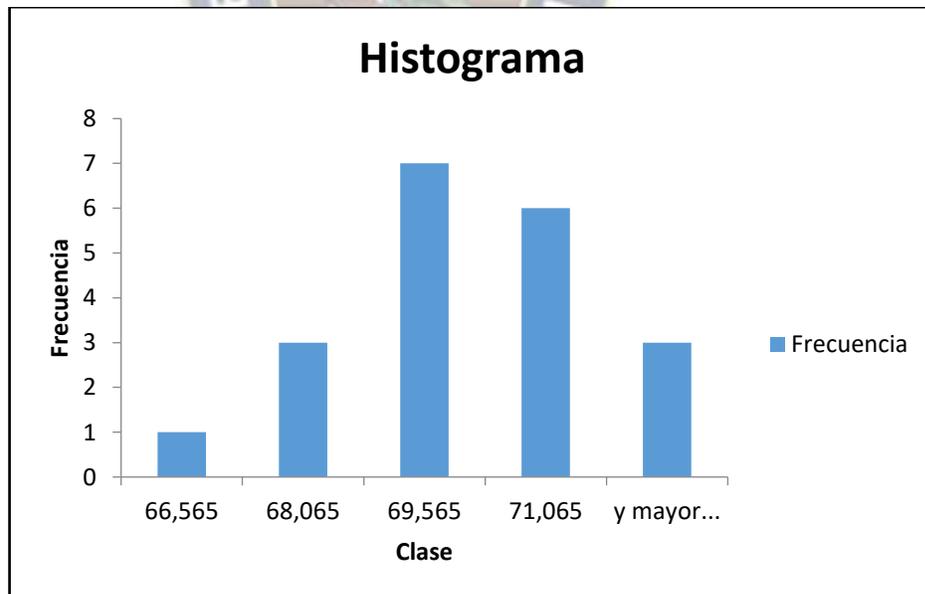


FIGURA 22. Histograma de la concentración 25 [mg SO₄²⁻/L].

Distribución normal:

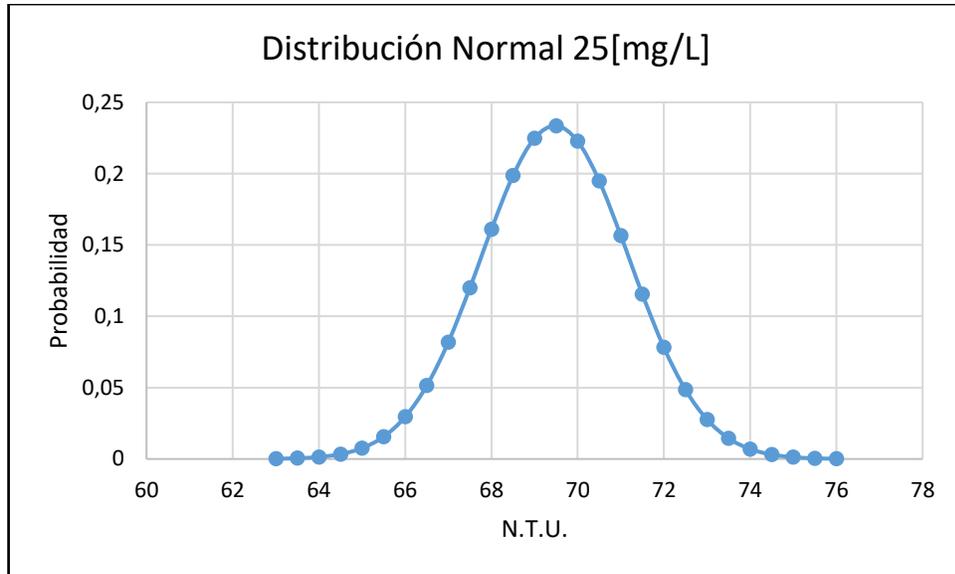


FIGURA 23. Histograma de la concentración 25 [mg SO₄²⁻/L].

Como se puede ver en la gráfica la distribución de las frecuencias de sus resultados adopta una distribución normal o gaussiana.

Tabla 23. Datos experimentales promedio para 30 [mg SO₄²⁻/L]. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
30 mg/L	81,04	82,97 ± 0,47	2,101	2,290	ACEPTA	0,125	0,781	ACEPTA
	82,54		0,475					
	82,07		0,985					
	83,63		0,707					
	83,13		0,165					
	84,08		1,195					
	83,08		0,111					
	83,07		0,100					
	83,07		0,100					
	84,07		1,184					

Tabla 24. Datos experimentales promedio para 35 [mg SO₄²⁻/L]. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
35 mg/L	96,04	96,82 ± 0,60	0,646	2,290	ACEPTA	0,112	0,781	ACEPTA
	99,04		1,814					
	95,07		1,442					
	96,13		0,572					
	96,13		0,572					
	96,58		0,203					
	98,08		1,027					
	96,07		0,622					
	97,07		0,198					
	98,07		1,018					

Tabla 25. Datos experimentales promedio para 40 [mg SO₄²⁻/L]. Cálculo del estadístico (G) y el estadístico (C).

Conc.	Datos experimen. promedio N.T.U.	Promedio N.T.U.	Evaluación de Resultados					
			G (Grubbs)	G tablas 95%	G(tab)>G(cal)	C Cochran's	C tablas 95%	C(tab)>C(cal)
40 mg/L	104,04	108,17 ± 0,97	2,023	2,290	ACEPTA	0,286	0,781	ACEPTA
	106,04		1,045					
	107,07		0,542					
	109,63		0,710					
	109,63		0,710					
	109,08		0,441					
	109,08		0,441					
	107,07		0,542					
	109,57		0,681					
	110,57		1,169					

Donde el resumen de sus frecuencias es (histograma):

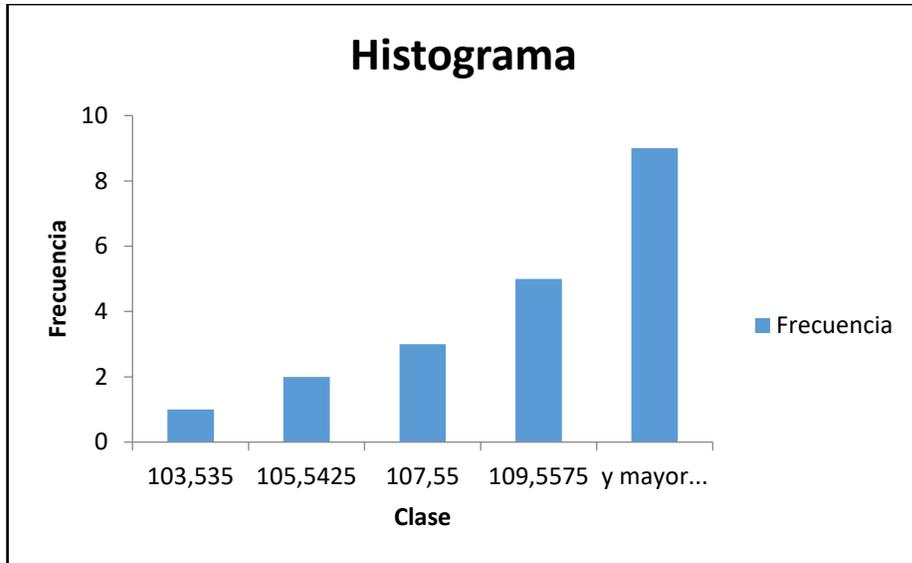


FIGURA 24. Histograma de la concentración $40[mg SO_4^{2-} /L]$.

Distribución normal:

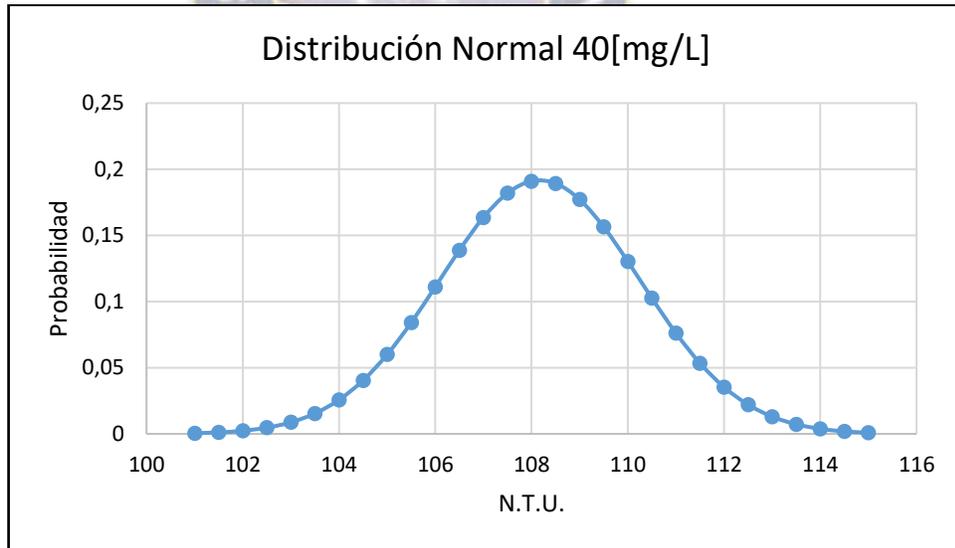


FIGURA 25. Distribución normal de la concentración $40[mg SO_4^{2-} /L]$.

Como se puede ver en la gráfica la distribución de las frecuencias de sus resultados adopta una distribución normal o gaussiana.

En base a la evaluación estadística realizada a los resultados de las tablas 13 a la 25, la evaluación del test de Grubbs (**G**) se aceptó para todos los valores experimentales, por lo tanto, no se cuentan con resultados aberrantes o sospechosos, y los resultados pertenecen a la misma población estadística. En cuanto al test de Cochran (**C**) para los resultados se aceptan, por lo tanto, la precisión de las medias es independiente del valor de la concentración, esto quiere decir que se tiene una varianza uniforme lo que indica que se tiene una tendencia homocedástica para ambos rangos de trabajo.

4.3.EVALUACIÓN DE LA LINEALIDAD

Para la evaluación de la linealidad se prepararon soluciones de seis niveles de concentración en mg/L para el rango bajo (1 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10) y siete niveles de concentración (10 - 15 - 20 - 25 - 30 - 35 - 40) en mg/L para el rango alto.

RANGO BAJO

Tabla 26. Datos experimentales para la determinación de la linealidad en el rango bajo.

Nro.	Estándar mg SO ₄ ²⁻ /L	Duplicado N.T.U.	Promedios de N.T.U.
1	1	2,00	2,00 ± 0,10
		2,00	
2	2	4,00	5,00 ± 0,10
		6,00	
3	4	11,00	10,50 ± 0,10
		10,00	
4	6	16,00	17,00 ± 0,10
		18,00	
5	8	23,00	22,50 ± 0,10
		22,00	
6	10	29,00	28,00 ± 0,10
		27,00	
r		0,9997	
Pendiente		2,9068	
Intersección al eje		-0,8521	

Obteniendo la siguiente gráfica:

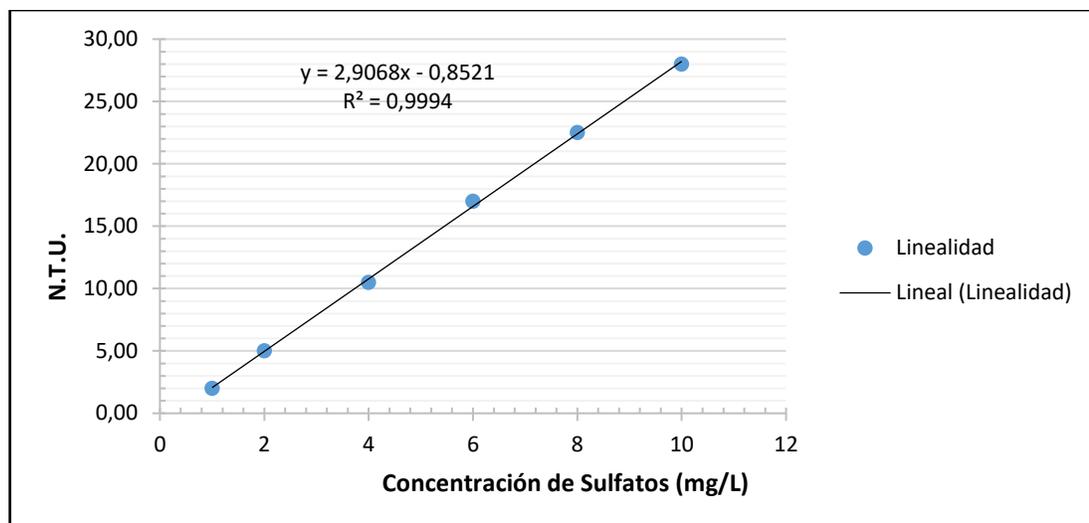


FIGURA 26. Linealidad del sistema en el rango bajo.

A partir del análisis de mínimos cuadrados (ANEXO 5), se tiene los siguientes resultados mostrados en la tabla 27.

Tabla 27. Resultados del análisis de mínimos cuadrados para el rango bajo.

Σ	S_{xx}	608,33
	S_{yy}	5044,98
	S_{xy}	1741,67
	\bar{X}	5,17
	\bar{Y}	14,68
	$(X_i)^2$	2210,00

Además, se hizo una prueba de ANOVA a un nivel de confianza del 95 %, donde los resultados se muestran en la tabla 28.

Tabla 28. Resultados de la prueba ANOVA para el rango bajo.

Error Típico	0,2764	
	Pendiente	0,03543
	Intercepto	0,2150

De donde se tiene los intervalos de confianza tanto para la pendiente como para el intercepto:

$$2,8085 < \mathbf{b} < 3,0052$$

$$-1,4491 < \mathbf{a} < -0,2550$$

Se realiza la prueba “t” para ver si existe correlación entre los valores de referencia y la respuesta del método con el uso de la ecuación 12:

Tabla 29. Resultados de prueba “t” para la evaluación de la linealidad

t_(cal.)	82,041
t_(tab.)	2,001

Ya que $T_{(cal.)} > T_{(tab.)}$ entonces existe correlación entre los valores de referencia y la respuesta del método, por lo tanto, el intervalo estudiado es lineal.

RANGO ALTO

Tabla 30. Datos experimentales para la determinación de la linealidad en el rango alto.

Nro.	Estándar mg SO ₄ ²⁻ /L	Duplicado N.T.U.	Promedios de N.T.U.
1	10	27,57	28,07 ± 0,22
		28,57	
2	15	41,57	41,07 ± 0,22
		40,57	
3	20	55,57	56,07 ± 0,22
		56,57	
4	25	70,57	70,07 ± 0,22
		69,57	
5	30	84,57	84,07 ± 0,22
		83,57	
6	35	97,57	98,07 ± 0,22
		98,57	
7	40	109,57	110,57 ± 0,22
		111,57	
r		0,9997	
Pendiente		2,7821	
Intersección al eje		0,1543	

Obteniendo la siguiente gráfica:

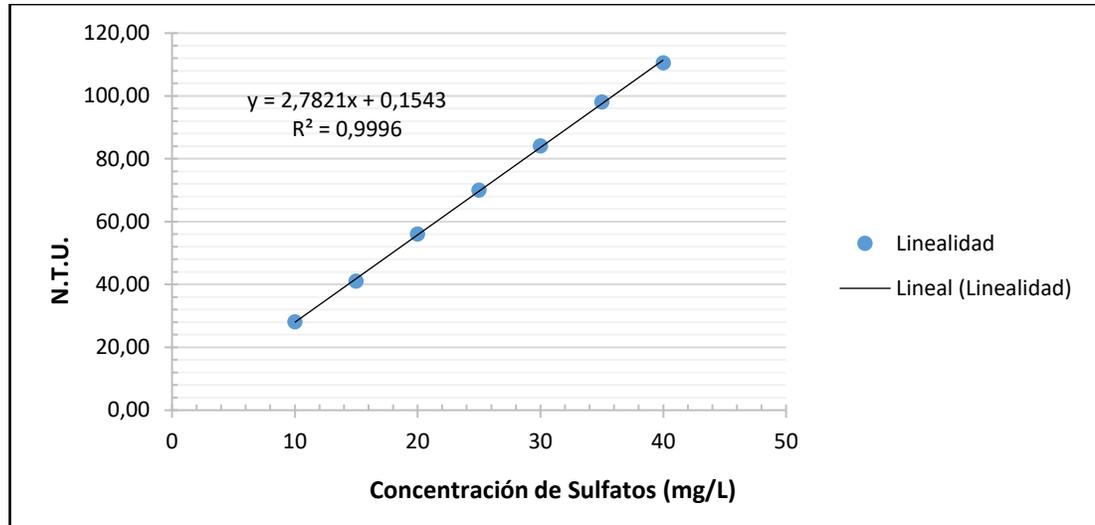


FIGURA 27. Linealidad del sistema en el rango alto.

A partir del análisis de mínimos cuadrados (ANEXO 5), se tiene los siguientes resultados de suma de cuadrados y el promedio de cuadrados, que se muestran en la tabla 31.

Tabla 31. Resultados del análisis de mínimos cuadrados para el rango alto.

Σ	S_{xx}	7000,00
	S_{yy}	51488,91
	S_{xy}	18957,46
	\bar{X}	25,00
	\bar{Y}	68,91
	$(X_i)^2$	50750,00

Además, se hizo una prueba de ANOVA a un nivel de confianza del 95 %, donde los resultados se muestran en la tabla 32.

Tabla 32. Resultados de la prueba ANOVA para el rango alto.

Error Típico	0,6533	
	Pendiente	0,02469
	Intercepto	0,6649

De donde se tiene los intervalos de confianza tanto para la pendiente como para el intercepto:

$$2,7187 < \mathbf{b} < 2,8456$$

$$-1,5548 < \mathbf{a} < 1,8633$$

Se realiza la prueba “t” para ver si existe correlación entre los valores de referencia y la respuesta del método, con el uso de la ecuación 12:

Tabla 33. Resultados de prueba “t” para la evaluación de la linealidad

$t_{(cal.)}$	112,674
$t_{(tab.)}$	1,996

Ya que el $T_{(cal.)} > T_{(tab.)}$ entonces existe correlación entre los valores de referencia y la respuesta del método, por lo tanto, el intervalo estudiado es lineal.

4.3.1. Gráfico de la incertidumbre para la linealidad del método

En la determinación de la incertidumbre o intervalo de confianza se hizo uso de la ecuación 13, para el rango bajo y rango alto se han obtenido las siguientes figuras:

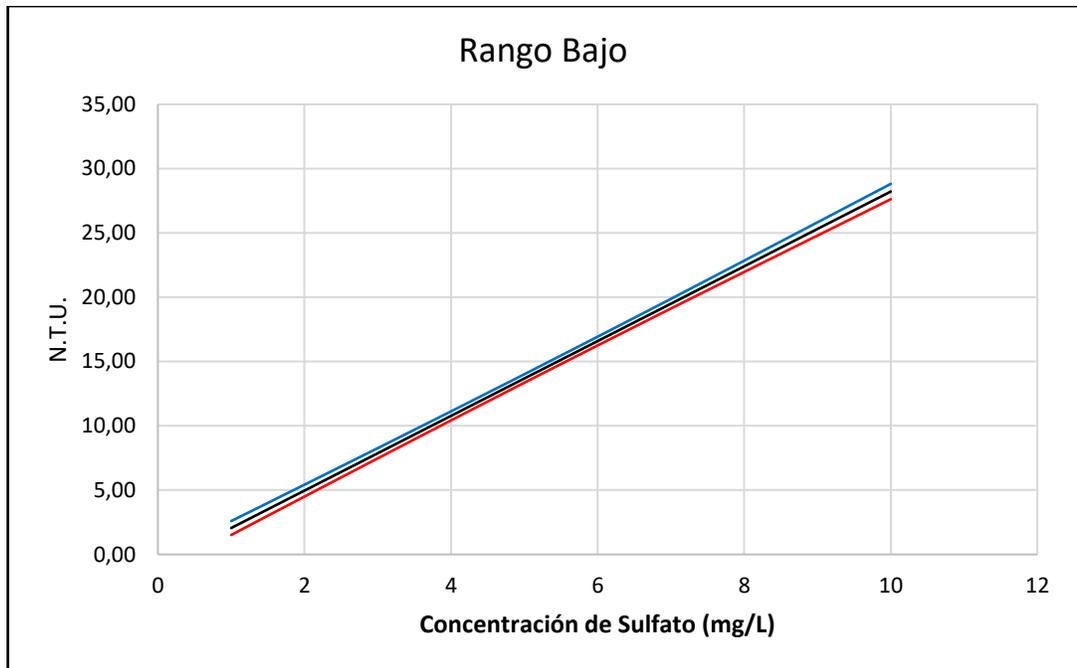


Figura 28. Gráfico de la incertidumbre de la linealidad para el rango bajo.

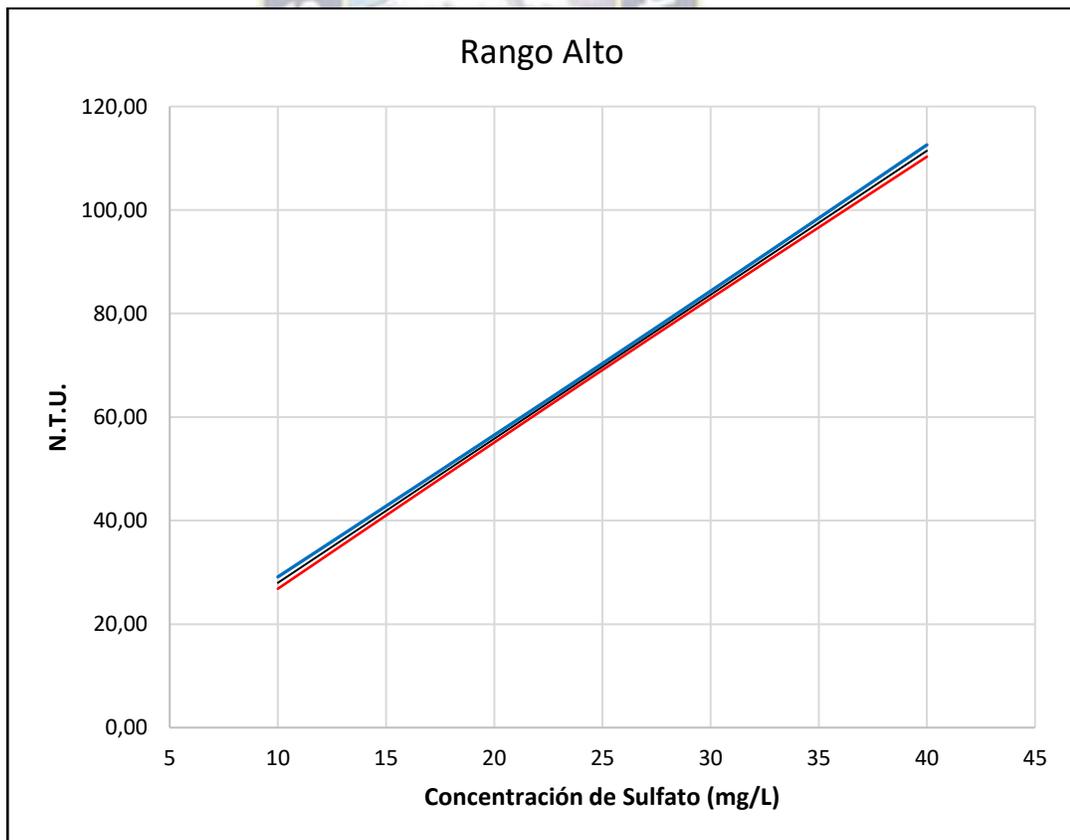


Figura 29. Gráfica de la incertidumbre de la linealidad para el rango alto.

Puede observarse que el intervalo de confianza en N.T.U. tanto para el Rango Bajo como para el Rango Alto de linealidad es aproximadamente constante a lo largo de la curva patrón, lo que significa que la precisión del método puede determinarse con concentraciones de sulfato prácticamente con cualquier concentración dentro del rango de linealidad. Los límites de determinación y cuantificación también pueden ser determinados a partir de la desviación estándar de la constante “a” ordenada al origen.

4.4.EVALUACIÓN DE LA SELECTIVIDAD

La selectividad se evaluará por la comparación de inclinaciones de las curvas de adición patrón para ambos rangos de trabajo, donde a partir de esta comparación se analizará si existe o no un efecto de la matriz en la determinación de iones sulfatos.

La muestra tomada en el distrito de Cotahuma se ha caracterizado por su uso en la evaluación de la “selectividad”.

Valores in-situ, tomados con la ayuda del multiparámetro HQ40d:

Tabla 34. Parámetros fisicoquímicos de la muestra de Cotahuma.

Parámetro	
pH	8,97
Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$	360
O.D. mg/L	6,37

Valores determinados en el laboratorio:

Tabla 35. Caracterización de la muestra de Cotahuma.

ANALITO	[mg/L]
Arsénico	< L.D.
Manganeso (II)	< L.D.
Hierro (II)	< L.D.
Cromo (total)	< L.D.
Sodio (I)	28,15
Potasio (I)	5,07
Calcio (II)	23,10
Magnesio (II)	10,24
Fosfatos	2,59
Cloruros	26,52
Nitratos	26,60

Análisis Micro-Biológico:

Tabla 36. Resultados del análisis micro-biológico.

Análisis	NMP/100mL
Coliformes totales	1,6
Coliformes fecales	7,5
E. Coli	7,5

Análisis de demanda química de oxígeno:

Tabla 37. Resultados para D.Q.O.

	mg/L
D.Q.O.	

RANGO BAJO

Se muestran los resultados para el análisis del efecto de la matriz en el rango bajo, donde se ha trabajado con un volumen constante de 1,0 mL de la muestra de Cotahuma:

Tabla 38. Resultados para la evaluación de la selectividad en el rango bajo.

Concentración mg SO ₄ ²⁻ /L	N.T.U.	
	Agua + Patrón	Matriz + Patrón
1,00	2,00 ± 0,10	5,00 ± 0,10
2,00	5,00 ± 0,10	8,00 ± 0,10
4,00	10,50 ± 0,10	12,50 ± 0,10
6,00	17,00 ± 0,10	19,50 ± 0,10
8,00	22,50 ± 0,10	25,50 ± 0,10
10,00	28,00 ± 0,10	30,50 ± 0,10

Se tiene la siguiente gráfica, con los datos combinados de agua + patrón y de la matriz + patrón:

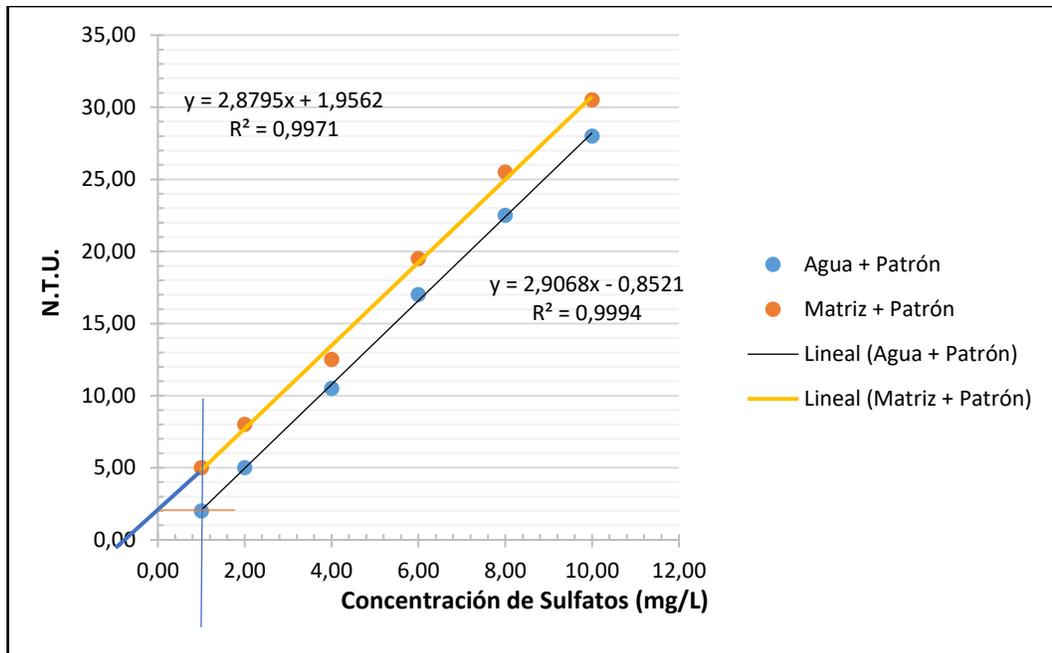


FIGURA 30. Resultados combinados del patrón+agua y patrón+matriz del rango bajo.

De la figura 30, por extrapolación con la curva de calibración se determina la concentración de la muestra de Cotahuma:

$$x = 0,6729$$

Multiplicando por el factor de dilución:

$$|\text{SO}_4^{2-}| = 36,79 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$$

La grafica para los resultados de la muestra “sin matriz” es la siguiente:

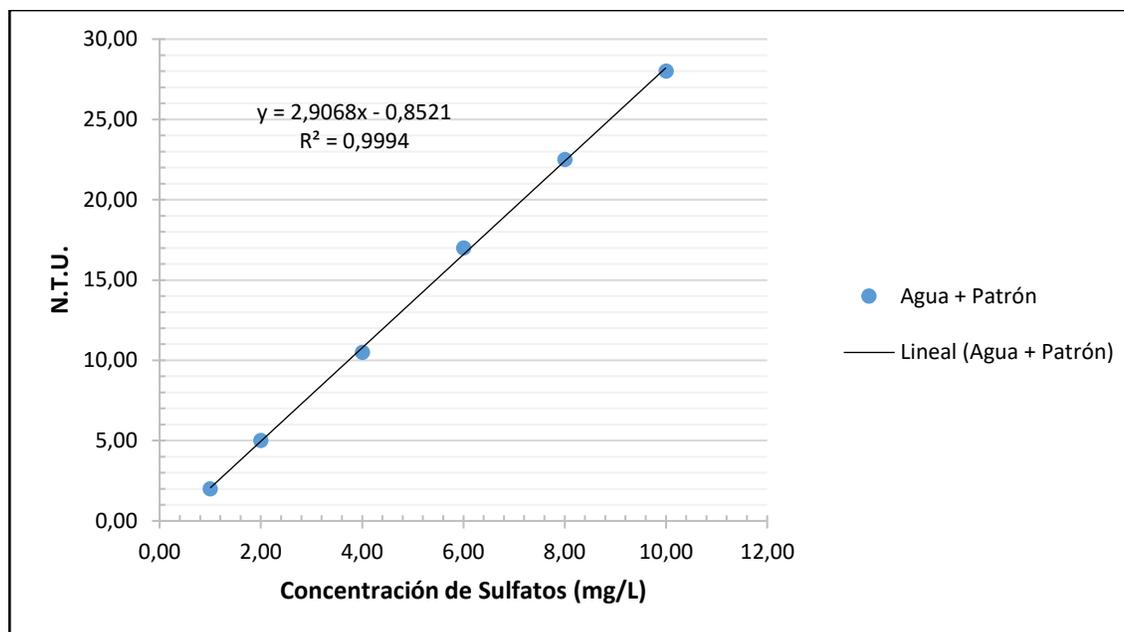


FIGURA 31. Curva de calibración agua+patrón del rango bajo.

Se hizo una prueba ANOVA a un nivel de confianza del 95 %, donde los resultados se muestran en la tabla 39.

Tabla 39. Resultados de la prueba ANOVA para los datos sin matriz en el rango bajo.

r	0,9997	
Pendiente	2,9068	
Intersec. Al eje	-0,8521	
Error Típico	0,2764	
	Pendiente	0,03543
	Intercepto	0,2150

De donde se tiene los intervalos de confianza tanto para la pendiente como para el intercepto:

$$2,8085 < \mathbf{b} < 3,0052$$

$$-1,4491 < \mathbf{a} < -0,2550$$

La grafica para los resultados de la muestra “con matriz” es la siguiente:

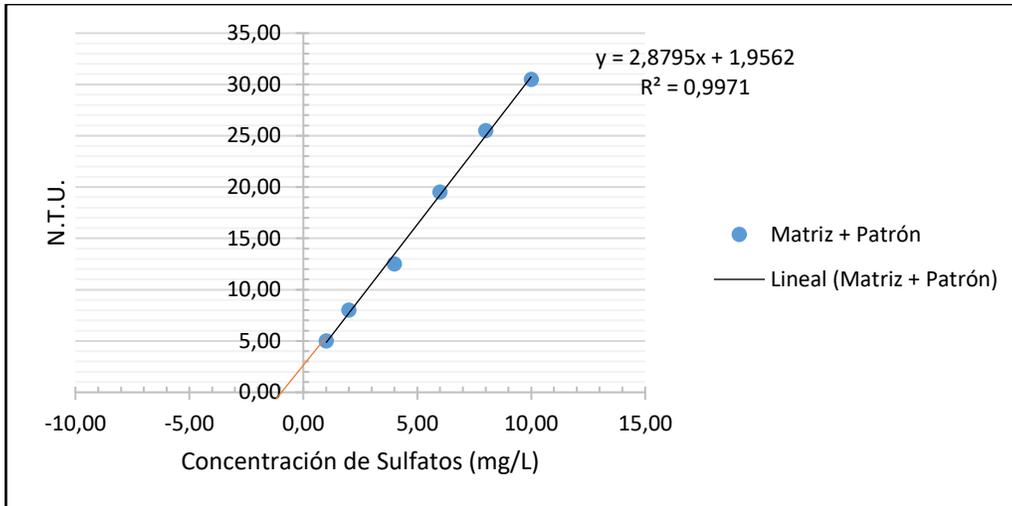


FIGURA 32. Curva de calibración matriciz+patrón del rango bajo.

De la figura 32, por extrapolación se determina la concentración de la muestra de Cotahuma cuando $y = 0$:

$$x = 0,6793$$

Multiplicando por el factor de dilución:

$$|\text{SO}_4^{2-}| = 36,81 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$$

Se hizo una prueba ANOVA a un nivel de confianza del 95 %, donde los resultados se muestran en la tabla 40.

Tabla 40. Resultados de la prueba ANOVA para los datos con matriz en el rango bajo.

R	0,9986	
Pendiente	2,8795	
Intersec. Al eje	1,9562	
Error Típico	0,6019	
	Pendiente	0,07718
	Intercepto	0,4684

De donde se tiene los intervalos de confianza tanto para la pendiente como para el intercepto:

$$2,6652 < \mathbf{b} < 3,937$$

$$0,6597 < \mathbf{a} < 3,2566$$

A partir del análisis de mínimos cuadrados mostrados en el anexo 6 y las ecuaciones 3, 20-22, se tiene los siguientes resultados:

Tabla 41. Resumen de resultados para la prueba t-student de comparación de pendientes en el rango bajo.

	Sin Matriz	Con Matriz
\bar{X}	5,17	5,17
S_{XX}	121,6667	121,6667
S_{yy}	7,6110	4,8986
$RSD_{(1;2)}$	0,8724	0,6999
ESD	2,8028	

Finalmente, se realiza la prueba de hipótesis para evaluar la igualdad de las pendientes, con el uso de la ecuación 23:

Tabla 42. Prueba t-student para evaluar la igualdad de las pendientes en el rango bajo.

$T_{(cal.)}$	0,08
$T_{(tab.)}$	2,09

Ya que el $T_{(tab.)} > T_{(cal.)}$ las pendientes son iguales, no existe influencia de la matriz y por lo tanto el método es selectivo.

Según los intervalos de confianza determinados a partir de ANOVA se evalúa si las pendientes son iguales:

Tabla 43. Comparación de las pendientes dentro de sus intervalos de confianza para el rango bajo.

Agua + Patrón	Patrón + Matriz
$b = 2,9068$	$b = 2,8795$
$2,8085 < \mathbf{b} < 3,0052$	$2,6652 < \mathbf{b} < 3,937$

Las pendientes son iguales solo si la pendiente del análisis agua+patrón está dentro del intervalo de confianza del análisis de patrón+matriz y viceversa para la pendiente del análisis de patrón+matriz.

Como se puede ver ambas pendientes están dentro del intervalo de confianza de cada análisis, por lo tanto, las pendientes son iguales y de esta manera no existe influencia de la matriz y en conclusión el método es selectivo.

Tabla 44. Muestra la concentración de sulfatos determinada por extrapolación para el rango bajo.

Concentración determinada por extrapolación		
mg SO ₄ ²⁻ /L		
Rango Bajo	Extrapolación	36,79 ± 0,39
	(selectividad)	36,81 ± 0,39

Donde se puede ver que se ha trabajado de manera exacta y precisa debido a que ambas concentraciones están dentro del intervalo de confianza.

RANGO ALTO

Se muestran los resultados para el análisis del efecto de la matriz en el rango alto, donde se ha trabajado con un volumen constante de 5,0 mL de la muestra de Cotahuma:

Tabla 45. Resultados para la evaluación de la selectividad en el rango alto.

Concentración	N.T.U.	
	Agua + Patrón	Matriz + Patrón
10,00	28,07 ± 0,22	38,73 ± 0,22
15,00	41,07 ± 0,22	51,23 ± 0,22
20,00	56,07 ± 0,22	67,23 ± 0,22
25,00	70,07 ± 0,22	80,23 ± 0,22
30,00	84,07 ± 0,22	94,23 ± 0,22
35,00	98,07 ± 0,22	109,23 ± 0,22
40,00	110,57 ± 0,22	122,23 ± 0,22

Se tiene la siguiente gráfica:

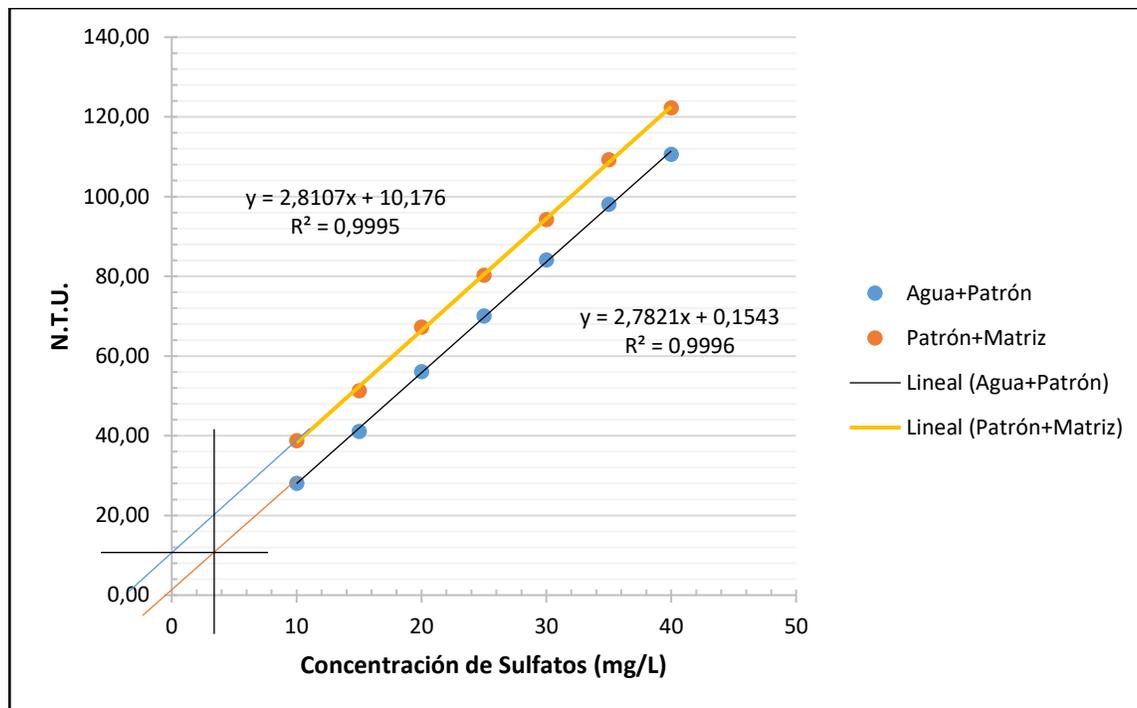


FIGURA 33. Resultados combinados del agua+patrón y patrón+matriz del rango alto.

De la figura 33, por extrapolación con la curva de calibración se determina la concentración de la muestra de Cotahuma:

$$x = 3,602$$

Multiplicando por el factor de dilución:

$$|\text{SO}_4^{2-}| = 36,02 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$$

La gráfica para los resultados de la muestra “sin matriz” es la siguiente:

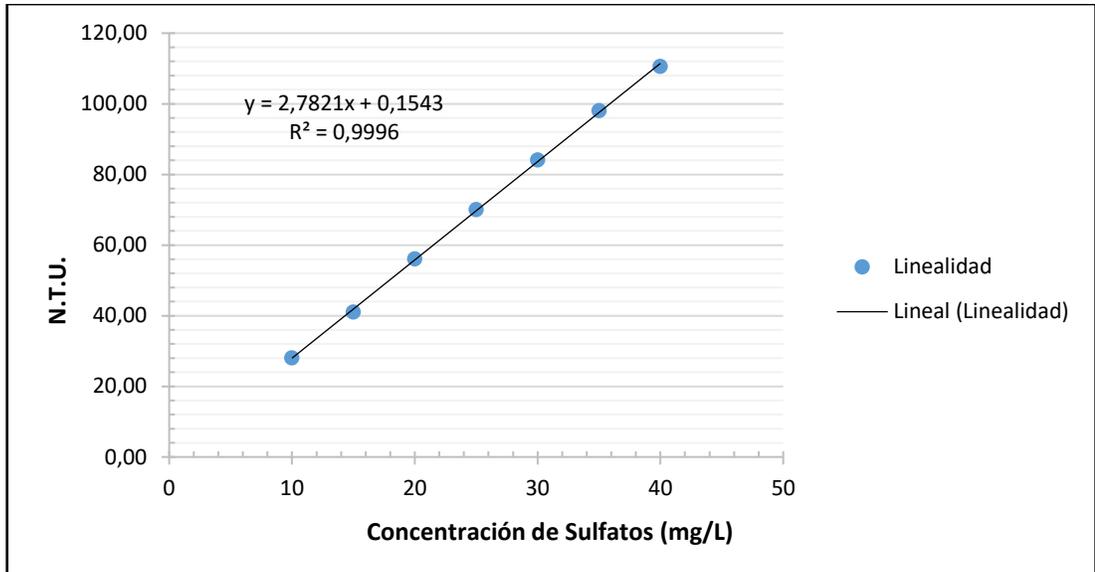


FIGURA 34. Curva de calibración agua+patrón del rango alto.

Se hizo una prueba ANOVA a un nivel de confianza del 95 %, donde los resultados se muestran en la tabla 46.

Tabla 46. Resultados de la prueba ANOVA para los datos sin matriz en el rango alto.

R	0,9998	
Pendiente	2,7821	
Intersec. Al eje	0,1543	
Error Típico	0,6533	
	Pendiente	0,02469
	Intercepto	0,6649

De donde se tiene los intervalos de confianza tanto para la pendiente como para el intercepto:

$$2,7187 < \mathbf{b} < 2,8456$$

$$-1,5548 < \mathbf{a} < 1,8633$$

La grafica para los resultados de la muestra “**con matriz**” es la siguiente:

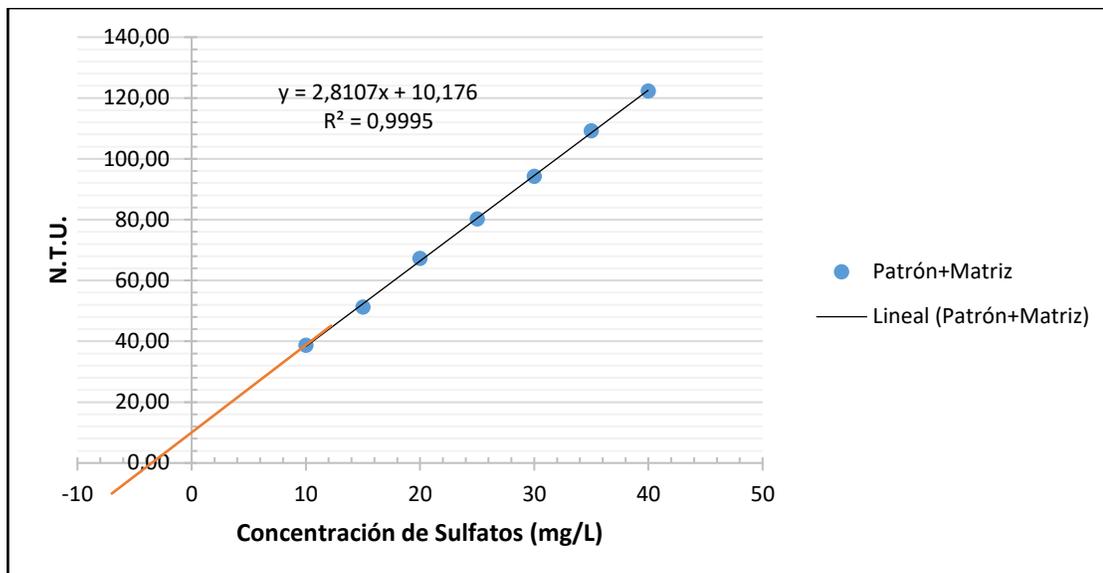


FIGURA 35. Curva de calibración patrón+matriz del rango alto

De la figura 35, por extrapolación se determina la concentración de la muestra de Cotahuma cuando $y = 0$:

$$x = 3,620$$

multiplicando por el factor de dilución:

$$|\text{SO}_4^{2-}| = 36,20 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$$

Se hizo una prueba ANOVA a un nivel de confianza del 95 %, donde los resultados se muestran en la tabla 47.

Tabla 47. Resultados de la prueba ANOVA para los datos con matriz en el rango alto.

r	0,9997	
Pendiente	2,8107	
Intersec. Al eje	10,1764	
Error Típico	0,7547	
	Pendiente	0,7681
	Intercepto	0,02853

De donde se tiene los intervalos de confianza tanto para la pendiente como para el intercepto:

$$2,7374 < \mathbf{b} < 2,8840$$

$$8,2019 < \mathbf{a} < 12,1509$$

A partir del análisis de mínimos cuadrados mostrados en el anexo 6 y las ecuaciones 3, 20-22, se tiene los siguientes resultados:

Tabla 48. Resumen de resultados para prueba t-student de comparación de pendientes en el rango alto.

	Sin Matriz	Con Matriz
\bar{X}	25,0	25,0
S_{XX}	1400,0000	1400,0000
S_{yy}	11,9170	8,6968
$RSD_{(1;2)}$	0,9965	0,8513
ESD	3,5042	

Finalmente, se realiza la prueba de hipótesis para evaluar la igualdad de las pendientes, con el uso de la ecuación 23:

Tabla 49. Prueba t-student para evaluar la igualdad de las pendientes en el rango alto.

$T_{(cal.)}$	0,22
$T_{(tab.)}$	2,06

Ya que el $T_{(tab.)} > T_{(cal.)}$ las pendientes son iguales, no existe influencia de la matriz y por lo tanto el método es selectivo.

Según los intervalos de confianza determinados a partir de ANOVA se evalúa si las pendientes son iguales:

Tabla 50. Comparación de las pendientes dentro de sus intervalos de confianza para el rango alto.

Agua + Patrón	Patrón + Matriz
$b = 2,7821$	$b = 2,8107$
$2,7187 < \mathbf{b} < 2,8456$	$2,7374 < \mathbf{b} < 2,8840$

Las pendientes son iguales solo si la pendiente del análisis agua+patrón está dentro del intervalo de confianza del análisis de patrón+matriz y viceversa para la pendiente del análisis de patrón+matriz.

Como se puede ver ambas pendientes están dentro del intervalo de confianza de cada análisis, por lo tanto, las pendientes son iguales y de esta manera no existe influencia de la matriz y en conclusión el método es selectivo.

Tabla 51. Muestra la concentración de sulfatos determinada por extrapolación para el rango alto.

Concentración determinada por extrapolación		
mg SO ₄ ²⁻ /L		
Rango Alto	Extrapolación (selectividad)	36,02 ± 0,27
		36,20 ± 0,26

Donde se puede ver que se ha trabajado de manera exacta y precisa debido a que ambas concentraciones están dentro del intervalo de confianza.

4.5.EVALUACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

A partir de los resultados del apartado de “Linealidad” de la recta de calibración se tomarán los valores de la pendiente (b) y de la desviación estándar del intercepto (error típico del intercepto) para calcular los límites de cuantificación y de detección para ambos rangos de trabajo (bajo y alto).

RANGO BAJO

Según la curva de calibración:

Tabla 52. Resumen de los resultados de la linealidad del rango bajo.

Nro.	Estándar mg SO ₄ ²⁻ /L	Duplicado N.T.U.	Promedios de N.T.U.
1	1	2,00	2,00 ± 0,10
		2,00	
2	2	4,00	5,00 ± 0,10
		6,00	
3	4	11,00	10,50 ± 0,10

		10,00	
4	6	16,00	17,00 ± 0,10
		18,00	
5	8	23,00	22,50 ± 0,10
		22,00	
6	10	29,00	28,00 ± 0,10
		27,00	
R		0,9997	
Pendiente		2,9068	
Intersec. Al eje		-0,8521	

Obteniendo la siguiente gráfica:

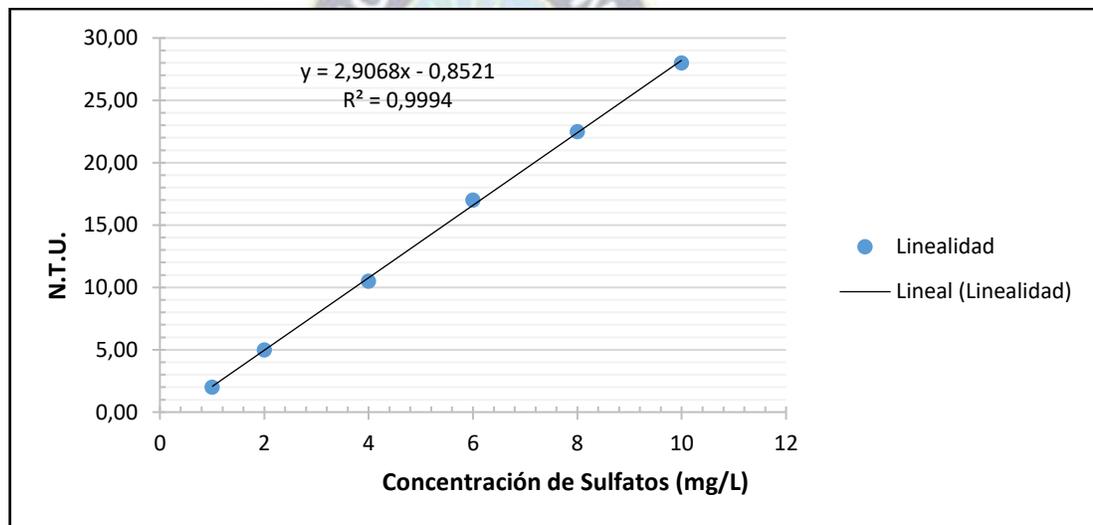


FIGURA 36. Linealidad del sistema rango bajo.

Se tiene la desviación estándar del intercepto (error típico) a partir de la ecuación 15:

$$S_a = 0,2150$$

Se determina el valor del límite de detección, a partir de la ecuación 16:

$$\text{L. D.} = 0,24 \quad \text{mg SO}_4^{2-} / \text{L}$$

Este valor de "L. D." indica la concentración mínima detectable para la determinación de iones sulfato en aguas naturales en el rango de trabajo (rango bajo).

Finalmente se determina el límite de cuantificación, a partir de la ecuación 19:

$$L. C. = 0,74 \text{ mg SO}_4^{2-} / L$$

Este valor de "L.C." indica el valor mínimo cuantificable para la determinación de iones sulfato en aguas naturales en el rango de trabajo (rango bajo).

RANGO ALTO

Según la curva de calibración:

Tabla 53. Resumen de los resultados de la linealidad del rango alto.

Nro.	Estándar mg SO ₄ ²⁻ /L	Duplicado N.T.U.	Promedios de N.T.U.
1	10	27,57	28,07 ± 0,22
		28,57	
2	15	41,57	41,07 ± 0,22
		40,57	
3	20	55,57	56,07 ± 0,22
		56,57	
4	25	70,57	70,07 ± 0,22
		69,57	
5	30	84,57	84,07 ± 0,22
		83,57	
6	35	97,57	98,07 ± 0,22
		98,57	
7	40	109,57	110,57 ± 0,22
		111,57	
R		0,9998	
Pendiente		2,7821	
Intersec. Al eje		0,1543	

Obteniendo la siguiente gráfica:

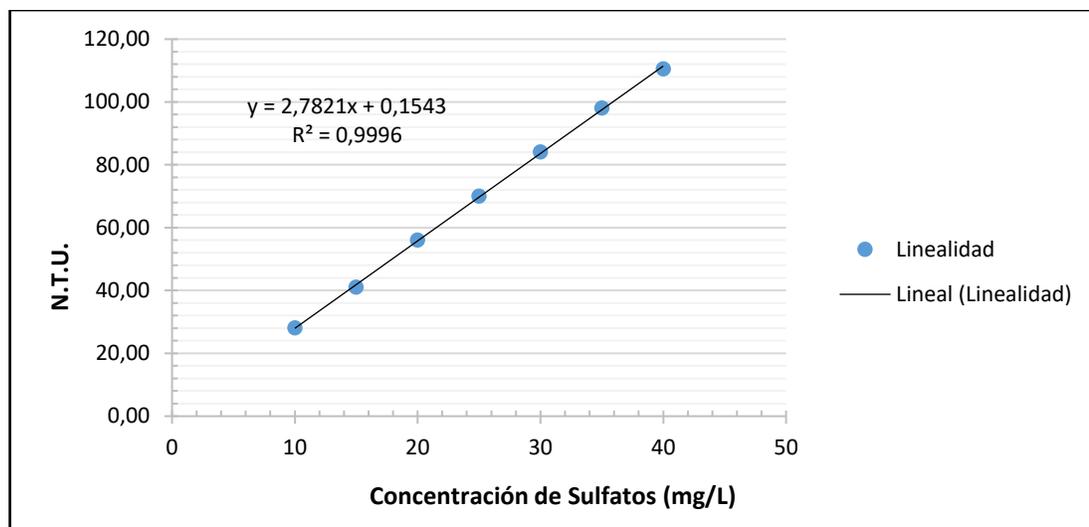


FIGURA 37. Linealidad del sistema rango alto.

Se tiene la desviación estándar del intercepto (error típico), a partir de la ecuación 15:

$$S_a = 0,07555$$

Se determina el valor del límite de detección, a partir de la ecuación 16:

$$\text{L. D.} = 0,79 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$$

Este valor de "L. D." indica la concentración mínima detectable para la determinación de iones sulfato en aguas naturales en el rango de trabajo (rango alto).

Finalmente se determina el límite de cuantificación a partir de la ecuación 19:

$$\text{L. C.} = 2,39 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$$

Este valor de "L. C." indica el valor mínimo cuantificable para la determinación de iones sulfato en aguas naturales en el rango de trabajo (rango alto).

4.6. EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN

En este apartado se evaluará el grado de concordancia entre los resultados obtenidos en mediciones repetidas para la determinación de iones sulfato en los dos rangos de trabajo (alto y bajo). Siendo que la precisión debe evaluarse con un material de referencia

certificado, se ha usado la muestra de agua embotellada Viscachani, debido a que esta muestra cuenta con un soporte técnico en cuanto a su composición:

PARÁMETRO	VALOR (mg/L)	PARÁMETRO	VALOR (mg/L)	PARÁMETRO	VALOR (mg/L)
Antimonio	< 0.002	Fluoruro	2.18	Sodio	530
Arsénico	< 0.002	Manganeso	< 0.009	Potasio	32
Bario	< 0.05	Mercurio	< 0.001	Calcio	33
Borato	3.65	Níquel	< 0.01	Hierro	< 0.02
Cádmico	< 0.002	Nitrato	11.9	Magnesio	14
Cromo	< 0.03	Nitrito	< 0.02	Cloruros	75
Cobre	< 0.05	Plomo	< 0.01	Sulfato	79
Cianuro	< 0.002	Selenio	< 0.002	Bicarbonatos	1270

FIGURA 38. Muestra la composición de la muestra de agua embotellada Viscachani.

Fnte. Empresa CASCADA.

4.6.1. REPETIBILIDAD RANGO BAJO

Tabla 54. Datos experimentales para la evaluación de la repetibilidad en el rango bajo.

RANGO BAJO		
Nro.	mg SO ₄ ²⁻ /L	
	Día 1	Día 2
1	66,57	64,85
2	66,57	70,01
3	70,01	70,01
4	70,01	66,57
5	70,01	70,01
6	66,57	66,57
7	70,01	66,57
8	63,13	70,01
9	66,57	68,29
10	64,85	63,13
Promedio	67,43 ± 0,64	67,61 ± 0,64
Desvest.	2,466	2,459
Varianza	6,082	6,049
C.V. %	3,657	3,638

RANGO ALTO

Tabla 55. Datos experimentales para la evaluación de la repetibilidad en el rango alto.

RANGO ALTO		
Nro.	mg SO ₄ ²⁻ /L	
	Día 1	Día 2

1	65,96	68,21
2	68,21	68,21
3	68,66	67,76
4	66,41	65,96
5	66,86	65,96
6	69,11	66,86
7	66,86	66,86
8	66,41	67,76
9	66,86	67,31
10	67,76	67,31
Promedio	67,31 ± 0,19	66,22 ± 0,19
Desvest.	1,0590	0,8148
Varianza	1,1215	0,6639
C.V. %	1,5733	1,212

Luego para evaluar la homogeneidad de las varianzas, con el uso de la ecuación 27, se muestra en la tabla 56.

Tabla 56. Resumen de resultados de la prueba “F” para la repetibilidad.

	Rango Bajo	Rango Alto
$F_{(cal.)}$	0,995	0.592
$F_{(tab.)}$	3.18	3.18

Como $F_{(tab.)} > F_{(cal.)}$ para ambos rangos de trabajo (alto y bajo), entonces no existe diferencia estadísticamente significativa entre las varianzas, por lo tanto, se tiene varianzas homogéneas.

Comparando varianzas se calcula $S_{ag.}$:

Tabla 57. Resumen de resultados para hallar la desviación agrupada para la repetibilidad.

	Rango Bajo	Rango Alto
$n_1 - 1$	9	9
Varianza (1)	6,0817	1,1215
$n_2 - 1$	9	9
Varianza (2)	6,0488	0,6639
$n_1 + n_2 - 2$	18	18

De donde se tiene la varianza agrupada calculada con la ecuación 28 para los dos rangos de trabajo:

Tabla 58. Resultados de los valores obtenidos para la desviación agrupada para la repetibilidad.

	Rango Bajo	Rango Alto
$S_{ag.}$	2,4628	0,9448

Se procede a realizar el test de t-student con un nivel de confianza de 95 %, a partir de la ecuación 29:

Tabla 59. Resultados de la prueba t-student para la comparación de medias en la repetibilidad.

	Rango Bajo	Rango Alto
$T_{(cal.)}$	0,1482	0,2018
$T_{(tab.)}$	2,120	2,120

Como $T_{(tab.)} > T_{(cal.)}$ para ambos rangos de trabajo (bajo y alto), entonces no existe diferencia estadísticamente significativa entre ambos valores medios.

4.6.2. PRECISIÓN INTERMEDIA RANGO BAJO

Tabla 60. Datos experimentales para la evaluación de la precisión intermedia en el rango bajo.

RANGO BAJO		
Nro.	mg SO ₄ ²⁻ /L	
	Analista 1	Analista 2
1	64,85	63,13
2	70,01	68,29
3	70,01	66,57
4	66,57	70,01
5	70,01	73,45
6	66,57	73,45
7	66,57	64,85
8	70,01	63,13
9	68,29	64,85
10	63,13	66,57
Promedio	67,61 ± 0,64	67,43 ± 0,64

Desvest.	2,459	3,825
Varianza	6,049	14,629
C.V. %	3,638	5,672

RANGO ALTO

Tabla 61. Datos experimentales para la evaluación de la precisión intermedia en el rango alto.

RANGO ALTO		
Nro.	mg SO₄²⁻/L	
	Analista 1	Analista 2
1	68,21	65,22
2	68,21	67,01
3	67,76	65,66
4	65,96	66,56
5	65,96	66,56
6	66,86	66,11
7	66,86	67,01
8	67,76	67,91
9	67,31	65,22
10	67,31	66,11
Promedio	66, 22 ± 0, 19	66, 34 ± 0, 19
Desvest.	0,8148	0,8538
Varianza	0,6639	0,7290
C.V. %	1,212	1,287

Luego para evaluar la homogeneidad de las varianzas, con el uso de la ecuación 27, se tiene los resultados mostrados en la tabla 62.

Tabla 62. Resumen de resultados obtenidos para la prueba “F” en la precisión intermedia.

	Rango Bajo	Rango Alto
$F_{(cal.)}$	2,42	0,548
$F_{(tab.)}$	3.18	3.18

Como $F_{(tab.)} > F_{(cal.)}$ para ambos rangos de trabajo (alto y bajo), entonces no existe diferencia estadísticamente significativa entre las varianzas, por lo tanto, se tiene varianzas homogéneas.

Comparando varianzas se calcula S_{ag} :

Tabla 63. Resumen de resultados para hallar la desviación agrupada de la precisión intermedia.

	Rango Bajo	Rango Alto
$n_1 - 1$	9	9
Varianza (1)	6,0488	0,6639
$n_2 - 1$	9	9
Varianza (2)	14,6289	0,7290
$n_1 + n_2 - 2$	18	18

De donde se tiene la varianza agrupada calculada con la ecuación 28 para los dos rangos de trabajo:

Tabla 64. Resultados de los valores obtenidos para la desviación agrupada en la precisión intermedia.

	Rango Bajo	Rango Alto
S_{pool}	3,2154	0,8345

Se procede a realizar el test de t-student con un nivel de confianza de 95 %, a partir de la ecuación 29:

Tabla 65. Resultados de la prueba t-student de comparación de medias en la precisión intermedia.

	Rango Bajo	Rango Alto
$T_{(cal.)}$	0,1135	0,5482
$T_{(tab.)}$	2,120	2,120

Como $T_{(tab.)} > T_{(cal.)}$ para ambos rangos de trabajo (bajo y alto), entonces no existe diferencia estadísticamente significativa entre ambos valores medios.

4.7 EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD

Para la evaluación de la exactitud se trabajó con la muestra de agua embotellada Vizcachani, debió a que la misma cuenta con un soporte técnico (figura 38) en cuanto a su composición química, la que será fortificada con el estándar de trabajo de sulfatos de 1000 mg/L.

RANGO BAJO

Muestra (agua embotellada Viscachani) fortificada con $5 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$ del estándar de trabajo de sulfatos de 1000 mg/L.

Tabla 66. Datos experimentales para la evaluación de la exactitud en el rango bajo.

RANGO BAJO					
Nro.	Muestra		Muestra Fortificada		% Recuperación
	N.T.U.	mg $\text{SO}_4^{2-} / \text{L}$	N.T.U.	mg $\text{SO}_4^{2-} / \text{L}$	
1	18,00	64,85 ± 0,61	19,50	70,01 ± 0,66	103,20
2	19,50	70,01 ± 0,66	21,00	75,17 ± 0,72	103,20
3	19,50	70,01 ± 0,66	21,00	75,17 ± 0,72	103,20
4	18,50	66,57 ± 0,63	20,00	71,73 ± 0,68	103,20
5	18,50	66,57 ± 0,63	20,00	71,73 ± 0,68	103,20
6	19,50	70,01 ± 0,66	21,00	75,17 ± 0,72	103,20
7	19,00	68,29 ± 0,64	20,50	73,45 ± 0,70	103,20

Como el porcentaje de recuperación calculado con la ecuación 30, se encuentra entre 95 – 105 %, entonces existe confiabilidad y veracidad del método.

RANGO ALTO

Muestra (agua embotellada Viscachani) fortificada con $10 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$ del estándar de trabajo de sulfatos de 1000 mg/L.

Tabla 67. Datos experimentales para la evaluación de la exactitud en el rango alto.

RANGO ALTO					
Nro.	Muestra		Muestra Fortificada		% Recuperación
	N.T.U.	mg $\text{SO}_4^{2-} / \text{L}$	N.T.U.	mg $\text{SO}_4^{2-} / \text{L}$	
1	76,06	68,21 ± 0,19	88,96	78,28 ± 0,20	100,77
2	75,56	67,76 ± 0,19	87,96	77,41 ± 0,20	96,53
3	75,56	67,76 ± 0,19	88,46	77,85 ± 0,20	100,90
4	76,06	68,21 ± 0,19	88,96	78,28 ± 0,20	100,77
5	76,06	68,21 ± 0,19	88,96	78,28 ± 0,20	100,77
6	75,56	67,76 ± 0,19	87,96	77,41 ± 0,20	96,53
7	75,06	67,31 ± 0,19	87,46	76,98 ± 0,20	96,66

Como el porcentaje de recuperación calculado con la ecuación 30, se encuentra entre 95 – 105 %, entonces existe confiabilidad y veracidad del método.

4.6. EVALUACIÓN DE LA ROBUSTEZ

Para la evaluación de la robustez se hizo uso del estándar de trabajo de sulfatos de 1000 mg/L. En el rango bajo se trabajó con una concentración de **2 mg/L** y en el rango alto se trabajó con una concentración de **20 mg/L**.

Diseño de Plackett-Burman

Para este diseño se han escogido seis parámetros, lo cual implica eliminar una columna en el diseño de Plackett-Burman (tabla 11).

Para la selección de las variables de estudio; se toma en cuenta algunas observaciones durante el análisis:

- **Analista:** Uno de los errores de medición es debido al operador (analista), ya que este influye en los resultados de una medición por la imperfección de sus sentidos, así como por la habilidad que posee para efectuar las medidas. Al evaluar la variable de cambio de analistas, se verá si existe o no diferencia significativa en la determinación de iones sulfatos.
- **Orden de los reactivos:** Se han hecho pruebas durante la evaluación del rango de trabajo y se ha observado que el orden de la adición de soluciones afectaba en una medida de ± 1 en cuanto a la medida de N.T.U.
- **Menor cantidad de Sol. Tampón:** Es preciso evaluar este parámetro debido a que el uso de 10 mL conlleva gastar la solución tampón y usar menos volumen de esta solución ayudaría a optimizar el método, además se verá si esta variable sigue regulando el pH (pH ácido) y de esta manera evitar la formación de hidróxido de bario (poco soluble).
- **Mayor peso de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:** En la guía base que se usó para este método (standar methods) indica que se debe usar una cucharada de sulfato de bario, pero no indica exactamente el peso que debe usarse de este reactivo y siendo que la concentración de sulfatos es muy variable en aguas naturales se ha

evaluado como una cantidad mayor de este reactivo afectaría en la formación del sulfato de bario.

La cantidad que normalmente se utiliza de cloruro de bario di hidratado en el L.C.A. es de ~0,066 g y esta cantidad se ha aumentado a ~0,3 g para ver el efecto en la formación de sulfato de bario y claro ver si esto generaría un error en la determinación de sulfatos en aguas naturales.

- **Agitación con Ultra Sonido:** El proceso de agitación mecánica conlleva a problemas relacionados con la manipulación de la muestra y esto genera errores en la reproducibilidad. Este método se basa en el uso de energía ultrasónica para asegurar una mejor eficiencia en el contacto de soluto y solvente (Hielscher, 2019), además con esta variable se pretende optimizar la agitación mecánica.
- **Lectura a los 3[min]:** La evaluación de esta variable nos ayudaría a optimizar el método, debido a que esperar 5 minutos para cada la lectura y esta multiplicada por el número de muestras hace este método muy tedioso.

A partir de los parámetros mencionados, se elabora la tabla 68.

Tabla 68. Parámetros estudiados en la evaluación de la Robustez

Factor		Método Normalizado	Cambio al Método	
A	-	Analista 1	Analista 2	+
B	-	H ₂ O+ Estándar+Buffer	Estándar+H ₂ O +Buffer	+
C	-	10[mL] de Tampón	5[mL]de Tampón	+
D	-	0,07[g] BaCl ₂ · 2H ₂ O	0,3[g] BaCl ₂ · 2H ₂ O	+
E	-	Agitación con Magneto	Agitación con Ultrasonido	+
F	-	lectura a los 6[min]	Lectura a los 3[min]	+

RANGO BAJO

Para la evaluación de la robustez en el rango bajo se trabajó con una concentración de 2 mg/L del estándar de sulfatos de 1000 mg/L.

El diseño de Plackett - Burman para el análisis de robustez en el rango bajo se muestra en la tabla 69.

Tabla 69. Resultados del diseño se Plackett – Burman para el rango bajo.

A	B	C	D	E	F	N.T.U.	
-1	-1	-1	-1	-1	-1	54	s
-1	-1	1	-1	1	1	25	t
-1	1	-1	1	1	1	46	u
-1	1	1	1	-1	-1	26	v
1	-1	1	1	1	-1	27	w
1	1	1	-1	-1	1	27	x
1	1	-1	-1	1	-1	50	y
1	-1	-1	1	-1	1	46	z

Puesto que el número de experimentos es ocho y los factores son solo seis, se tienen suficientes grados de libertad para poder hacer el análisis de robustez a partir de un Análisis de Varianza en lugar de un análisis de medias. Este se ha realizado en el programa Minitab 18, como diseño factorial con modelo de solo efectos principales.

Los resultados para el análisis de varianza se muestran en la tabla 70.

Tabla 70. Análisis de Varianza con el programa Minitab 18 para el rango bajo.

Pruebas de efectos inter-sujetos

Variable dependiente: NTU

Origen	Tipo II de suma de cuadrados	gl	Cuadrático promedio	F	Sig.
Modelo corregido	1075.750 ^a	6	179.292	29.272	.141
Interceptación	11325.125	1	11325.125	1849.000	.015
A	.125	1	.125	.020	.910
B	1.125	1	1.125	.184	.742
C	1035.125	1	1035.125	169.000	.049
D	15.125	1	15.125	2.469	.361
E	3.125	1	3.125	.510	.605
F	21.125	1	21.125	3.449	.314
Error	6.125	1	6.125		
Total	12407.000	8			
Total corregido	1081.875	7			

a. R al cuadrado = .994 (R al cuadrado ajustada = .960)

Fuente. Minitab 18.

La significancia de los factores A, B, D, E, F son Sig. > 0,05; entonces la variación de estos no afecta a los resultados del método, por lo que el método es robusto a estos

factores con un nivel de confianza del 95%. Con relación al factor C (volumen del buffer), la significancia es Sig. (0,049) < 0,05; por lo tanto, el cambio en el volumen del buffer si afecta al resultado del método, por lo que se recomienda no cambiar el volumen establecido en el método normalizado.

Resumen del modelo a partir de Minitab 18:

Tabla 71. Resumen del modelo a partir de Minitab 18 para el rango bajo.

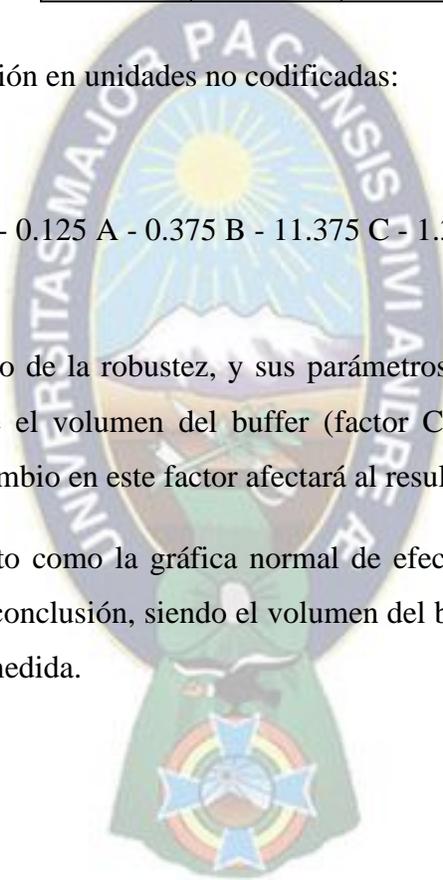
S	R	R ²
2,4748	0,9972	99.43%

Ecuación de regresión en unidades no codificadas:

$$NTU = 37.625 - 0.125 A - 0.375 B - 11.375 C - 1.375 D - 0.625 E - 1.625 F$$

A partir del modelo de la robustez, y sus parámetros de calidad, puede establecerse que evidentemente el volumen del buffer (factor C) es el de mayor peso, lo que significa que un cambio en este factor afectará al resultado de la medida.

El gráfico de Pareto como la gráfica normal de efectos estandarizados también nos muestra la misma conclusión, siendo el volumen del buffer (factor C) significativo en el resultado de la medida.



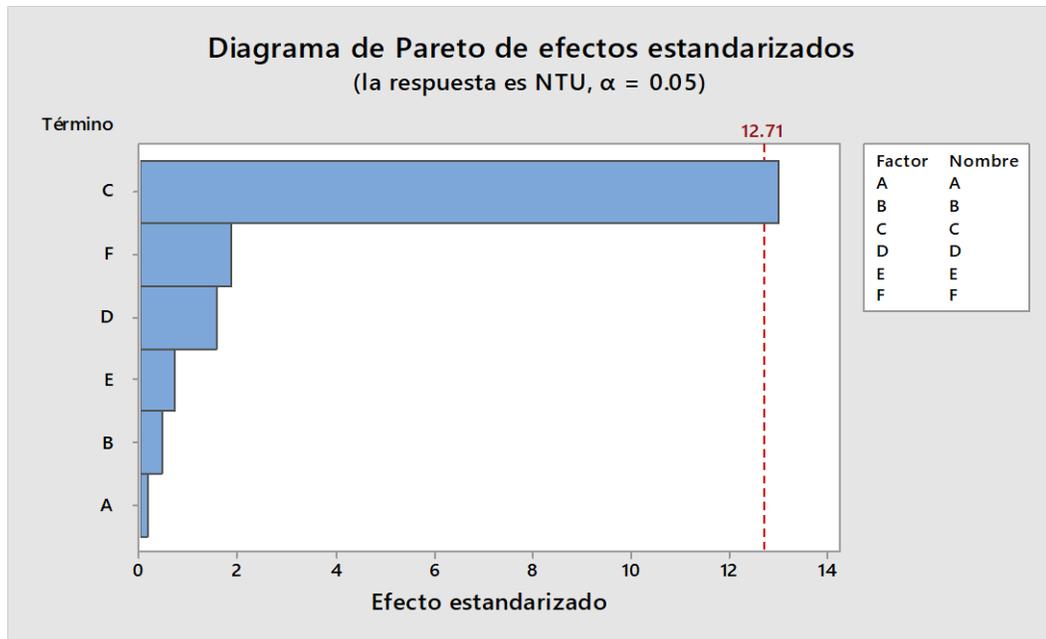


Figura 39. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el rango bajo.
Fuente. Minitab 18.

Donde además se tiene la gráfica de efectos estandarizados:

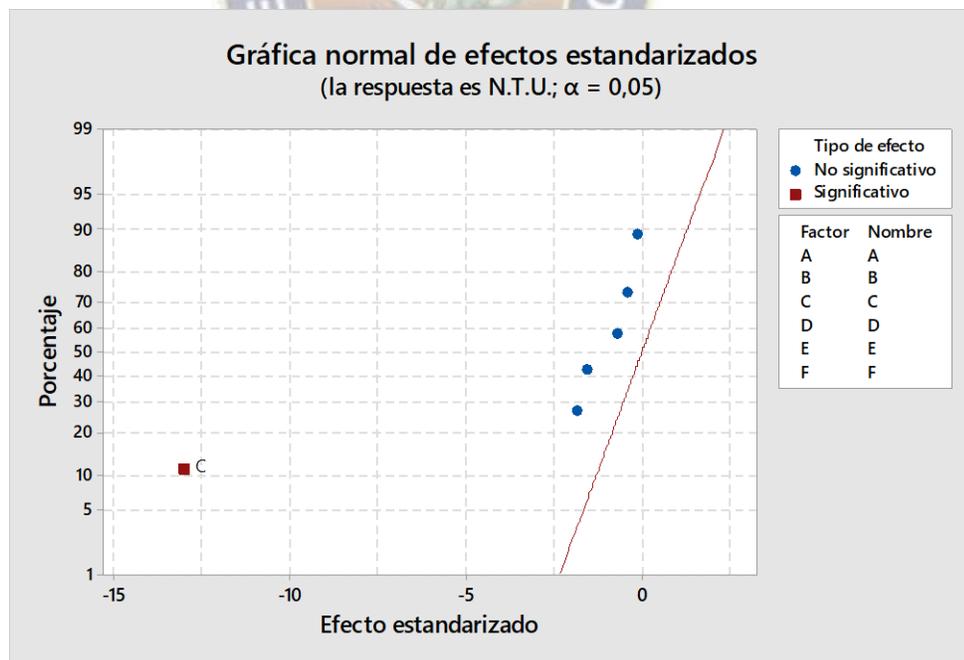


Figura 40. Gráfica normal de efectos estandarizados para el rango bajo.
Fuente. Minitab 18.

RANGO ALTO

Para la evaluación de la robustez en el rango alto se trabajó con una concentración de 20 mg/L del estándar de trabajo de sulfatos de 1000 mg/L.

El diseño de Plackett - Burman para el análisis de robustez en el rango bajo se muestra en la tabla 72.

Tabla 72. Resultados del diseño se Plackett – Burman para el rango bajo.

A	B	C	D	E	F	NTU	
-1	-1	-1	-1	-1	-1	56	s
-1	-1	1	-1	1	1	54	t
-1	1	-1	1	1	1	57	u
-1	1	1	1	-1	-1	56	v
1	-1	1	1	1	-1	55	w
1	1	1	-1	-1	1	57	x
1	1	-1	-1	1	-1	56	y
1	-1	-1	1	-1	1	51	z

Al igual que en el caso del análisis de la robustez en el rango bajo, se tienen suficientes grados de libertad para poder hacer el análisis de robustez a partir de un Análisis de Varianza en lugar de un análisis de medias, éste se ha realizado en el programa Minitab 18, como diseño factorial con modelo de efectos principales. Los resultados son los siguientes:

Los resultados de análisis de varianza se muestran en la tabla 73.

Tabla 73. Análisis de Varianza con el programa Minitab 18 para el rango alto.

Pruebas de efectos inter-sujetos

Variable dependiente: NTU

Origen	Tipo II de suma de cuadrados	gl	Cuadrático promedio	F	Sig.
Modelo corregido	19.500 ^a	6	3.250	.406	.832
Interceptación	24420.500	1	24420.500	3052.563	.012
A	2.000	1	2.000	.250	.705
B	12.500	1	12.500	1.563	.430
C	.500	1	.500	.063	.844
D	2.000	1	2.000	.250	.705
E	.500	1	.500	.063	.844
F	2.000	1	2.000	.250	.705
Error	8.000	1	8.000		
Total	24448.000	8			
Total corregido	27.500	7			

a. R al cuadrado = .709 (R al cuadrado ajustada = -1.036)

Fuente. Minitab 18.

La significancia de todos los factores son mayores al nivel de significancia Sig. > 0,05; entonces la variación de estos no afecta a los resultados del método, así el método es robusto a todos los factores considerados con un nivel de confianza del 95%.

Resumen del modelo a partir de Minitab 18:

Tabla 74. Resumen del modelo a partir de Minitab 18 para el rango alto.

S	R	R ²
2,47487	0,842	70,91 %

Ecuación de regresión en unidades no codificadas:

$$NTU = 55,25 - 0,50 A + 1,25 B - 0,25 C - 0,50 D - 0,25 E - 0,50 F$$

A partir del modelo de la robustez en el rango alto, sus parámetros de calidad (R=0,842; R²= 70,91%), muestran un ajuste un tanto más débil al caso del rango bajo, indicando una falta de ajuste, posiblemente por la interacción entre algunos

factores, de cualquier modo, el modelo también confirma que todos los factores no son significativos en el resultado de N.T.U. El gráfico de Pareto como la gráfica normal de efectos estandarizados también nos muestra la misma conclusión, ninguno de los factores es significativo; por lo que el método es robusto a todos los factores considerados.

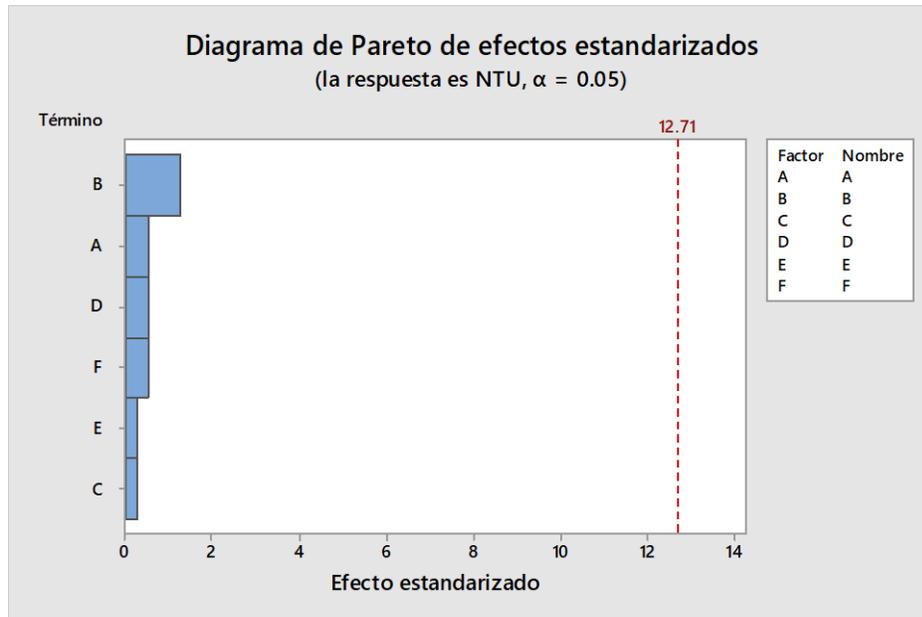


Figura 41. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el rango alto.

Fuente. Minitab 18.

Donde además se tiene la gráfica de efectos estandarizados:



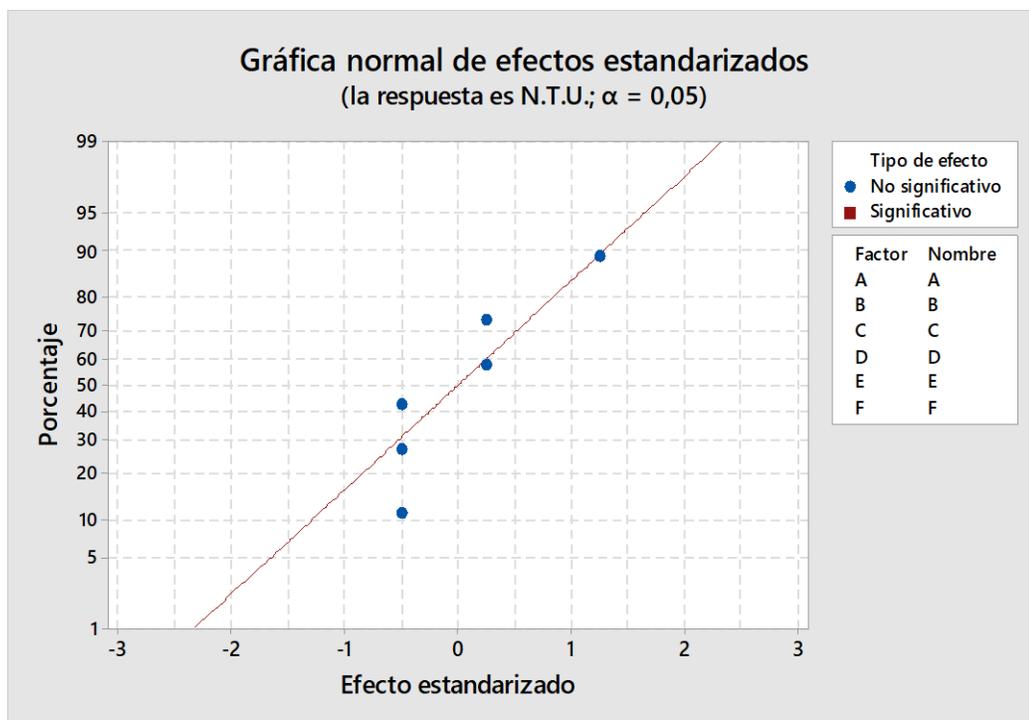


Figura 42. Gráfica normal de efectos estandarizados para el rango alto.
Fuente. Minitab 18.

4.7. EVALUACIÓN DE LAS MUESTRAS DE AGUA

Se ha trabajado con tres tipos de muestras, una que es agua embotellada (Viscachani), otra de un manantial (Cotahuma) y la última de deshielo (cuatro muestras), de una hidroeléctrica de Zongo.

Para las muestras de Cotahuma y agua embotellada Viscachani se hizo una inter-comparación con el laboratorio acreditado de EPSAS que queda en la autopista, esto para evaluar la precisión y exactitud del método que se ha validado para la determinación de sulfatos en aguas naturales, de igual manera se ha evaluado la precisión y la exactitud para la muestra de agua embotellada Viscachani que ha sido usada en la repetibilidad y precisión intermedia.

Muestra de agua embotellada Viscachani

El reporte técnico en cuanto a la composición de esta muestra se muestra en la figura 38.

Valores determinados en el laboratorio del LCA:

Tabla 75. Parámetros medidos en la recepción de la muestra.

Parámetro	
pH	8,06
Conductividad mS/cm	2,31

Esta muestra presenta un valor de pH básico y un valor de conductividad de 2,31 mS/cm indicando que presenta una elevada salinidad.

Determinación del intervalo de confianza para la muestra de agua embotellada Viscachani.

Se ha determinado el intervalo de confianza para la muestra de agua embotellada Viscachani, para los dos rangos de trabajo en el que se ha analizado esta muestra, con el uso de las ecuaciones 31 y 32; los valores usados y resultados se muestran a continuación:

Rango Bajo	m = 10	n = 6	$S_{yx} = 0,2764$	$t_{(tab.)} = 2,776$
Rango Alto	m = 10	n = 7	$S_{yx} = 0,4268$	$t_{(tab.)} = 2,571$

Tabla 76. Desviación para la concentración e intervalo de confianza para la muestra de agua embotellada Viscachani.

		I. C.
Rango	S_{x_0}	$t_{n-2} \cdot S_{x_0}$
Bajo	0,23	0,64
Alto	0,076	0,19

Muestra de Cotahuma

Valores in-situ tomados con el multiparámetro HQ40d:

Tabla 77. Parámetros medidos en la recolección de la muestra.

Parámetro

pH	8,97
Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$	360,00
O.D. mg/L	6,37

Para la determinación de parámetros en laboratorio de calidad ambiental (L.C.A.) para cationes mayoritarios Sodio (Na), Potasio (K), Calcio (Ca) y Magnesio (Mg) se determinaron empleando un espectrofotómetro de absorción atómica técnica de llama Perkin Elmer Analyst 3110 como también el mismo se usó para determinar cromo total (Cr-T) y para la determinación de Arsénico (As), Manganeseo (Mn) y Hierro (Fe) se determinaron empleando un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito Perkin Elmer Analyst 200-700.

Los aniones mayoritarios: fosfatos (PO_4^{3-}), cloruros (Cl^-), nitratos (NO_3^{-1}) se determinaron en el laboratorio de calidad ambiental (L.C.A.), empleando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 25 y para la determinación de cloruros se empleó un método titulométrico (método de Mohr).

Los resultados de metales y aniones determinados en los laboratorios de calidad ambiental (L.C.A.) se muestran en la tabla 76.

Tabla 78. Caracterización de la muestra de Cotahuma.

ANALITO	mg/L
Arsénico	< L.D.
Manganeseo (II)	< L.D.
Hierro (II)	< L.D.
Cromo (total)	< L.D.
Sodio (I)	28,15
Potasio (I)	5,07
Calcio (II)	23,10
Magnesio (II)	10,24
Fosfatos	2,59
Cloruros	26,52
Nitratos	26,60

En el análisis Micro-Biológico, se recolectó una muestra de la vertiente de Cotahuma, donde se hizo pruebas cualitativas para coliformes totales, coliformes fecales y E. Coli.

Todos los resultados se expresaron en unidades de “número más probable”, que se muestran en la tabla 77.

Tabla 79. Resultados del análisis micro-biológico.

Análisis	NMP/100mL
Coliformes totales	1,6
Coliformes fecales	7,5
E. Coli	7,5

Análisis de demanda química de oxígeno:

Tabla 80. Resultados para D.Q.O.

D.Q.O.	mg/L
D.Q.O.	56,35

La evaluación fisicoquímica y bacteriológica ha mostrado que la muestra de la vertiente que queda en Cotahuma presenta un valor de pH básico y un valor de conductividad de 360 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicando que presenta una elevada salinidad, en el caso de los metales todos están por debajo de los límites permisibles de la norma NB-512. Por otra parte esta muestra se encuentra altamente contaminada por coliformes totales, coliformes fecales y E. Coli, que presenta concentraciones de 1,6; 7,5; 7,5 N.M.P./100 mL respectivamente, lo que supone un alto riesgo a la salud, debido a que las concentraciones de coliformes fecales y E. Coli son superiores a los límites permisibles de los requerimientos microbiológicos de la norma NB-512 (NB-512, 2005).

Determinación del intervalo de confianza para la muestra de la vertiente de Cotahuma.

Se ha determinado el intervalo de confianza para la muestra de agua de Cotahuma, para los dos rangos de trabajo en el que se ha analizado esta muestra, con el uso de las ecuaciones 31 y 32; los valores usados y resultados se muestran a continuación:

Rango Bajo	m = 10	n = 6	$S_{yx} = 0,2764$	$t_{(tab.)} = 2,776$
Rango Alto	m = 10	n = 7	$S_{yx} = 0,4268$	$t_{(tab.)} = 2,571$

Tabla 81. Desviación para la concentración e intervalo de confianza para la muestra de la vertiente de Cotahuma.

		I. C.
Rango	S_{x_0}	$t_{n-2} \cdot S_{x_0}$
BAJO	0,14	0,39
ALTO	0,10	0,26

Muestras de agua de deshielo de una hidroeléctrica en Zongo

Se ha trabajado con cuatro muestras de deshielo de una hidroeléctrica en Zongo, donde los valores físico-químicos nos indican que tienen pH ligeramente alcalinos y conductividades bajas, estos resultados se muestran en la tabla 82.

Tabla 82. Resultados de conductividad y pH de las muestras de Zongo.

MUESTRA	Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH
208-1	20,0	6,83
208-2	19,5	6,30
208-3	40,0	6,50
208-4	39,8	6,60

Determinación del intervalo de confianza para las muestras de agua de deshielo.

Se ha determinado el intervalo de confianza para las muestras de agua de deshielo, para el rango bajo en el que se ha analizado esta muestra, con el uso de las ecuaciones 31 y 32; los valores usados y resultados se muestran a continuación:

$$m = 1 \quad n = 6 \quad S_{yx} = 0,2764 \quad t_{(\text{tab.})} = 2,776$$

Tabla 83. Desviación para la concentración e intervalo de confianza para las muestras de agua de deshielo.

Muestra	S_{x_0}	I. C.
		$t_{n-2} \cdot S_{x_0}$
208-1	0,12	0,32
208-2	0,11	0,32
208-3	0,11	0,30
208-4	0,11	0,30

Para la determinación de iones sulfatos se hizo uso del rango bajo, debido a que la concentración de este analito en estas muestras esta debajo de los 10 mg/L, los resultados se presentan con su intervalo de confianza, los cuales se muestran en la tabla 84.

Tabla 84. Resultados de contenido de $mg SO_4^{2-}/L$ de las muestras de Zongo

Muestra	$mg SO_4^{2-}/L$
208-1	$1,23 \pm 0,32$
208-2	$2,09 \pm 0,32$
208-3	$6,39 \pm 0,30$
208-4	$5,10 \pm 0,30$

4.7.1. Resultados de la Intercomparación.

Se hizo una Inter comparación entre laboratorios, donde se llevó dos muestras de agua al laboratorio de EPSAS, las cuales fueron medidas con un equipo HACH DR 5000 que se muestra en el anexo 11, este equipo cuenta con dos mediciones, una a partir del software instalado al equipo y la otra a partir del software del equipo, mostrados en la tabla 85.

Tabla 85. Resultados de contenido de $mg SO_4^{2-}/L$ en el laboratorio de EPSAS.

Muestra	Instrumento	E. P. S. A. S
		$mg SO_4^{2-}/L$
COTAHUMA	SOFTWARE	$38,07 \pm 0,07$
	Equipo HACH	$36,00 \pm 0,13$
Agua Vizcachani	SOFTWARE	$67,44 \pm 0,07$
	Equipo HACH	$66,00 \pm 0,13$

Tanto la muestra de agua embotellada Viscachani y la muestra de Cotahuma, se han medido en los dos rangos de trabajo para evaluar la precisión y exactitud, y de esta manera comparar la diferencia que existe con el reporte de EPSAS y el método que se usa actualmente en el laboratorio de calidad ambiental (L.C.A.), como se muestra en la tabla 86 y 87.

Tabla 86. Comparación de los resultados de $mg SO_4^{2-}/L$ obtenidos por los dos laboratorios para la muestra de Cotahuma.

Muestra	E. P. S. A. S	L. C. A.	
	$mg SO_4^{2-}/L$	$mg SO_4^{2-}/L$	
COTAHUMA	37,03 ± 0.32	Rango Bajo	36,83 ± 0,26
		Rango Alto	36,77 ± 0,26

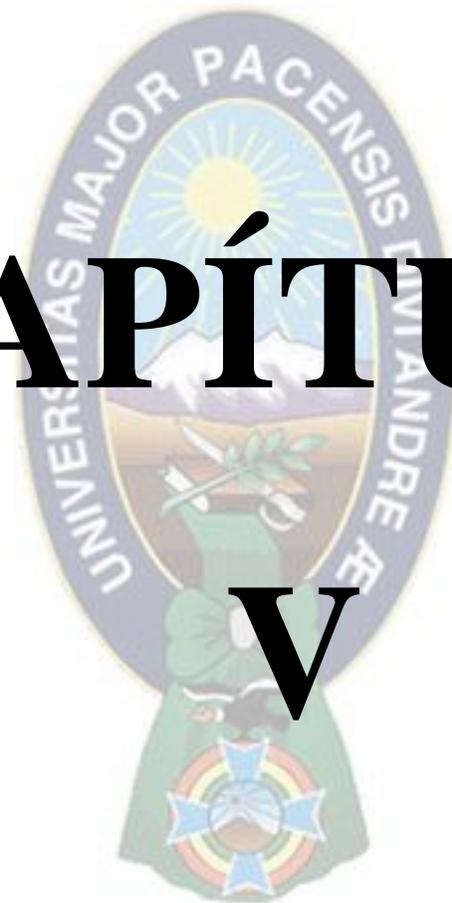
Tabla 87. Comparación de los resultados de $mg SO_4^{2-}/L$ obtenidos por los dos laboratorios para la muestra de agua Viscachani.

Muestra	E. P. S. A. S	L. C. A.	
	$mg SO_4^{2-}/L$	$mg SO_4^{2-}/L$	
Agua embotellada Viscachani	66,72 ± 0.28	Rango Bajo	67,52 ± 0,64
		Rango Alto	67,26 ± 0,19

Según los resultados de la intercomparación para sulfatos, se puede ver que los resultados obtenidos en el laboratorio de calidad ambiental están dentro del intervalo de confianza de los resultados reportados por E.P.S.A.S. por lo tanto, se ha trabajado de manera precisa y exacta.

CAPÍTULO

V



5. CONCLUSIONES

- Se ha verificado la eficacia del turbidímetro AL 1000 (AQUA LYTIC), con el uso de un estándar de turbidez de 12,7 N.T.U. las lecturas dieron resultados precisos y exactos, por lo tanto, el equipo se encuentra en condiciones óptimas para su uso.
- Se ha validado el método de análisis para la determinación de la concentración de sulfatos en agua natural mediante la técnica turbidimétrica. Según los parámetros evaluados se tiene:
- ✓ En la evaluación del rango de trabajo, primeramente, a partir del test de Grubbs se eliminó valores anómalos y se conservado los resultados que cumplen este test, como segundo paso a partir del test de Cochran se evaluó las varianzas de donde se tiene un comportamiento homocedástico. A partir de los dos test anteriormente mencionados se tiene dos rangos de trabajo, el rango bajo que está en el intervalo de 1 – 10 mg/L y el intervalo de concentración para el rango alto está dentro de 10 – 40 mg/L.
- ✓ Para la evaluación de la linealidad en los dos rangos de trabajo:
En el “rango bajo” el modelo lineal es $y = 2,9068x - 0,8521$ con un coeficiente de correlación de 0,9997, donde a partir de la prueba t-student para un grado de significancia del 95 %, para el coeficiente de correlación se tiene que $t(\text{cal.}) > t(\text{tab.})$, por lo tanto, existe correlación entre los valores de referencia con la respuesta del método, entonces el intervalo del rango bajo es lineal.
En el “rango alto” el modelo lineal es $y = 2,7821x - 0,1543$ con un coeficiente de correlación de 0,9998, donde a partir de la prueba t-student para un grado de significancia del 95 % para el coeficiente de correlación se tiene que $t(\text{cal.}) > t(\text{tab.})$, por lo tanto, existe correlación entre los valores de referencia con la respuesta del método, entonces el intervalo del rango bajo es lineal
- ✓ En la evaluación de la selectividad para ambos rangos de trabajo, se usó el método de adición estándar para comparar las pendientes de los dos grupos de muestras que se han trabajado (estándar y estándar con matriz) para evaluar el efecto de la matriz. Para la prueba t-student con un grado de significancia del 95

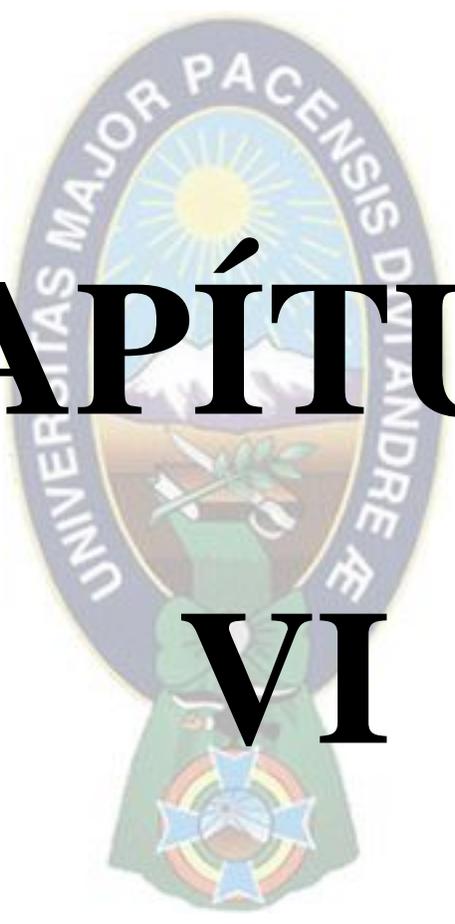
% se tiene que $t(\text{tab.}) > t(\text{cal.})$, por lo tanto, las pendientes son iguales, no existe efecto de la matriz y el método es selectivo.

- ✓ Los límites de detección y cuantificación se determinaron a partir de la pendiente de la recta de calibración y la desviación estándar del intercepto, de esta manera el límite de detección (concentración mínima detectable) para el rango bajo es de 0,24 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ y para el rango alto 0,74 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$. El límite de cuantificación (concentración mínima cuantificable) para el rango bajo es 0,79 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ y para el rango alto es 2,39 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$.
- ✓ Para la evaluación de la repetibilidad y precisión intermedia se ha establecido trabajar con un porcentaje menor al 7% de coeficiente de variación, se ha evaluado las varianzas con el test de Fisher y las medias con la prueba t-student con un grado de significación del 95%, para ambos rangos de trabajo el coeficiente de variación es menor al 7%, en el caso de las varianzas el $F(\text{tab.}) > F(\text{cal.})$ comprobando que se tiene varianzas estadísticamente iguales y en cuanto a la igualdad de las medias se tiene que $T(\text{tab.}) > T(\text{cal.})$ por lo tanto no hay diferencia significativa entre los valores medios, entonces el método es preciso.
- ✓ Para la evaluación de la reproducibilidad no se contaba con otro equipo de las mismas características y como tal tampoco el mismo procedimiento, por tal motivo no se pudo realizar este parámetro de la validación, los resultados que ayudarían a solucionar este problema son los de la intercomparación, donde a pesar que se usó otro equipo (HACH) y otro procedimiento, los resultados reportados usando el turbidímetro AL 1000 tienen muy poca diferencia comparados con los resultados reportados por el equipo HACH, por lo tanto, se puede considerar que el método es reproducible para la determinación de iones sulfato en agua natural.
- ✓ En la evaluación de la exactitud se ha calculado el porcentaje de recuperación para los dos rangos de trabajo, donde en ambos rangos estos porcentajes están dentro del intervalo del porcentaje de recuperación que se ha propuesto (95-105 %), por lo tanto, el método para ambos rangos de trabajo es exacto.

- ✓ En la evaluación de la robustez a partir del modelo de Blackett-Burman se ha realizado en el programa Minitab como diseño factorial con modelo de solo efectos principales, donde en el rango bajo: La significancia de los factores A, B, D, E, F son Sig. > 0,05; por lo que se concluye que la variación de estos no afecta a los resultados del método, por lo que el método es robusto a estos factores con un nivel de confianza del 95%. Con relación al factor C, volumen de la solución tampón, la significancia es Sig.(0,049) < 0,05; por lo tanto, el cambio en el volumen del buffer si afecta al resultado del método.

En el caso del rango alto: La significancia de todos los factores son mayores al nivel de significancia α , Sig. > 0,05; por lo tanto, la variación de estos no afecta a los resultados del método, así el método es robusto a todos los factores considerados con un nivel de confianza del 95%.

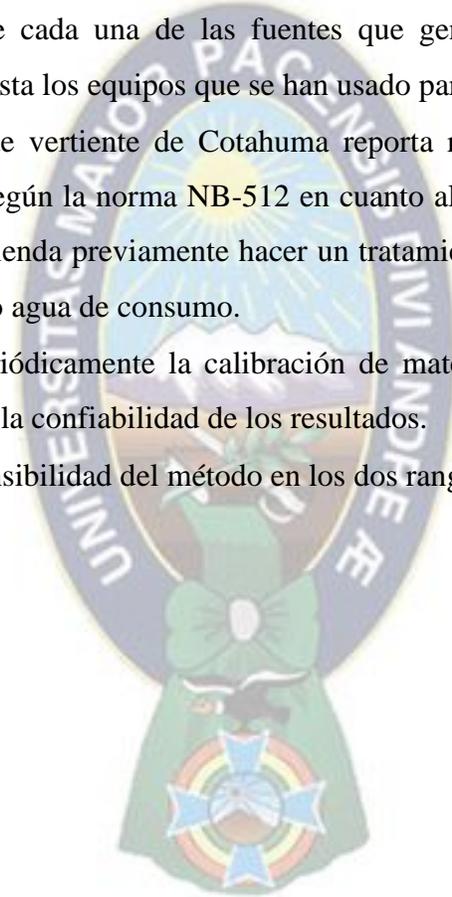
- Se ha realizado una intercomparación entre laboratorios, para hacer un seguimiento y evaluación al método de determinación de sulfatos en aguas naturales, al evaluar los resultados reportados por este laboratorio se concluye que se está trabajando de forma precisa como también exacta y por lo tanto se demuestra la competencia del laboratorio de calidad ambiental (L.C.A.) en la determinación de sulfatos, debido a que los laboratorios de EPSAS están acreditados.
- En el análisis de las muestras: La concentración de la muestra de agua embotellada Viscachani es $67,26 \pm 0,19$ mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$, la concentración de la muestra de Cotahuma es $36,77 \pm 0,19$ mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ y las concentraciones de los cuatro puntos de muestreo de agua de deshielo de una hidroeléctrica en Zongo mostradas en la tabla 82 son $1,23 \pm 0,32$ mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$, $2,09 \pm 0,32$ mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$, $6,39 \pm 0,30$ mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$, $5,10 \pm 0,30$ mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$; estas concentraciones están debajo del límite permisible de agua para consumo humano (NB-512).



CAPÍTULO VI

6. RECOMENDACIONES

- Evaluar de las condiciones de trabajo para la determinación de sulfatos por el método espectrofotométrico y comparar los resultados con el método turbidimétrico.
- Siendo que se ha determinado la incertidumbre del método a partir de la curva de regresión lineal, se recomienda determinar la incertidumbre a partir de la evaluación de cada una de las fuentes que generan incertidumbre, desde los materiales, hasta los equipos que se han usado para este método.
- La muestra de vertiente de Cotahuma reporta resultados arriba de los límites permisibles según la norma NB-512 en cuanto al análisis microbiológico, por lo que se recomienda previamente hacer un tratamiento de desinfección si se desea emplear como agua de consumo.
- Planificar periódicamente la calibración de materiales volumétricos y equipos, para asegurar la confiabilidad de los resultados.
- Evaluar la sensibilidad del método en los dos rangos de trabajo.



7. BIBLIOGRAFÍA

- Alfayate, J. (2005). Contaminación Ambiental. En A. P. C. Orozco, *Una Visión desde la Química* (págs. 631-650). España: Thomson.
- APHA, A. W. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (22th ed.). Washington DC, USA: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation.
- Arboleda, J. (2000). *Teoría y práctica de la purificación del agua*. Colombia: Mc. Graw Hill.
- Biblioteca de la OMS. (Nro. 3 de Vol. 1 de 2007). *Organización Mundial de la Salud*. Obtenido de Guías para la calidad del agua potable: www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf
- CYTDE. (s.f.). <http://www.cyted.org/>.
- D. Wilson, A. F. (2005). Desarrollo y validación de un método de valoración anemométrica para la determinación del ion sulfato en muestras de aguas naturales y residuales. *Revista Cubana de Química*, 19(2), 28-33.
- Esquerdo, W. (2001). www.lostiempos.com.
- EURACHEM. (Noviembre de 2005). *Guía para la Validación de Métodos y Temas Relacionados*. México.
- Franson, M. A. (1992). *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Madrid, España: Diaz de Santos S.A.
- Gallego, A. (2015). *Experimentación en química analítica*. Madrid: UNED.
- Galvin, R. M. (2003). *FISICOQUÍMICA Y MICROBIOLOGÍA DE LOS MEDIOS ACUÁTICOS Tratamiento y control de Calidad de aguas*. MADRID: Diaz de Santos S.A.

- Gómez, G. I. (1995). *MANUAL DE ANÁLISIS DE AGUAS*. Colombia: Requisito para profesor asistente.
- Grael Castro, E. e. (2009). Origen de los sulfatos en el agua subterránea del sur de la sierrita de Ticul, Yucatán. *Revista de Ingeniería* , 49-58.
- Hielscher. (2019). *info@hielscher.com*. Obtenido de www.hielscher.com/es/ultrasonic-dissolving-of-solids-in-liquids.htm
- I. Aguilera, R. P. (2010). Determinación de sulfato por el método turbidimétrico en aguas y aguas residuales. Validación del método. *Revista Cubana de Química*, 22(3), 39-44.
- IBMETRO, I. B. (10-11 de Mayo de 2018). Validación de Métodos de Ensayos Analíticos. La Paz, Bolivia.
- MetAs. (2010). *Medición de la turbidez en la calidad del agua*. LG-M10-01.
- MOYA, A. (s.f.). ESTADÍSTICA BÁSICA PARA LABORATORIOS.
- Muñoz, M. O. (2017). Evaluación de la calidad de los parámetros fisicoquímicos y bacteriológicos de las aguas residuales de la ciudad de La Paz, Bolivia. *Revista Boliviana de Química*, 104-111.
- NB-512. (2005). Reglamento Nacional para el Control de Calidad del Agua para Consumo Humano. En I. A. (coordinador), *REGLAMENTO NACIONAL NB-512* (pág. 14). Bolivia: Primera revisión.
- OMS. (2006). *Guías para la calidad del agua potable*. 3ra. Edición.
- P. Guevara, M. O. (2009). Adaptación a microescala del método potenciométrico con electrodo de ión selectivo para la cuantificación de fluoruro. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 25(2), 87-94.
- RODIER, J. (1989). *Análisis de las aguas*. Barcelona: Omega S.A.

Stolyar, S. (2007). Metabolic modeling of a mutualistic microbial community. *Molecular Systems Biology*, 38(92), 1-14.

Tinoco, M. (211). Aplicación de funciones de decisión multicriterio y diseño Plackett-Burman para el estudio de la calidad sensorial de mortadelas. *Revista Venezolana de ciencia y tecnología de alimentos*, 143.

TORREZ, J. P. (2018). VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NITRITOS EN SALCHICHAS. Pág 23. LA PAZ, BOLIVIA: UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS, FACULTAD DE TECNOLOGÍA, CARRERA DE QUÍMICA INDUSTRIAL.

Villafán, A. (02 de Marzo de 2017). <http://www.la-razon.com>. Obtenido de www.la-razon.com/ciudades/Agua-LaPaz-fuentes-aliviar-deficit_0_2665533445.html



8. ANEXOS

ANEXO 1

Tabla. valores tabulados de G para el test de Grubb`s al 1% y 5% de probabilidad

p	One largest or one smallest		Two largest or two smallest	
	Upper 1 %	Upper 5 %	Lower 1 %	Lower 5 %
3	1,155	1,155	—	—
4	1,496	1,481	0,000 0	0,000 2
5	1,764	1,715	0,001 8	0,009 0
6	1,973	1,887	0,011 6	0,034 9
7	2,139	2,020	0,030 8	0,070 8
8	2,274	2,126	0,056 3	0,110 1
9	2,387	2,215	0,085 1	0,149 2
10	2,482	2,290	0,115 0	0,186 4
11	2,564	2,355	0,144 8	0,221 3
12	2,636	2,412	0,173 8	0,253 7
13	2,699	2,462	0,201 6	0,283 6
14	2,755	2,507	0,228 0	0,311 2
15	2,806	2,549	0,253 0	0,336 7
16	2,852	2,585	0,276 7	0,360 3
17	2,894	2,620	0,299 0	0,382 2
18	2,932	2,651	0,320 0	0,402 5
19	2,968	2,681	0,339 8	0,421 4
20	3,001	2,709	0,358 5	0,439 1
21	3,031	2,733	0,376 1	0,455 6
22	3,060	2,758	0,392 7	0,471 1
23	3,087	2,781	0,408 5	0,485 7
24	3,112	2,802	0,423 4	0,499 4
25	3,135	2,822	0,437 6	0,512 3
26	3,157	2,841	0,451 0	0,524 5
27	3,178	2,859	0,463 8	0,536 0
28	3,199	2,876	0,475 9	0,547 0
29	3,218	2,893	0,487 5	0,557 4
30	3,236	2,908	0,498 5	0,567 2
31	3,253	2,924	0,509 1	0,576 6
32	3,270	2,938	0,519 2	0,585 6
33	3,286	2,952	0,528 8	0,594 1
34	3,301	2,965	0,538 1	0,602 3
35	3,316	2,979	0,546 9	0,610 1
36	3,330	2,991	0,555 4	0,617 5
37	3,343	3,003	0,563 6	0,624 7
38	3,356	3,014	0,571 4	0,631 6
39	3,369	3,025	0,578 9	0,638 2
40	3,381	3,036	0,586 2	0,644 5

Reproduced, with the permission of the American Statistical Association, from reference [4] in annex C.

p = number of laboratories at a given level

ANEXO 2

Tabla. valores tabulados de C para el test de Cochran para el 95% de confianza.

<i>l</i>	<i>n</i> =2	<i>n</i> =3	<i>n</i> =4	<i>n</i> =5	<i>n</i> =6	<i>n</i> =7	<i>n</i> =8	<i>n</i> =9	<i>n</i> =10	<i>n</i> =11
2	0.9985	0.9750	0.9392	0.9057	0.8872	0.8534	0.8332	0.8159	0.8010	0.7880
3	0.9669	0.8709	0.7977	0.7457	0.7071	0.6771	0.6530	0.6333	0.6167	0.6025
4	0.9065	0.7679	0.6841	0.6287	0.5895	0.5598	0.5365	0.5175	0.5017	0.4884
5	0.8412	0.6838	0.5981	0.5441	0.5065	0.4783	0.4564	0.4387	0.4241	0.4118
6	0.7808	0.6161	0.5321	0.4803	0.4447	0.4184	0.3980	0.3817	0.3682	0.3568
7	0.7271	0.5612	0.4800	0.4307	0.3974	0.3726	0.3535	0.3384	0.3259	0.3154
8	0.6798	0.5157	0.4377	0.3910	0.3595	0.3362	0.3185	0.3043	0.2926	0.2829
9	0.6385	0.4775	0.4027	0.3584	0.3286	0.3007	0.2901	0.2768	0.2659	0.2568
10	0.6020	0.4450	0.3733	0.3311	0.3029	0.2828	0.2666	0.2541	0.2439	0.2353
11	0.0570	0.4170	0.3480	0.3080	0.2810	0.2626	0.2466	0.2355	0.2249	0.2183
12	0.5410	0.3924	0.3264	0.2880	0.2624	0.2439	0.2299	0.2187	0.2098	0.2020
13	0.5150	0.3710	0.3070	0.2710	0.2430	0.2297	0.2160	0.2054	0.1978	0.1862
14	0.4920	0.3520	0.2910	0.2550	0.2320	0.2152	0.2034	0.1934	0.1860	0.1752
15	0.4709	0.3346	0.2758	0.2419	0.2195	0.2034	0.1911	0.1815	0.1736	0.1671
16	0.4520	0.3190	0.2620	0.2300	0.2080	0.1926	0.1809	0.1717	0.1641	0.1590
17	0.4340	0.3050	0.2500	0.2190	0.1980	0.1829	0.1716	0.1628	0.1556	0.1510
18	0.4180	0.2930	0.2400	0.2090	0.1890	0.1753	0.1645	0.1560	0.1490	0.1430
19	0.4030	0.2810	0.2300	0.2000	0.1810	0.1684	0.1579	0.1497	0.1429	0.1360
20	0.3894	0.2705	0.2205	0.1921	0.1735	0.1602	0.1501	0.1422	0.1357	0.1303
21	0.3770	0.2610	0.2120	0.1850	0.1670	0.1526	0.1429	0.1353	0.1324	0.1253
22	0.3650	0.2520	0.2040	0.1780	0.1600	0.1469	0.1376	0.1302	0.1275	0.1193
23	0.3540	0.2430	0.1970	0.1720	0.1550	0.1431	0.1340	0.1268	0.1209	0.1143
24	0.3434	0.2354	0.1907	0.1656	0.1493	0.1374	0.1286	0.1216	0.1160	0.1113
25	0.3340	0.2280	0.1850	0.1600	0.1440	0.1327	0.1241	0.1173	0.1116	0.1078
26	0.3250	0.2210	0.1790	0.1550	0.1400	0.1283	0.1200	0.1134	0.1075	0.1044
27	0.3160	0.2150	0.1730	0.1500	0.1350	0.1244	0.1162	0.1098	0.1038	0.1011
28	0.3080	0.2090	0.1680	0.1460	0.1310	0.1208	0.1129	0.1066	0.1006	0.0979
29	0.3000	0.2030	0.1640	0.1420	0.1270	0.1175	0.1097	0.1036	0.0975	0.0948
30	0.2929	0.1980	0.1593	0.1377	0.1237	0.1137	0.1061	0.1002	0.0958	0.0921
31	0.2830	0.1930	0.1550	0.1340	0.1200	0.1099	0.1034	0.0975	0.0932	0.0895
32	0.2800	0.1880	0.1510	0.1310	0.1170	0.1073	0.1009	0.0952	0.0911	0.0865
33	0.2730	0.1840	0.1470	0.1270	0.1140	0.1047	0.0985	0.0928	0.0889	0.0839
34	0.2670	0.1790	0.1440	0.1240	0.1110	0.1021	0.0960	0.0905	0.0868	0.0814
35	0.2620	0.1750	0.1400	0.1210	0.1080	0.0995	0.0936	0.0882	0.0847	0.0791
36	0.2560	0.1720	0.1370	0.1180	0.1060	0.0969	0.0912	0.0859	0.0826	0.0770
37	0.2510	0.1680	0.1340	0.1160	0.1030	0.0943	0.0887	0.0836	0.0804	0.0751
38	0.2460	0.1640	0.1310	0.1130	0.1010	0.0917	0.0863	0.0812	0.0783	0.0735
39	0.2420	0.1610	0.1290	0.1110	0.0990	0.0891	0.0838	0.0789	0.0762	0.0721
40	0.2370	0.1576	0.1259	0.1082	0.0968	0.0887	0.0827	0.0780	0.0745	0.0713
41	0.2338	0.1554	0.1241	0.1066	0.0954	0.0874	0.0815	0.0769	0.0734	0.0702
42	0.2307	0.1532	0.1223	0.1050	0.0939	0.0861	0.0803	0.0757	0.0723	0.0691
43	0.2275	0.1509	0.1204	0.1034	0.0925	0.0847	0.0790	0.0746	0.0711	0.0681
44	0.2243	0.1487	0.1186	0.1019	0.0911	0.0834	0.0778	0.0734	0.0700	0.0670
45	0.2212	0.1465	0.1168	0.1003	0.0897	0.0821	0.0766	0.0723	0.0689	0.0659
46	0.2180	0.1443	0.1150	0.0987	0.0882	0.0808	0.0754	0.0712	0.0678	0.0648
47	0.2148	0.1420	0.1132	0.0971	0.0868	0.0795	0.0742	0.0700	0.0666	0.0637
48	0.2117	0.1398	0.1113	0.0955	0.0854	0.0781	0.0729	0.0689	0.0655	0.0627
49	0.2085	0.1376	0.1095	0.0939	0.0839	0.0768	0.0717	0.0677	0.0644	0.0616
50	0.2054	0.1354	0.1077	0.0924	0.0825	0.0755	0.0705	0.0666	0.0633	0.0605

NOTE: All the above figures are at the 95% confidence level; figures for 99% have not been included.

ANEXO 3

Tabla. valores tabulados de F de la prueba de Fisher para el 95% de confianza.

v_2	v_1												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	976.7	984.9	993.1
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.41	39.43	39.45
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17
4	12.22	10.65	9.979	9.605	9.364	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844	8.751	8.657	8.560
5	10.01	8.434	7.764	7.388	7.146	6.978	6.853	6.757	6.681	6.619	6.525	6.428	6.329
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.695	5.600	5.523	5.461	5.366	5.269	5.168
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761	4.666	4.568	4.467
8	7.571	6.059	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295	4.200	4.101	3.999
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964	3.868	3.769	3.667
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717	3.621	3.522	3.419
11	6.724	5.256	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526	3.430	3.330	3.226
12	6.554	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.607	3.512	3.436	3.374	3.277	3.177	3.073
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250	3.153	3.053	2.948
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	3.209	3.147	3.050	2.949	2.844
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060	2.963	2.862	2.756
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986	2.889	2.788	2.681
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.277	3.156	3.061	2.985	2.922	2.825	2.723	2.616
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866	2.769	2.667	2.559
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817	2.720	2.617	2.509
20	5.871	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.837	2.774	2.676	2.573	2.464

v_1 = número de grados de libertad del numerador y v_2 = número de grados de libertad del denominador.

ANEXO 4

Tabla. valores tabulados de “t” para el test t-student para el 95% de confianza.

v 1T	60%	75%	80%	85%	90%	95%	97.5%	99%	99.5%	99.9%	99.95%
v 2T	20%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	98%	99%	99.8%	99.9%
1	0.3249	1.0000	1.3764	1.963	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	318.3	636.62
2	0.2887	0.8165	1.0607	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33	31.596
3	0.2767	0.7649	0.9785	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.21	12.941
4	0.2707	0.7407	0.9410	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	0.2672	0.7267	0.9195	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.869
6	0.2648	0.7176	0.9057	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	0.2632	0.7111	0.8960	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.408
8	0.2619	0.7064	0.8889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	0.2610	0.7027	0.8834	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781
10	0.2602	0.6998	0.8791	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144	4.587
11	0.2596	0.6974	0.8755	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025	4.437
12	0.2590	0.6955	0.8726	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930	4.318
13	0.2586	0.6938	0.8702	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852	4.221
14	0.2582	0.6924	0.8681	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787	4.140
15	0.2579	0.6912	0.8662	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733	4.073
16	0.2576	0.6901	0.8647	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686	4.015
17	0.2573	0.6892	0.8633	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646	3.965
18	0.2571	0.6884	0.8620	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.610	3.922
19	0.2569	0.6876	0.8610	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579	3.883
20	0.2567	0.6870	0.8600	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552	3.850
21	0.2566	0.6864	0.8591	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527	3.819
22	0.2564	0.6858	0.8583	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505	3.792
23	0.2563	0.6853	0.8575	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485	3.768
24	0.2562	0.6848	0.8569	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467	3.745
25	0.2561	0.6844	0.8562	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450	3.725
26	0.2560	0.6840	0.8557	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435	3.707
27	0.2559	0.6837	0.8551	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421	3.690
28	0.2558	0.6834	0.8546	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408	3.674
29	0.2557	0.6830	0.8542	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396	3.659
30	0.2556	0.6828	0.8538	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385	3.646
31	0.2556	0.6825	0.8534	1.054	1.309	1.695	2.039	2.453	2.744	3.375	3.634
32	0.2555	0.6822	0.8530	1.054	1.309	1.694	2.037	2.449	2.738	3.365	3.622
33	0.2554	0.6820	0.8527	1.053	1.308	1.692	2.034	2.445	2.733	3.356	3.611
34	0.2553	0.6818	0.8523	1.052	1.307	1.691	2.032	2.441	2.728	3.348	3.601
35	0.2553	0.6816	0.8520	1.052	1.307	1.690	2.030	2.437	2.723	3.340	3.591
36	0.2552	0.6814	0.8517	1.052	1.306	1.688	2.028	2.434	2.719	3.333	3.582
37	0.2551	0.6812	0.8515	1.051	1.305	1.687	2.026	2.431	2.715	3.326	3.574
38	0.2551	0.6810	0.8512	1.051	1.304	1.686	2.024	2.429	2.712	3.319	3.566
39	0.2550	0.6809	0.8509	1.051	1.304	1.685	2.022	2.426	2.708	3.313	3.558
40	0.2550	0.6807	0.8507	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307	3.551
41	0.2550	0.6805	0.8505	1.050	1.303	1.683	2.019	2.421	2.701	3.301	3.544
42	0.2549	0.6803	0.8503	1.050	1.302	1.683	2.017	2.419	2.698	3.296	3.537
43	0.2549	0.6802	0.8501	1.049	1.302	1.682	2.016	2.417	2.695	3.291	3.531
44	0.2549	0.6800	0.8499	1.049	1.301	1.681	2.015	2.415	2.692	3.286	3.525
45	0.2548	0.6799	0.8497	1.049	1.301	1.680	2.014	2.413	2.689	3.281	3.519
46	0.2548	0.6798	0.8496	1.048	1.300	1.679	2.013	2.411	2.686	3.277	3.514
47	0.2548	0.6797	0.8494	1.048	1.300	1.678	2.012	2.409	2.684	3.273	3.509
48	0.2547	0.6796	0.8492	1.048	1.299	1.677	2.011	2.407	2.682	3.269	3.504
49	0.2547	0.6795	0.8490	1.048	1.299	1.676	2.010	2.405	2.680	3.265	3.500
50	0.2547	0.6794	0.8489	1.047	1.299	1.676	2.009	2.403	2.678	3.261	3.496

ANEXO 5

Tablas. Mínimos cuadrados para la evaluación de la “LINEALIDAD”

Evaluación de la regresión lineal para el rango bajo:

Conc. $mg SO_4^{2-} / L$	N.T.U.	$(X_i - \bar{X})^2$	$(X_i)^2$	$(Y_i - \bar{Y})^2$	$(X_i - \bar{X}) \cdot (Y_i - \bar{Y})$	Residuos
1	2,00	17,36	1,00	160,87	52,85	-0,75
1	3,50	17,36	1,00	125,07	46,60	0,75
1	4,00	17,36	1,00	114,13	44,51	1,25
1	2,00	17,36	1,00	160,87	52,85	-0,75
1	3,00	17,36	1,00	136,50	48,68	0,25
1	2,00	17,36	1,00	160,87	52,85	-0,75
1	3,50	17,36	1,00	125,07	46,60	0,75
1	3,00	17,36	1,00	136,50	48,68	0,25
1	2,50	17,36	1,00	148,43	50,76	-0,25
1	3,00	17,36	1,00	136,50	48,68	0,25
2	4,00	10,03	4,00	114,13	33,83	-1,62
2	6,00	10,03	4,00	75,40	27,50	0,38
2	4,50	10,03	4,00	103,70	32,25	-1,12
2	5,00	10,03	4,00	93,77	30,66	-0,62
2	7,00	10,03	4,00	59,03	24,33	1,38
2	6,00	10,03	4,00	75,40	27,50	0,38
2	7,00	10,03	4,00	59,03	24,33	1,38
2	5,50	10,03	4,00	84,33	29,08	-0,12
2	7,00	10,03	4,00	59,03	24,33	1,38
2	5,00	10,03	4,00	93,77	30,66	-0,62
4	10,00	1,36	16,00	21,93	5,46	-1,34
4	12,50	1,36	16,00	4,77	2,55	1,16
4	11,00	1,36	16,00	13,57	4,30	-0,34
4	10,50	1,36	16,00	17,50	4,88	-0,84
4	11,50	1,36	16,00	10,13	3,71	0,16
4	9,50	1,36	16,00	26,87	6,05	-1,84
4	11,00	1,36	16,00	13,57	4,30	-0,34
4	11,50	1,36	16,00	10,13	3,71	0,16
4	13,50	1,36	16,00	1,40	1,38	2,16
4	13,00	1,36	16,00	2,83	1,96	1,66
6	16,50	0,69	36,00	3,30	1,51	-0,57
6	16,50	0,69	36,00	3,30	1,51	-0,57
6	16,50	0,69	36,00	3,30	1,51	-0,57
6	17,00	0,69	36,00	5,37	1,93	-0,07
6	16,50	0,69	36,00	3,30	1,51	-0,57
6	16,50	0,69	36,00	3,30	1,51	-0,57

6	17,00	0,69	36,00	5,37	1,93	-0,07
6	17,00	0,69	36,00	5,37	1,93	-0,07
6	16,00	0,69	36,00	1,73	1,10	-1,07
6	16,00	0,69	36,00	1,73	1,10	-1,07
8	22,00	8,03	64,00	53,53	20,73	-0,80
8	22,00	8,03	64,00	53,53	20,73	-0,80
8	25,00	8,03	64,00	106,43	29,23	2,20
8	22,50	8,03	64,00	61,10	22,15	-0,30
8	22,00	8,03	64,00	53,53	20,73	-0,80
8	22,00	8,03	64,00	53,53	20,73	-0,80
8	22,50	8,03	64,00	61,10	22,15	-0,30
8	24,00	8,03	64,00	86,80	26,40	1,20
8	23,00	8,03	64,00	69,17	23,56	0,20
8	24,00	8,03	64,00	86,80	26,40	1,20
10	26,50	23,36	100,00	139,63	57,11	-2,02
10	30,00	23,36	100,00	234,60	74,03	1,48
10	30,50	23,36	100,00	250,17	76,45	1,98
10	28,00	23,36	100,00	177,33	64,36	-0,52
10	30,00	23,36	100,00	234,60	74,03	1,48
10	29,00	23,36	100,00	204,97	69,20	0,48
10	27,50	23,36	100,00	164,27	61,95	-1,02
10	28,50	23,36	100,00	190,90	66,78	-0,02
10	28,50	23,36	100,00	190,90	66,78	-0,02
10	28,50	23,36	100,00	190,90	66,78	-0,02

Evaluación de la regresión lineal para el rango alto:

Conc. mg SO ₄ ²⁻ /L	N.T.U.	(X _i - \bar{X}) ²	(X _i) ²	(Y _i - \bar{Y}) ²	(X _i - \bar{X}) · (Y _i - \bar{Y})	Residuos
10	27,04	225	100	1753,39	628,10	-1,25
10	28,54	225	100	1630,02	605,60	0,25
10	27,07	225	100	1750,88	627,65	-1,22
10	28,13	225	100	1663,29	611,75	-0,16
10	28,13	225	100	1663,29	611,75	-0,16
10	28,08	225	100	1667,37	612,50	-0,21
10	27,58	225	100	1708,46	620,00	-0,71
10	28,07	225	100	1668,19	612,65	-0,22
10	27,07	225	100	1750,88	627,65	-1,22
10	28,07	225	100	1668,19	612,65	-0,22
15	43,03	100	225	669,57	258,76	1,21
15	42,04	100	225	722,19	268,74	0,21
15	41,07	100	225	775,26	278,44	-0,76
15	40,13	100	225	828,49	287,84	-1,70
15	43,13	100	225	664,79	257,84	1,30

15	42,58	100	225	693,45	263,34	0,75
15	41,08	100	225	774,70	278,34	-0,75
15	39,07	100	225	890,63	298,44	-2,76
15	42,07	100	225	720,57	268,44	0,24
15	41,07	100	225	775,26	278,44	-0,76
20	56,53	25	400	153,17	61,88	1,17
20	57,04	25	400	140,98	59,37	1,67
20	54,07	25	400	220,33	74,22	-1,30
20	56,13	25	400	163,42	63,92	0,76
20	53,63	25	400	233,59	76,42	-1,74
20	55,08	25	400	191,37	69,17	-0,29
20	56,08	25	400	164,70	64,17	0,71
20	55,57	25	400	178,05	66,72	0,20
20	56,07	25	400	164,96	64,22	0,70
20	56,07	25	400	164,96	64,22	0,70
25	69,03	0	625	0,02	0,00	0,12
25	71,04	0	625	4,52	0,00	2,13
25	67,07	0	625	3,40	0,00	-1,84
25	69,13	0	625	0,05	0,00	0,22
25	69,13	0	625	0,05	0,00	0,22
25	67,08	0	625	3,36	0,00	-1,83
25	70,58	0	625	2,78	0,00	1,67
25	69,07	0	625	0,02	0,00	0,16
25	72,57	0	625	13,37	0,00	3,66
25	70,07	0	625	1,34	0,00	1,16
30	81,03	25	900	146,99	60,62	-1,42
30	82,54	25	900	185,68	68,13	0,09
30	82,07	25	900	173,09	65,78	-0,38
30	83,63	25	900	216,58	73,58	1,18
30	83,13	25	900	202,11	71,08	0,68
30	84,08	25	900	230,02	75,83	1,63
30	83,08	25	900	200,69	70,83	0,63
30	83,07	25	900	200,41	70,78	0,62
30	83,07	25	900	200,41	70,78	0,62
30	84,07	25	900	229,72	75,78	1,62
35	96,03	100	1225	735,71	271,24	0,04
35	99,04	100	1225	907,61	301,27	3,04
35	95,07	100	1225	26,16	261,57	-0,93
35	96,13	100	1225	27,22	272,17	0,13
35	96,13	100	1225	27,22	272,17	0,13
35	96,58	100	1225	27,67	276,67	0,58
35	98,08	100	1225	29,17	291,67	2,08
35	96,07	100	1225	27,16	271,57	0,07
35	97,07	100	1225	28,16	281,57	1,07
35	98,07	100	1225	29,16	291,57	2,07

40	104,03	225	1600	35,12	526,86	-5,50
40	106,04	225	1600	37,13	556,90	-3,50
40	107,07	225	1600	38,16	572,35	-2,47
40	109,63	225	1600	40,72	610,75	0,09
40	109,63	225	1600	40,72	610,75	0,09
40	109,08	225	1600	40,17	602,50	-0,46
40	109,08	225	1600	40,17	602,50	-0,46
40	107,07	225	1600	38,16	572,35	-2,47
40	109,57	225	1600	40,66	609,85	0,03

ANEXO 6

Tablas. Mínimos cuadrados para la evaluación de la "SELECTIVIDAD"

RANGO BAJO

- Sin matriz

Concentración mg SO ₄ ²⁻ /L	N.T.U.	Concentración Real mg SO ₄ ²⁻ /L	Y _{pred.}	Y _i - Y _{pred}	(Y _i - Y _{pred}) ²
1,00	2,00	0,98	2,0548	-0,0548	0,0030
1,00	2,00	0,98	2,0548	-0,0548	0,0030
2,00	4,00	1,67	4,9616	-0,9616	0,9248
2,00	6,00	2,36	4,9616	1,0384	1,0782
4,00	11,00	4,08	10,7753	0,2247	0,0505
4,00	10,00	3,73	10,7753	-0,7753	0,6012
6,00	16,00	5,80	16,5890	-0,5890	0,3470
6,00	18,00	6,49	16,5890	1,4110	1,9908
8,00	23,00	8,21	22,4027	0,5973	0,3567
8,00	22,00	7,86	22,4027	-0,4027	0,1622
10,00	29,00	10,27	28,2164	0,7836	0,6140
10,00	27,00	9,58	28,2164	-1,2164	1,4797

- Con matriz

Concentración mg SO ₄ ²⁻ /L	N.T.U.	Concentración Real mg SO ₄ ²⁻ /L	Y _{pred.}	Y _i - Y _{pred}	(Y _i - Y _{pred}) ²
1,00	5,00	1,06	4,8356	0,1644	0,0270
1,00	5,00	1,06	4,8356	0,1644	0,0270
2,00	8,00	2,10	7,7151	0,2849	0,0812
2,00	8,00	2,10	7,7151	0,2849	0,0812
4,00	12,00	3,49	13,4740	-1,4740	2,1726
4,00	13,00	3,84	13,4740	-0,4740	0,2247
6,00	19,00	5,92	19,2329	-0,2329	0,0542
6,00	20,00	6,27	19,2329	0,7671	0,5885

8,00	26,00	8,35	24,9918	1,0082	1,0165
8,00	25,00	8,00	24,9918	0,0082	0,0001
10,00	31,00	10,09	30,7507	0,2493	0,0622
10,00	30,00	9,74	30,7507	-0,7507	0,5635

RANGO ALTO

- Sin matriz

Concentración mg SO ₄ ²⁻ /L	N.T.U. Y _i	Concentración Real mg SO ₄ ²⁻ /L	Y _{pred.}	Y _i - Y _{pred}	(Y _i - Y _{pred}) ²
10,00	27,57	9,70	28,4107	-0,8457	0,7152
10,00	28,57	10,06	28,4107	0,1543	0,0238
15,00	41,57	14,73	42,3214	-0,7564	0,5722
15,00	40,57	14,37	42,3214	-1,7564	3,0850
20,00	55,57	19,76	56,2321	-0,6671	0,4451
20,00	56,57	20,12	56,2321	0,3329	0,1108
25,00	70,57	25,15	70,1429	0,4221	0,1782
25,00	69,57	24,79	70,1429	-0,5779	0,3339
30,00	84,57	30,18	84,0536	0,5114	0,2616
30,00	83,57	29,82	84,0536	-0,4886	0,2387
35,00	97,57	34,86	97,9643	-0,3993	0,1594
35,00	98,57	35,22	97,9643	0,6007	0,3609
40,00	109,57	39,17	111,8750	-2,3100	5,3361
40,00	111,57	39,89	111,8750	-0,3100	0,0961

- Con matriz

Concentración mg SO ₄ ²⁻ /L	N.T.U. Y _i	Concentración Real mg SO ₄ ²⁻ /L	Y _{pred.}	Y _i - Y _{pred}	(Y _i - Y _{pred}) ²
10,00	38,73	10,16	38,2836	0,4414	0,1949
10,00	38,73	10,16	38,2836	0,4414	0,1949
15,00	51,73	14,78	52,3371	-0,6121	0,3747
15,00	50,73	14,43	52,3371	-1,6121	2,5990
20,00	67,73	20,47	66,3907	1,3343	1,7803
20,00	66,73	20,12	66,3907	0,3343	0,1117
25,00	80,73	25,10	80,4443	0,2807	0,0788
25,00	79,73	24,74	80,4443	-0,7193	0,5174
30,00	94,73	30,08	94,4979	0,2271	0,0516
30,00	93,73	29,73	94,4979	-0,7729	0,5973
35,00	109,73	35,42	108,5514	1,1736	1,3773
35,00	108,73	35,06	108,5514	0,1736	0,0301
40,00	121,73	39,69	122,6050	-0,8800	0,7744
40,00	122,73	40,04	122,6050	0,1200	0,0144

ANEXO 7

Figuras. De los materiales usados.



Micropipetas Eppendorf de 10 y 1 mL y una Nichyrio de 10 mL (amarillo)

ANEXO 8

Figuras. De los equipos usados.



- a) Ultrasonido LACTAN Elma ®; b) Balanza analítica DENVER INSTRUMENT;
c) Conductímetro WTW.



- d) pH-metro SevenCompact; e) calefactor de bloque ECO 25 Thermoreactor; f)
Estufa MEMMERT



- g) Titulador electrónico TITRETE®; h) Cronometro OAKTON; i) Agitador
magnético con calentador IKAMAG RCT.



j) Generador de agua Desionizada RIOS; k) Generador de agua Mili-Q SARTORIUS; l) Bomba de vacío.



Turbidímetro AL 1000 (Aqua Lytic)

ANEXO 9

Figuras. Muestreo de agua en el macro distrito de Cotahuma.



Toma de la muestra para análisis microbiológico.



Medida del *pH*.



Medida de la conductividad.



Medida del oxígeno disuelto.

ANEXO 10

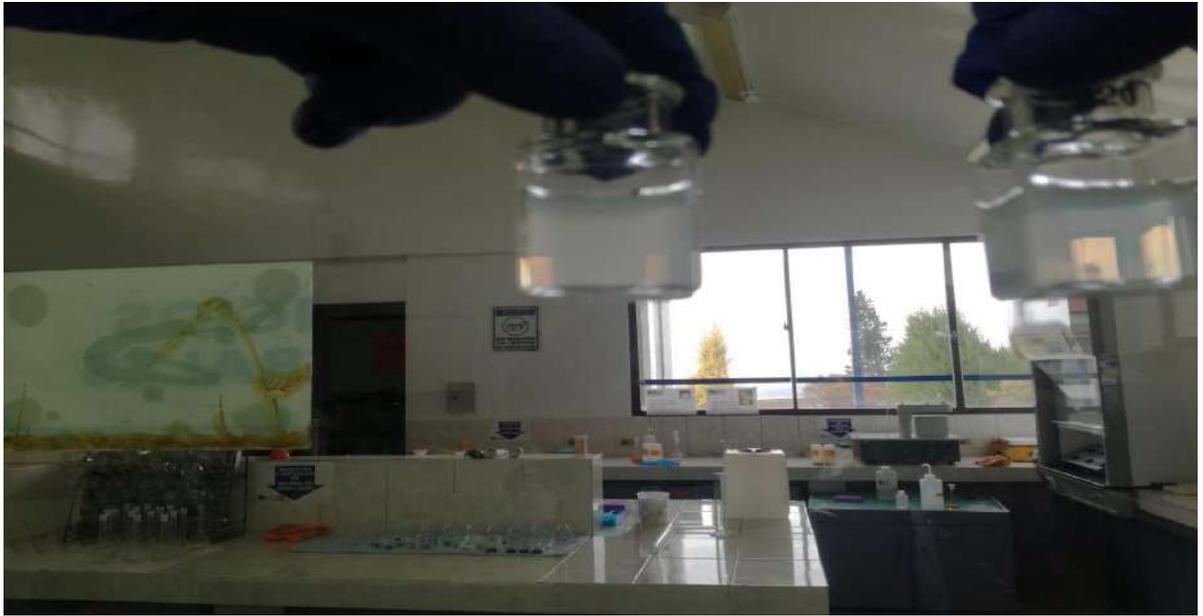
Figuras. Muestras de una hidroeléctrica ubicada en Zongo.



ANEXO 11

Figuras. Equipo que usa EPSAS para la determinación de sulfatos.





Equipo HACH DR 5000; Porta muestras

ANEXO 12

Figuras. Determinación de sulfatos en los predios del L.C.A.



ANEXO 13

Figuras. Estándar de trabajo de sulfatos de 1000 mg/L y estándar de turbidez de 12,7 N.T.U. respectivamente.

