

VALIDACIÓN DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS DE ALCALINIDAD, CLORUROS
Y pH DE LA EAAAM-ESP.

JOSÉ DAVID PÉREZ SÁNCHEZ

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2018

VALIDACIÓN DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS DE ALCALINIDAD, CLORUROS
Y pH, DE LA EAAAM-ESP.

JOSÉ DAVID PÉREZ SÁNCHEZ

Proyecto integral de grado para optar por el título de
INGENIERO QUÍMICO

Director
MILTON GIOVANNY HOMEZ MOLANO
Ingeniero Químico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2018

Nota de aceptación

IQ. Elizabeth Torres G.

Diana Morales Fonseca. MSc

David Leonardo Sotelo. MSc

Bogotá D.C., 23 de octubre de 2018.

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y rector del claustro:

Dr. JAIME POSADA DÍAZ

Vice-rector de Desarrollo y Recursos Humanos:

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vice-rectora Académica y de Posgrados:

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Decano Facultad de Ingeniería:

Dr. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa de Ingeniería Química:

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

Es primordial dar gracias a Dios y a la Santísima Virgen de Chiquinquirá, por iluminarme con aquellas personas que me han acompañado durante esta etapa que finaliza, puesto que son ellas a las que dedico este triunfo.

Mis Padres Jorge Heladio y Nohora Luisa, quienes son el pilar fundamental de mi formación, ya que me brindaron la posibilidad de ser lo que soy hoy, una semejanza de lo mejor de cada uno de ustedes respeto, carisma y ganas de salir adelante, afrontando cada situación que se presenta en el camino.

A mis hermanos Jorge Luis y Andrés Felipe, los que de una u otra forma estuvieron dispuestos a aprender algo al lado mío. Son ellos los que me enseñan el rumbo profesional y aconsejan, que el esfuerzo y compromiso son el camino a seguir para lograr los triunfos.

A mi novia, por recorrer junto a mí esta etapa de la vida que nos ha dejado muchas enseñanzas, por tener esa disciplina y cariño que me infundiste durante la carrera, demostrándome que ese pequeño tiempo más de dedicación, es la fortaleza que consagra al profesional.

Mis amigos y compañeros de estudio, gracias a ustedes viví cosas que no olvidare, como las tardes de estudio y encuentros socio-académicos. Sin importar el momento, la característica principal fue la risa que surgía entre nosotros, haciendo que este camino sea alegre y fácil de transcurrir.

A mi Familia, especialmente a mi abuelita, quien ora por el bienestar de todos y que promulga que todo lo que nos propongamos y hagamos sea bajo el manto del Señor.

José David Pérez Sánchez

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos por su apoyo incondicional a:

El Ingeniero Milton Giovanni Homez Molano, por haber aceptado la realización del proyecto de grado, por abrirnos las puertas a esta nueva experiencia.

A la Ingeniera Elizabeth Torres, por su confianza, preocupación y apoyo, antes, durante y después de la realización de este proyecto.

A la ingeniera Natalia López Quintero quien ayudo y gestiono la realización de este proyecto aportando sus conocimientos.

A los docentes de la Universidad de América por ser realmente la fuente de formación académica, proporcionando sus conocimientos para la formación de profesionales íntegros.

A todas las personas que de alguna u otra manera nos acompañaron y apoyaron durante el desarrollo de este proyecto.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
OBJETIVOS	20
1. GENERALIDADES	21
1.1 DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA	21
1.2 LABORATORIO	23
1.3 MARCO TEÓRICO	23
1.3.1 Métodos analíticos	24
1.3.2 Indicadores	25
1.3.3 Error	25
1.3.4 Validación de los métodos	25
1.3.5 Parámetros de validación	27
1.4 ALCALINIDAD	28
1.5 CLORUROS	29
1.6 POTENCIAL DE HIDROGENO (pH)	29
2. DIAGNOSTICO	31
2.1 DESARROLLO DEL DIAGNOSTICO	31
2.2 NIVEL DE CUMPLIMIENTO	31
2.3 REVISIÓN DE LOS MÉTODOS	33
2.3.1 Condiciones generales	34
2.3.1.1 Condiciones de laboratorio	34
2.3.1.2 Evaluación de equipos, materiales y reactivos	34
2.3.2 Condiciones previas procedimientos	35
2.3.3 Condiciones específicas	36
2.3.3.1 Alcalinidad	36
2.3.3.2 Cloruros	36
2.3.3.3 pH	36

2.4	DOFA	37
3.	ACCIONES CORRECTIVAS	37
4.	METODOLOGÍA DE VALIDACIÓN	40
4.1	SELECCIÓN DEL MÉTODO.	41
4.2	REACTIVOS, EQUIPOS Y MATERIAL.	41
4.2.1	Reactivos	42
4.2.2	Equipos	42
4.2.3	Material de laboratorio.	44
4.3	PREPARACIÓN DE LOS EQUIPOS Y MATERIAL VOLUMÉTRICO	44
4.4	PROCEDIMIENTO PARA LA RECOLECCIÓN DE MUESTRAS	45
4.5	PROCEDIMIENTOS	45
4.6	CURVA DE CALIBRACIÓN	53
4.6.1	Alcalinidad	53
4.6.2	Cloruros	54
4.6.3	pH	54
4.7	PREPARACIÓN DE ENSAYOS	57
4.8	PARÁMETROS DE VALIDACIÓN	58
4.8.1	Intervalo lineal de trabajo y Sensibilidad	59
4.8.2	Exactitud	60
4.8.2.1	Exactitud muestras sin adición	60
4.8.2.2	Exactitud muestras con adición	61
4.8.3	Precisión	61
4.8.4	Límite de detección del método (LDM) y Límite de cuantificación (LC)	62
4.8.5	Incertidumbre	62
5.	DETERMINACIÓN PARÁMETROS DE VALIDACIÓN Y ANÁLISIS	64
5.1	ALCALINIDAD	64
5.1.1	Estandarización soluciones	64
5.1.2	Intervalo lineal de trabajo y Sensibilidad	65

5.1.3	Exactitud	66
5.1.3.1	Exactitud sin adicionados	66
5.1.3.2	Exactitud con adicionados	67
5.1.4	Precisión	67
5.1.5	Límite de detección y cuantificación	70
5.1.6	Incertidumbre	70
5.2	CLORUROS	70
5.2.1	Estandarización soluciones	70
5.2.2	Intervalo lineal de trabajo y Sensibilidad	71
5.2.3	Exactitud	72
5.2.3.1	Exactitud sin adicionados	72
5.2.3.2	Exactitud con adicionados	73
5.2.4	Precisión	74
5.2.5	Límite de detección y cuantificación	76
5.2.6	Incertidumbre	76
5.3	pH	77
5.3.1	Intervalo lineal de trabajo y Sensibilidad	77
5.3.2	Precisión	77
5.3.3	Límites de alarma y control	79
5.3.4	Incertidumbre	81
5.4	Resultados de la validación del método	81
6.	DOCUMENTACIÓN	85
6.1	PROTOCOLOS DE VALIDACIÓN	85
6.2	INFORMES	85
6.3	PROCEDIMIENTOS ESTÁNDAR	¡Error! Marcador no definido.
7.	CONCLUSIONES	86
8.	RECOMENDACIONES	87

BIBLIOGRAFÍA

88

ANEXOS

90

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Cobertura servicios EAAAM-ESP	21
Cuadro 2. Métodos analíticos	24
Cuadro 3. Indicadores acido-base	25
Cuadro 4. Tipos de validación	26
Cuadro 5. Parámetros de validación	28
Cuadro 6. Lista de verificación numeral 5.4 norma NTC ISO 17025	32
Cuadro 7. Evaluación condiciones de Laboratorio	34
Cuadro 8. Evaluación de equipos materiales y reactivos	35
Cuadro 9. Evaluación condiciones procedimientos	35
Cuadro 10. Evaluación procedimiento método para determinar Alcalinidad	36
Cuadro 11. Evaluación procedimiento método para determinar Cloruros	36
Cuadro 12. Evaluación procedimiento método para determinar pH	36
Cuadro 13. Metodología para establecer acciones correctivas	38
Cuadro 14. Acciones correctivas por método	39
Cuadro 15. Selección método	41
Cuadro 16. Reactivos validación	42
Cuadro 17. Equipos	42
Cuadro 18. Material de laboratorio	44
Cuadro 19. Procedimientos Alcalinidad	46
Cuadro 20. Procedimientos Cloruros	50
Cuadro 21. Procedimientos pH	52
Cuadro 22. Descripción de muestras ensayos volumétricos	57
Cuadro 23. Codificación ensayos	58
Cuadro 24. Parámetros a validar por tipo de prueba	58
Cuadro 25. Interpretación coeficiente de variación	60
Cuadro 26. Graficas control pH	80

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Volumen empleado para la titulación de H ₂ SO ₄	64
Tabla 2. Resultados evaluación estadística curva de calibración	66
Tabla 3. Resultados prueba Exactitud, concentración 100 mg/L de Na ₂ CO ₃	66
Tabla 4. Evaluación estadística prueba Exactitud Alcalinidad	67
Tabla 5. Resultados prueba exactitud con adicionados	67
Tabla 6. Concentración experimental (mg/L Na ₂ CO ₃)	68
Tabla 7. Coeficiente desviación ensayo precisión Alcalinidad	68
Tabla 8. Análisis estadístico ensayo Alcalinidad (ANOVA)	69
Tabla 9. Prueba F Alcalinidad	69
Tabla 10. Volumen empleado para la titulación de H ₂ SO ₄	71
Tabla 11. Resultados evaluación estadística curva de calibración	71
Tabla 12. Resultados prueba Exactitud, concentración teórica 50 mg/L de Cl ⁻	73
Tabla 13. Evaluación estadística prueba Exactitud Cloruros	73
Tabla 14. Resultados prueba exactitud con adicionados	74
Tabla 15. Concentración experimental (mg/L Cl ⁻)	74
Tabla 16. Coeficiente desviación ensayo precisión Cloruros	75
Tabla 17. Análisis estadístico ensayo Cloruros (ANOVA)	75
Tabla 18. Prueba F Cloruros	76
Tabla 19. Resultados evaluación estadística curva de calibración pH	77
Tabla 20. Resultados prueba precisión pH	78
Tabla 21. Coeficiente desviación ensayo precisión Cloruros	78
Tabla 22. Análisis estadístico ensayo Alcalinidad (ANOVA)	78
Tabla 23. Prueba F Cloruros	79
Tabla 24. Limite detección y cuantificación pH	79
Tabla 25. Resultados Validación pH	81
Tabla 26. Resultados validación pH	82
Tabla 27. Resultados validación pH	82

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Localización EAAAM-ESP	22
Figura 2. Laboratorio EAAAM-ESP	23
Figura 3. Tipos de errores	25
Figura 4. Procedimiento validación métodos analíticos	27
Figura 5. DOFA	37

LISTA DE GRAFICAS

	pág.
Gráfica 1. Curva de calibración alcalinidad	65
Gráfica 2. Curva de calibración Cloruros	71
Gráfica 3. Curva de calibración Cloruros	77

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Respuesta instrumental curva de calibración	91
Anexo B. Respuesta instrumental Precisión	94

GLOSARIO

AGUA POTABLE O AGUA PARA CONSUMO HUMANO: es aquella que por cumplir las características físicas, químicas y microbiológicas, en las condiciones señaladas en el presente decreto y demás normas que la reglamenten, es apta para consumo humano. Se utiliza en bebida directa, en la preparación de alimentos o en la higiene personal.

ANALITO: especie química que puede ser identificada y cuantificada, es decir, determinar su cantidad y concentración en un proceso de medición química.

ALCALINIDAD: capacidad de neutralizar ácidos y constituye la suma de todas las bases titulables, es la medida de una propiedad agregada del agua, y solamente puede interpretarse en términos de sustancias específicas cuando se conoce la composición química de la muestra.

BLANCO: es un sistema físico que no contiene muestra real y por consiguiente no debería contener el analito de interés, pero debe contener todos los reactivos que se utilizan en el método de análisis, y debe ser sometido a las mismas condiciones y al mismo procedimiento que las muestras reales.

CURVAS DE CALIBRACIÓN: las curvas de calibración son gráficos construidos con cantidades conocidas de una sustancia estas se utilizan para determinar la cantidad de esta sustancia presente en una muestra incógnita.

CLORUROS: anión inorgánico que se encuentra en mayor concentración en aguas de consumo y aguas de desecho.

ENSAYO: grupo de muestras analizadas en diferentes días que pueden ser continuos o alternos con una diferencia máxima de 3 días entre un ensayo y el otro

MÉTODO ANALÍTICO: proceso de medición de una propiedad que expresa una especie de interés

MUESTRA: cada sistema físico que sea sometido al procedimiento de análisis siguiendo el método que se está estandarizando, ya sea un blanco o un estándar.

pH: potencial de Hidrogeno. Es la medida del nivel de alcalinidad o acidez que tiene una sustancia.

PROTOCOLO DE VALIDACIÓN: procedimiento escrito que indica cómo la validación será desarrollada, entre los cuales se incluyen los parámetros de prueba y criterios de aceptación.

RESUMEN

La EAAAM-ESP E.S.P. fue creada en 1994 como una empresa industrial y comercial del Estado, de orden municipal, la cual presta los servicios de acueducto, alcantarillado y aseo en el municipio de Madrid, a lo largo de este proyecto se puede encontrar una descripción respecto a las condiciones actuales del laboratorio y el desarrollo de los métodos de Alcalinidad, Cloruros y pH.

Basándose en las condiciones actuales del laboratorio y de los métodos se establecerán e implantarán algunas acciones correctivas con el propósito de mejorar las condiciones operacionales del laboratorio.

Posteriormente se planteó una metodología con el fin de determinar los parámetros de validación, donde se incluía los criterios de aceptación y las herramientas estadísticas para lograr tal fin.

Mediante un desarrollo experimental se hicieron las pruebas planteadas en la metodología, permitiendo determinar los parámetros de validación concluyendo la idoneidad de los métodos para ser aplicados en el laboratorio. Se generó documentación de los protocolos de validación para cada uno de los métodos.

PALABRAS CLAVE: Técnicas analíticas, Agua potable, ISO 17025, Parámetros de validación.

INTRODUCCIÓN

La Empresa de Acueducto, Alcantarillado y Aseo de Madrid (EAAAM-ESP), presta los servicios de acueducto, alcantarillado y aseo en la cabecera municipal del municipio de Madrid y en su zona rural. Entre las actividades realizadas por el acueducto en sus procesos de potabilización y suministro de agua, se deben hacer controles a las propiedades fisicoquímicas y microbiológicas del agua, garantizando que esta se encuentra dentro de los rangos establecidos por la Resolución número 2115 de 2007, mediante la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. Para el control de la calidad del agua, la empresa cuenta con un laboratorio donde realiza el análisis de las muestras tomadas, sin embargo, tiene que garantizar que mediante sus métodos analíticos proporciona resultados confiables y válidos, lo anterior no implica que los resultados presentados por el laboratorio no sean verídicos.

Teniendo en consideración que las operaciones de un procedimiento de medida suponen errores aleatorios o también sistemáticos, debido a defectos en la instrumentación, defectos en el operador y defectos en el método de análisis por lo tanto el objetivo de la validación de un procedimiento analítico es demostrar que es apto para el propósito indicado, con el fin de obtener métodos confiables y reproducibles.

A raíz de lo anterior el laboratorio vio la necesidad de validar los métodos de análisis de Alcalinidad, Cloruros y pH, empezando por un diagnóstico de las condiciones del laboratorio respecto al numeral 5.4 de la norma NTC ISO 17025 y de las condiciones operacionales de cada uno de los métodos respecto a los procedimientos del libro "Manual de métodos fisicoquímicos para el análisis de aguas para consumo humano", luego mediante una metodología se clasificaron las inconformidades permitiendo establecer acciones correctivas.

Se determinaron los parámetros de validación recomendados por el INVIMA para cada uno de los métodos analíticos, donde siguiendo los criterios preestablecidos se determinaron su cumplimiento o no. Por último se generan protocolos de validación con el propósito de establecer la evidencia objetiva y permitir un examen periódico de los métodos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Validar las técnicas analíticas de alcalinidad, cloruros y pH de la EAAAM-ESP.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diagnosticar el estado actual de las técnicas analíticas de alcalinidad, cloruros y pH.
- Establecer las acciones correctivas de acuerdo al diagnóstico.
- Determinar los parámetros de validación de las técnicas analíticas de alcalinidad, cloruros y pH.
- Generar la documentación para la validación de las técnicas analíticas de alcalinidad, cloruros y pH.

1. GENERALIDADES

En este capítulo se explicarán aspectos relacionados a la Empresa de Acueducto, Alcantarillado y Aseo de Madrid (EAAAM-ESP), tales como creación, servicios que presta a la comunidad, ubicación, así mismo se detallarán características del laboratorio, también se presentará un marco teórico necesario para el desarrollo del proyecto.

1.1 DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA

La Empresa de Acueducto, Alcantarillado y Aseo de Madrid E.S.P. fue creada en 1994 como una empresa industrial y comercial del Estado, de orden municipal, con patrimonio propio e independiente, y autonomía presupuestal, jurídica y administrativa. Su objeto social es la prestación de servicios públicos domiciliarios en el municipio de Madrid, en el departamento de Cundinamarca. La empresa se certificó bajo la norma de calidad ISO 9001 de 2008.

La EAAAM-ESP, se localiza en la provincia de Sabana de Occidente y emplazado en el perímetro urbano del Municipio de Madrid, Cundinamarca, a 15 km de Bogotá D.C. para llegar a Madrid se debe tomar la calle 13, posteriormente se toma la Ruta nacional 50, pasando por las variantes del Municipio de Mosquera hasta finalmente llegar a Madrid. En la **Figura 1** se observa la ubicación de la empresa.

El municipio de Madrid en los últimos años ha tenido un desarrollo industrial y poblacional, lo cual ha permitido un aumento sostenido de suscriptores de la empresa. Contando en el año 2007 con 26268 usuarios que se benefician por los servicios prestados por la compañía. Se destaca que la empresa tiene una cobertura cercana al 100% de la población para los diferentes servicios que presta. En el **Cuadro 1** se presenta la cobertura de los servicios prestados.

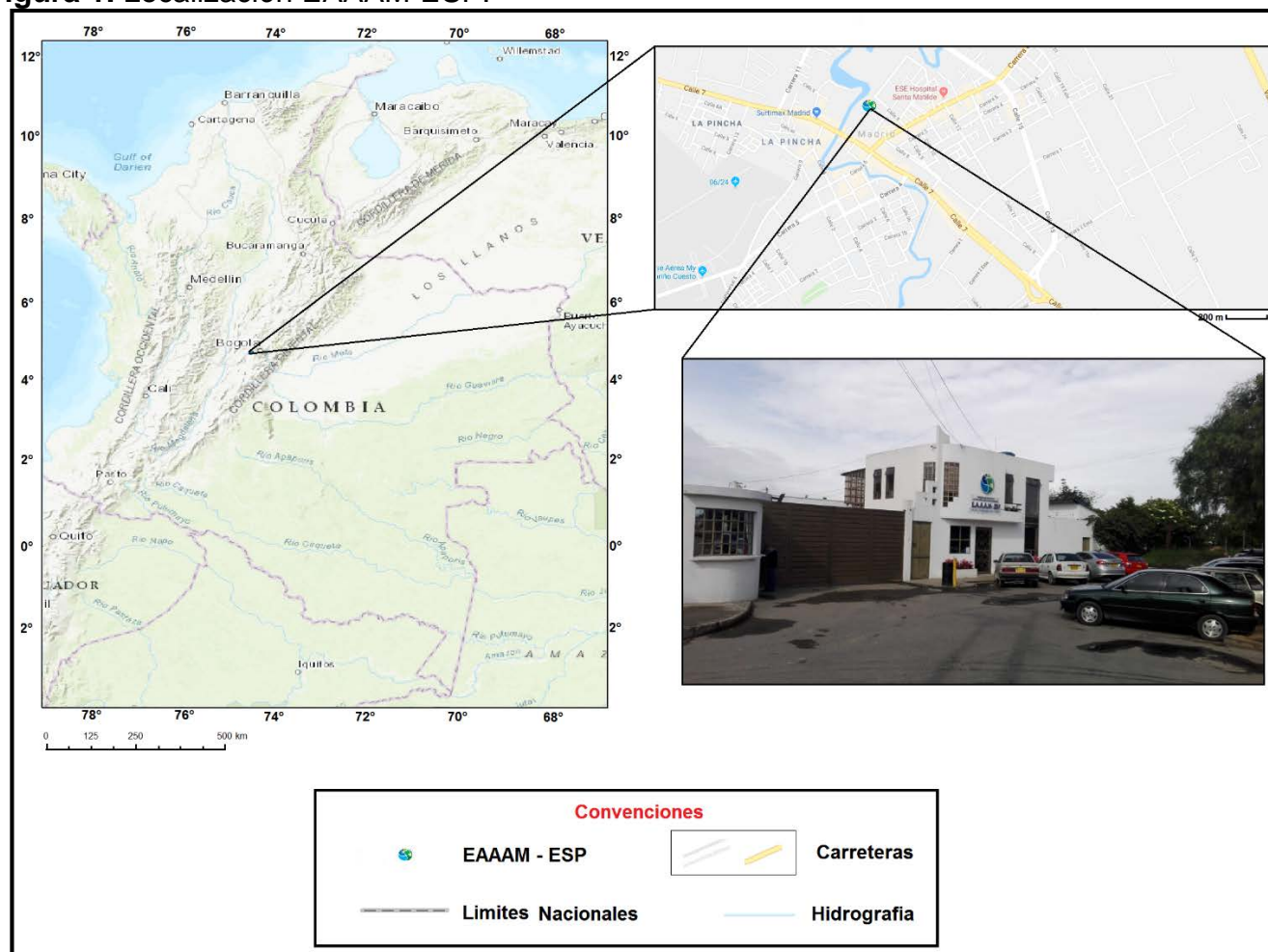
Cuadro 1. Cobertura servicios EAAAM-ESP.

Servicio	Cobertura
Acueducto	100%
Alcantarillado	97%
Aseo	100%

Fuente: EAAAM-ESP ESP.

La empresa cuenta con diferentes puntos de abastecimiento de agua, la cual es sometida a un proceso de potabilización en La Panta de Tratamiento. El servicio de alcantarillado se basa en una red hidráulica para captar el agua residual de los sectores residenciales, comercial, oficial e industrial, la cual es conducida a la Planta de Tratamiento de Agua Residual (PTAR), actualmente la empresa está contrayendo la PTAR Madrid I, que tiene como objetivo tratar el 50% de las aguas residuales del municipio.

Figura 1. Localización EAAAM-ESP.



Fuente: Elaboración propia basado en ANH. [En Línea]. <https://geovisor.anh.gov.co/#>. Modificado por el autor. [Citado 4 de octubre 2018]

1.2 LABORATORIO

La EAAAM-ESP cuenta con un laboratorio de aguas dotado con los equipos, reactivos y material de vidrio necesarios para efectuar los análisis fisicoquímicos y bacteriológicos básicos para el control de la calidad del agua, estos análisis son realizados con muestras de agua tratada. En la **Figura 2** se presenta una foto del laboratorio.

Figura 2. Laboratorio EAAAM-ESP.



Fuente: Elaboración propia.

La empresa con el fin de llevar a cabo un control de la calidad del agua que se distribuye por la red hidráulica, ha establecido para el muestreo de agua tratada puntos concertados con el fin de llevar una adecuado control de la calidad del agua en las diferentes partes del sistema hidráulico.

1.3 MARCO TEÓRICO

Los laboratorios deben demostrar que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables y adecuados, muchas de las decisiones que se toman están basadas en dichos resultados; Es de gran importancia contar con la validación de los métodos junto con otras actividades comprendidas en el control del aseguramiento de la calidad, por tal razón la Empresa de Acueducto y Alcantarillado de Madrid en su proceso de mejora continua ha decidido acreditarse en la ISO-IEC 17025 (Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración), dicha norma contiene todos los requisitos que tienen que cumplir los laboratorios de ensayo y de calibración si desean demostrar si poseen un sistema

de gestión, si son competentes y capaces de generar resultados válidos para esto se deben cumplir los siguientes requisitos:

- Contar con los equipos y personal capacitado para realizar los análisis fisicoquímicos y bacteriológicos
- Tener un plan y procedimientos para el muestreo
- Realizar auditorías Internas
- Mantener un Sistema de gestión
- Llevar a cabo acciones correctivas y preventivas
- Control de los documentos y registros
- Trazabilidad de las mediciones
- Subcontratación de ensayos y de calibraciones
- Contar con la validación de los métodos de ensayo
- Asegurar de la calidad de los resultados de ensayo
- Compra de servicios y suministros
- Manipulación de los ítems de ensayo
- Buenas Instalaciones y condiciones ambientales
- Control de trabajos de ensayos no conformes.

1.3.1 Métodos analíticos. Es posible cuantificar la presencia de ciertos componentes en el agua, esto se basa en principios analíticos, obteniendo resultados a partir de métodos gravimétricos, volumétricos y colorimétricos o espectrofotométricos. A continuación en el **Cuadro 2** se presentan los diferentes tipos de métodos analíticos.

Cuadro 2. Métodos analíticos.

Gravimétrico¹	Volumétrico²	Espectrofotométricos³
Se determina el peso de los sólidos que se obtienen de procesos como evaporación, filtración o precipitación. Se utiliza para determinar sólidos totales y volátiles, sólidos suspendidos y sulfatos.	“La titulación es el proceso de analizar el contenido de una sustancia determinando el volumen requerido de una solución estándar para completar una reacción particular en una cantidad conocida de muestra, mediante el uso de indicadores”, se puede determinar DQO, DBO, Alcalinidad, Dureza, Cloruros y Acidez	Consiste en determinar la capacidad de absorción por un sistema químico las radiaciones del espectro electromagnético correspondiente al intervalo visible (380 a 750 nm).

¹ TH.Y. Tebbutt, Fundamentos de Control de Calidad del Agua. Séptima edición. México: Limusa, 1999.

² ROMERO ROJAS, Jairo Alberto. Acuiquímica, Primera Edición. Bogotá: Presencia. Febrero de 1996.

³ PICKERING, W. Química analítica moderna. Editorial Reverté. Newcastle. 1980.

1.3.2 Indicadores. Según García⁴ son sustancias orgánicas de carácter ácido o básico débil, que tienen la propiedad de que su molécula y el ion correspondiente presentan coloraciones diferentes, es decir, el color compuesto disociado es diferente del no disociado. Solo es necesario agregar pocas gotas (3 gotas en general) para la determinación de permite que no se altere la acidez significativamente con la adición del indicador. En el **Cuadro 3** se presentan ejemplos de algunos indicadores son colores en los medios y pH de viraje.

Cuadro 3. Indicadores ácido-base.

Indicador	Medio ácido	Medio básico	pH de viraje
Amarillo de alizarina	Amarillo	Rojo	10.1-12
Anaranjado de metilo	Rojo	Amarillo	3.2-4.4
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	4.8-6.0
Tornasol	Rojo	Azul	4.7-8.3
Fenolftaleína	Incoloro	Rosa	8.2-10
Azul de timol	Rojo amarillo	Amarillo azul	1.2-2.8 8.0-9.6

Fuente: DORIA S., María Del Carmen. Experimentos de química en micro escala para nivel medio superior. Universidad Iberoamericana. México. 2009.

1.3.3 Error. Los resultados de una medición están acompañados de un error o incertidumbre, dado que no se puede llegar a obtener medidas libres de errores, el objetivo de la validación es minimizarlos. En la **Figura 3** las mediciones existen tres tipos de errores asociados a una medición experimental los cuales e describen en la siguiente figura.

1.3.4 Validación de los métodos. Según la Norma ISO 17025 es la confirmación, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto. El Laboratorio debe validar los métodos: no normalizados, los que desarrolla o diseña y los normalizados para el alcance previsto, así como las ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para el fin previsto.

La validación debe ser tan amplia como sea necesario para satisfacer las necesidades del tipo de aplicación o del campo de aplicación dados. El laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración sobre la aptitud del método para el uso previsto⁵.

⁴ GARCIA PEREZ, José Antonio. Química Teoría y problemas. Bogotá: Tébar Flores, 2000

⁵ ISO-IEC 17025. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Requisitos generales: Competencia de laboratorios de ensayo y calibración. Bogotá: Icontec, 2005.

Figura 3. Tipos de errores.

<p>Errores crasos o accidentales</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fácil reconocimiento. • Magnitud importante • Es necesario realizar un nuevo experimento.
<p>Errores sistemáticos o determinados</p> <ul style="list-style-type: none"> • Alteraciones operacionales bien definidas en el proceso analítico. • Tendencia de los resultados. • Se estiman por medio de la exactitud.
<p>Errores absolutos o indeterminados</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fluctuaciones típicas de la experimentación. • Se efectúan varias determinaciones del mismo analito. • Son estimados por la precisión.

Fuente: CARVAJAL, Adela. Métodos analíticos para la evaluación de la calidad fisicoquímica del agua. Universidad Nacional. Manizales. 2010. Modificado por el autor.

La validación también cuenta con una base experimental para obtener con claridad el rendimiento del método analítico, en el cual también se debe dar una evaluación, con el fin de conocer que el método cumple con los objetivos para el cual fue diseñado. En el **Cuadro 4** presentan los tres tipos de validación los cuales son estudios para demostrar y establecer evidencia documentada. Para el desarrollo de este proyecto se van a tener en cuenta la validación prospectiva y concurrente.

Cuadro 4. Tipos de validación.

Prospectiva	Concurrente	Retrospectiva
Información obtenida antes del proceso	Información obtenida durante la implementación	Revisión y análisis información histórica.

Fuente: LEON, Juan Carlos. Validación interna por el método de análisis carbón orgánico total (TOC) para la determinación de trazas de limpieza de hidrocortisona en biochem farmacéutica de Colombia s.a. BOGOTA, 2011.

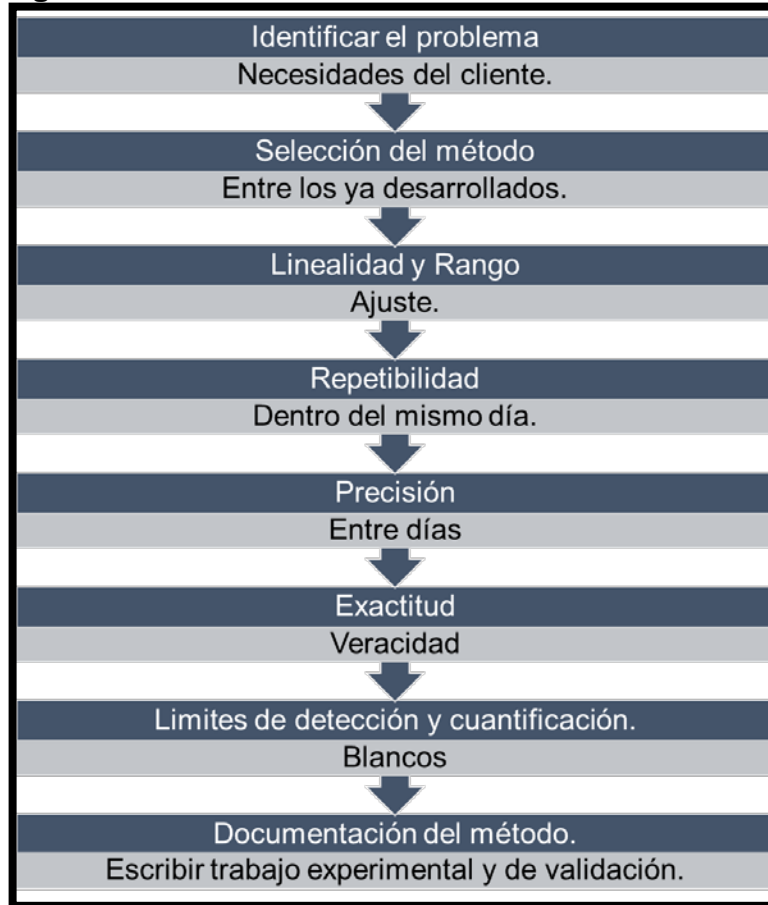
Según el INS los métodos analíticos tienen que ser validados o revalidados, si se presenta una de las siguientes características:

- Tras su desarrollo y antes de su uso en análisis de rutina
- Siempre que se modifiquen las condiciones operativas del método
- Siempre que se modifiquen las condiciones en las que el método fue validado. Por ejemplo cambio instrumento o equipo

- Cuando el control de calidad indica que el método proporciona, resultados fuera del margen establecido como aceptable

En la **Figura 4** se presentan las etapas de un procedimiento de validación según el Instituto Nacional de Salud.

Figura 4. Procedimiento validación métodos analíticos.



Fuente: INS. Manual de métodos fisicoquímicos básicos para el análisis de aguas para consumo humano. Bogotá. 2011. Modificado por el autor.

1.3.5 Parámetros de validación. Los parámetros de validación a evaluar para los métodos analíticos de alcalinidad, cloruros y pH son los que se describen en el **Cuadro 5**.

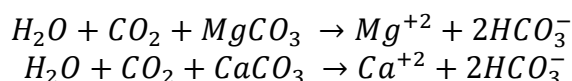
Cuadro 5. Parámetros de validación.

Parámetro	Descripción
Linealidad	Es la capacidad del método analítico para alcanzar resultados directamente proporcionales a la cantidad de analito en un rango definido. El rango y número de puntos depende de la aplicación del método, posteriormente se realiza un tratamiento matemático de los resultados.
Repetibilidad	Se considera como la precisión de un método realizados por el mismo analista, en el mismo laboratorio con la misma técnica y el mismo instrumento en un intervalo corto de tiempo.
Precisión	Es la medida del grado de concordancia entre análisis repetidos de una muestra. Los parámetros estadísticos que miden la precisión son: la desviación estándar, la varianza y el coeficiente de variación.
Exactitud	Se define como la cercanía de un resultado al valor verdadero, para este caso es el grado de aproximación entre el valor experimental y el valor real o de referencia, expresado en error o porcentaje de error. Los valores de referencia deberían ser trazables a las normas internacionales; los materiales de referencia certificados generalmente se aceptan como trazables. Es ideal que el material de referencia sea de matriz natural.
Límite de detección	Es la mínima cantidad de especie a identificar que genera una señal analítica significativamente diferente de la señal del blanco, el cual está dentro de un límite declarado de aceptación. El límite de detección se puede aceptar como la concentración que corresponda a 3 veces la Desviación estándar del blanco.
Límite de detección del método	Es la concentración mínima que puede ser medida con exactitud y precisión aceptables.
Límite de cuantificación	Cantidad mínima del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con una exactitud aceptable.
Robustez	Capacidad de un procedimiento para permanecer inalterado a pequeñas variaciones.

Fuente: CARVAJAL, Adela. Métodos analíticos para la evaluación de la calidad fisicoquímica del agua. Universidad Nacional. Manizales. 2010. Modificado por el autor.

1.4 ALCALINIDAD

Según Carvajal⁶ es la capacidad del agua para neutralizar ácidos, en la mayor parte de los acuíferos naturales es causada por sales de bicarbonato disueltos, que se forman por la acción de CO₂ sobre materiales básicos.



⁶ CARVAJAL, Adela. Métodos analíticos para la evaluación de la calidad fisicoquímica del agua. Universidad Nacional. Manizales. 2010.

Otras sales débiles como silicatos, fosfatos, boratos, también pueden contribuir en pequeñas cantidades a la alcalinidad. Aunque son muchos los materiales que pueden contribuir a la alcalinidad, en aguas naturales o tratadas' esta es primariamente una función del contenido de Carbonatos, Bicarbonatos e Hidróxidos.

Según el INS⁷ el método para la determinación de alcalinidad está basado en la reacción de un ácido estándar con los iones hidroxilo presentes en la muestra, producto de la disociación o la hidrolisis de solutos en solución. El valor de la medida puede variar dependiendo del indicador utilizado.

Una baja alcalinidad disminuye la capacidad para neutralizar ácidos, un exceso de alcalinidad provoca turbiedad aumento de partículas en suspensión, facilita la transferencia de plomo de las tuberías, perjudicando la salud, también ocasiona reseca miento de la piel al momento de lavado.

1.5 CLORUROS

Según Carvajal⁸ el cloruro en forma de Cl⁻, es uno de los aniones inorgánicos más abundantes en aguas naturales y de desecho. El contenido de cloruros normalmente se incrementa con el aumento de los minerales.

Los cloruros en una proporción razonable no son dañinos para la salud. Concentraciones por encima de 250 mg/L dan sabor salino al agua, haciéndola desagradable para el consumo humano. Altas concentraciones de cloruros aceleran la corrosión en los reactores, calderas, tuberías entre otros.

Según Aguinaga⁹ el cloruro se determina en una solución neutra o ligeramente alcalina por titulación con nitrato de plata estándar, usando cromato de potasio como indicador del punto final. El cloruro de plata es cuantitativamente precipitado antes de que sea formado el Cromato de plata de color rojo.

1.6 POTENCIAL DE HIDROGENO (pH)

Según Carvajal¹⁰ indica la concentración de iones hidrógeno presentes en determinadas disoluciones. En el tratamiento de aguas de suministro y residuales los procesos de suavizado, neutralización acido-base, precipitación, coagulación, desinfección y control de la corrosión dependen del pH.

El pH representa la concentración H⁺ en su logaritmo negativo.

$$pH = -\text{Log}[H^+]$$

El agua pura está muy poco ionizada y en equilibrio el producto iónico es:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1 \times 10^{-14} @ 25^\circ C$$

⁷ INS. Manual de métodos fisicoquímicos básicos para el análisis de aguas para consumo humano. Bogotá. 2011.

⁸ CARVAJAL, Adela. Métodos analíticos para la evaluación de la calidad fisicoquímica del agua. Universidad Nacional. Manizales. 2010.

⁹ AGUINAGA, Silvia. Manual de procedimientos analíticos para aguas y efluentes. Laboratorio de DINAMA. Montevideo. 1996.

¹⁰ CARVAJAL, Adela. Métodos analíticos para la evaluación de la calidad fisicoquímica del agua. Universidad Nacional. Manizales. 2010.

Estas condiciones significan que $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ y el pH es igual a 7, lo cual se considera el pH neutro para el agua. La escala de pH esta usualmente representada en un rango de 0 a 14.

El principio básico de la determinación potenciométrica del pH es la medida de la actividad de los iones hidrogeno por mediciones potenciométricas utilizando un electrodo patrón de hidrogeno y otro de referencia. La potenciometria consiste en la medida de la fuerza electromotriz de una célula galvánica, a través de la cual la corriente que pase es virtualmente cero.

2. DIAGNOSTICO

El desarrollo de esta capítulo busca conocer el estado actual de las técnicas analíticas para determinar alcalinidad, cloruros y pH del laboratorio frente a la norma al numeral 5.4 de la norma NTC ISO 17025, este diagnóstico se realizó mediante la lista de verificación para laboratorios de ensayo o calibración de la ONAC (Organismo Nacional de Acreditación de Colombia), para la calificación se tiene en cuenta el cumplimiento de cada uno de los numerales.

También se revisaron los métodos comparando los procedimientos y la aplicación de estos respecto al libro “Manual de métodos fisicoquímicos básicos para el análisis de aguas para consumo humano”, esto se hizo mediante un formato donde se evaluaron características como condiciones del laboratorio; equipos materiales y reactivos; y procedimientos. Este diagnóstico permitió hallar desvíos o inconformidades analizando su causa, por ultimo establecieron Fortalezas y Debilidades del laboratorio de la EAAAM-ESP.

2.1 DESARROLLO DEL DIAGNOSTICO

Para determinar el cumplimiento por parte de la organización frente a la Norma NTC ISO 17025, se empleó una lista de verificación que contiene cada una de las exigencias especificadas en el numeral de la 5.4 de la Norma.

Para la calificación de la lista de verificación se tiene en cuenta el cumplimiento de cada uno de los ítems considerando que se encuentre evidencia o soportes de su implementación. Esta información se recopiló mediante entrevistas al personal técnico y directivo, realizando un examen metódico de los procesos, prácticas, documentación, instalaciones físicas e información de los equipos.

2.2 NIVEL DE CUMPLIMIENTO

En el **Cuadro 7** se presentan las observaciones encontradas de los requisitos del numeral 5.4 de la norma NTC ISO 17025, así como el cumplimiento de los mismos. El nivel de cumplimiento es del 20% en el numeral 5.4 de la norma NTC ISO 17025, se debe principalmente a que se encuentran los procedimientos sobre el funcionamiento de los equipos y manuales de procedimientos para los colaboradores de la organización.

Cuadro 6. Lista de verificación numeral 5.4 norma NTC ISO 17025.

5.4	REQUISITOS	CUMPLIMIENTO	OBSERVACIONES
5.4.1	Generalidades	No cumple	Se encuentran instructivos sobre funcionamiento de equipos y manuales de procedimientos. No se encuentran actualizados todos los procedimientos e instructivos de equipos y métodos. No hay documentación de la desviación respecto a los métodos de ensayo realizados en el laboratorio de la EAAAM-ESP.
5.4.2	Selección de los métodos	Cumple	Las determinaciones se hacen con base en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, sin embargo no aplican la última edición.
5.4.3	Métodos desarrollados por el laboratorio	No aplica	No se desarrollan métodos por el laboratorio.
5.4.4	Métodos no normalizados	No aplica	No hay métodos no normalizados
5.4.5	Validación de los métodos	No cumple	No se ha realizado validación de métodos fisicoquímicos ni microbiológicos, por lo tanto no hay evidencia de que se cumplan los requisitos. No hay registro de validación.
5.4.6	Estimación de la incertidumbre de la medición	No cumple	No hay procedimiento para estimar la incertidumbre de la medición. No hay procedimiento para estimar la incertidumbre de la medición
5.4.7	Control de los datos	No cumple	No hay software ni equipos automatizados para los análisis.

Fuente: Elaboración propia.

El requisito de selección de métodos se está cumpliendo debido a que los procedimientos de análisis están siguiendo el libro “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, no obstante se presenta una oportunidad en utilizar los procedimientos del libro “Manual de métodos fisicoquímicos básicos

para el análisis de aguas para consumo humano” el cual fue desarrollado por el Instituto Nacional de Salud y fue basado en el libro “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”.

Es por ello que nace la necesidad de hacer el proceso de validación. “La validación debe ser tan amplia como sea necesario para satisfacer las necesidades del tipo de aplicación o del campo de aplicación dados. El laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración sobre la aptitud del método para el uso previsto”¹¹.

Así mismo la EAAAM-ESP - ESP, asegura la competencia de todos los que operan equipos específicos y realizan ensayos fisicoquímicos y microbiológicos, con un contrato laboral, especificándole sus funciones y responsabilidades dentro de la organización. Se realiza un seguimiento de temperatura y humedad para mantener las condiciones ambientales estables, se debe mejorar la separación para cada uno de los análisis desarrollados con el fin de evitar una contaminación cruzada, se tiene un programa de calibración y mantenimiento de los equipos y materiales volumétricos con el fin de garantizar la confiabilidad de los mismos, cuenta con un procedimiento de muestreo evidenciado mediante el diligenciamiento de actas, donde se especifica la manipulación de las muestras para su transporte y mantenimiento. No hay un software especializado para el almacenamiento y reporte de la información, lo cual pierde trazabilidad de la información y se puede llegar a perder por no tener un almacenamiento en la nube.

2.3 REVISIÓN DE LOS MÉTODOS

La validación tiene lugar en la versión final del método bajo las condiciones de operación definidas, por ello surge la necesidad de realizar una revisión previa del método. Teniendo en cuenta que el laboratorio sigue los procedimientos del libro “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, sigue una versión antigua, para lo cual se presenta una oportunidad de mejora en la búsqueda al realizarlo con una versión reciente. La revisión de los métodos tiene como objetivo obtener un conocimiento general de los procedimientos aplicados.

La revisión de los métodos de Alcalinidad, Cloruros y pH se hizo comparando los procedimientos del laboratorio de la EAAAM-ESP con los procesos físico-químicos establecidos en el libro “Manual de métodos fisicoquímicos básicos para el análisis de aguas para consumo humano”, publicado por el Instituto Nacional de Salud en 2011, el cual es utilizado de referencia para los laboratorios que hacen análisis de agua con fines de consumo humano, y también tiene un fundamento del libro “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”.

¹¹ ISO-IEC 17025. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Requisitos generales: Competencia de laboratorios de ensayo y calibración. Bogotá: Icontec, 2005

Se aclara que no se está proponiendo un cambio a los métodos establecidos, se busca conocer las condiciones reales de los métodos aplicados en el laboratorio y alcanzar su apropiado funcionamiento. Para la revisión se creó un formato donde se evalúan unas condiciones generales para todo el laboratorio y unas condiciones específicas para los procedimientos de Alcalinidad, Cloruros y pH.

2.3.1 Condiciones generales. Estas son condiciones que debe cumplir el laboratorio con el fin de tener un correcto ambiente de trabajo, el cual incluye que se presente un adecuado orden y organización del sitio de trabajo además que los equipos y materiales estén funcionando adecuadamente así mismo que los colaboradores utilicen los implementos de seguridad durante la estancia en el laboratorio.

2.3.1.1 Condiciones de laboratorio. En esta evaluación se evidenció que el laboratorio tiene un espacio asignado y delimitado de trabajo con los servicios necesarios para la determinación de cada una de las propiedades fisicoquímicas de evaluación de este proyecto, igualmente cuenta con un control de temperatura y extractores para lograr una ventilación adecuada, el laboratorio tiene señalización de reactivos, materiales y equipos, sin embargo no cuenta con señalización para rutas de evacuación. La evaluación se observa en el **Cuadro 7**.

Cuadro 7. Evaluación condiciones de Laboratorio.

Condiciones de Laboratorio			
N°	Item	Cumple	No Cumple
1	Espacio	x	
2	Señalización		x
3	Servicios	x	
4	Temperatura	x	
5	Ventilación	x	
6	Vías de evacuación		x

Fuente: Elaboración propia.

2.3.1.2 Evaluación de equipos, materiales y reactivos. En el **Cuadro 8** se evidencia la evaluación concerniente al funcionamiento, disponibilidad y calibración de los equipos, materiales y reactivos. Según la evaluación se pudo verificar que el laboratorio cuenta con los equipos necesarios para desarrollar cada uno de los métodos, e igualmente tiene con un programa de calibración de equipos y materiales, que se evidencia mediante la aplicación de la documentación correspondiente. Se encontraron reactivos los cuales ya estaban vencidos, y en otros casos el laboratorio no contaba con ellos.

Cuadro 8. Evaluación de equipos materiales y reactivos.

Evaluación de equipos materiales y reactivos		Cumple	No Cumple
A. Funcionamiento de los equipos			
7	Agitador magnetico	x	
8	Balanza analítica	x	
9	Burteta digital	x	
10	Potenciometro	x	
11	Horno	x	
B. Calibración de equipos			
12	Balanza analítica	x	
13	Burteta digital	x	
C. Materiales			
14	Desecador	x	
14	Pipetas aforadas y graduadas	x	
15	Balones aforados (100 a 1000 mL)	x	
16	Erlenmeyers de 250 mL	x	
17	Probetas de 50 mL y 100 mL	x	
18	Vasos precipitados	x	
20	Barra magnetica agitadora	x	
D. Especificaciones de los reactivos			
21	Agua destilada	x	
22	Agua desionizada		x
23	Carbonato de sodio tipo reactivo	x	
24	Acido Sulfurico	x	
25	Solución indicadora verde bromocresol	x	
24	Solución Fenolftaleina		x
23	Solución metil de Naranja	x	

Fuente: Elaboración propia.

2.3.2 Condiciones previas procedimientos. En el **Cuadro 9** se muestra la evaluación de las condiciones previas para realizar los procedimientos.

Cuadro 9. Evaluación condiciones procedimientos.

Evaluación procedimientos		Cumple	No Cumple
A. Revisiones previas			
24	Verificación de soluciones y reactivos		x
25	Reporte de datos verificación de reactivos		x
B. Normas de Seguridad			
26	Implementos de seguridad (Guantes, tapabocas, batas)		x
27	Fichas de seguridad	x	
C. Condiciones generales			
28	Limpieza del material	x	

Fuente: Elaboración propia.

No se está cumpliendo con la verificación de soluciones y reactivos, pues no se reporta cuando están vencidos y no hay fecha de preparación de las soluciones, así mismo no se porta con los elementos de protección personal durante la estadía en el laboratorio.

2.3.3 Condiciones específicas. Las condiciones específicas son aquellas inherentes a cada uno de los procesos de determinación, por lo cual se realizó un acompañamiento a los analistas del laboratorio con el fin de estudiar los procedimientos llevados a cabo para lograr una correcta aplicación de los métodos para determinar Alcalinidad, Cloruros y pH.

2.3.3.1 Alcalinidad. En el **Cuadro 10** se presenta la evaluación del método para determinar Alcalinidad. El cual cumplió con todos los ítems de evaluación.

Cuadro 10. Evaluación procedimiento método para determinar Alcalinidad.

D. Procedimiento		Cumple	No Cumple
30	Recolección y almacenamiento de la muestra	x	
31	Medición 10 mL muestra y transferir erlenmeyer de 250 mL	x	
32	Cantidad correcta de indicador	x	
33	Uso correcto del agitador magnetico	x	
34	Calidad de la titulación	x	
35	Calculos y registros	x	
36	Reporte de resultados	x	

Fuente: Elaboración propia.

2.3.3.2 Cloruros. En el **Cuadro 11** se muestra la evaluación para el método de Cloruros, donde no se cumple el procedimiento para calcular la concentración de Cloruros en las muestras de agua.

Cuadro 11. Evaluación procedimiento método para determinar Cloruros.

D. Procedimiento		Cumple	No Cumple
34	Recolección y almacenamiento de la muestra	x	
35	Cantidad correcta de indicador	x	
36	Uso correcto del agitador magnetico	x	
37	Calidad de la titulación	x	
38	Calculos y registros		x
39	Reporte de resultados	x	

Fuente: Elaboración propia.

2.3.3.3 pH. La evaluación del método para determinar pH se presenta en el **Cuadro 12.**

Cuadro 12. Evaluación procedimiento método para determinar pH.

D. Procedimiento		Cumple	No Cumple
34	Recolección y almacenamiento de la muestra	x	
35	Calibración equipo de acuerdo condiciones fabricante		x
33	Agitación moderada		x
39	Registre el valor del pH e interpolelo en la curva de calibración		x
35	Calculos y registros	x	
36	Reporte de resultados	x	

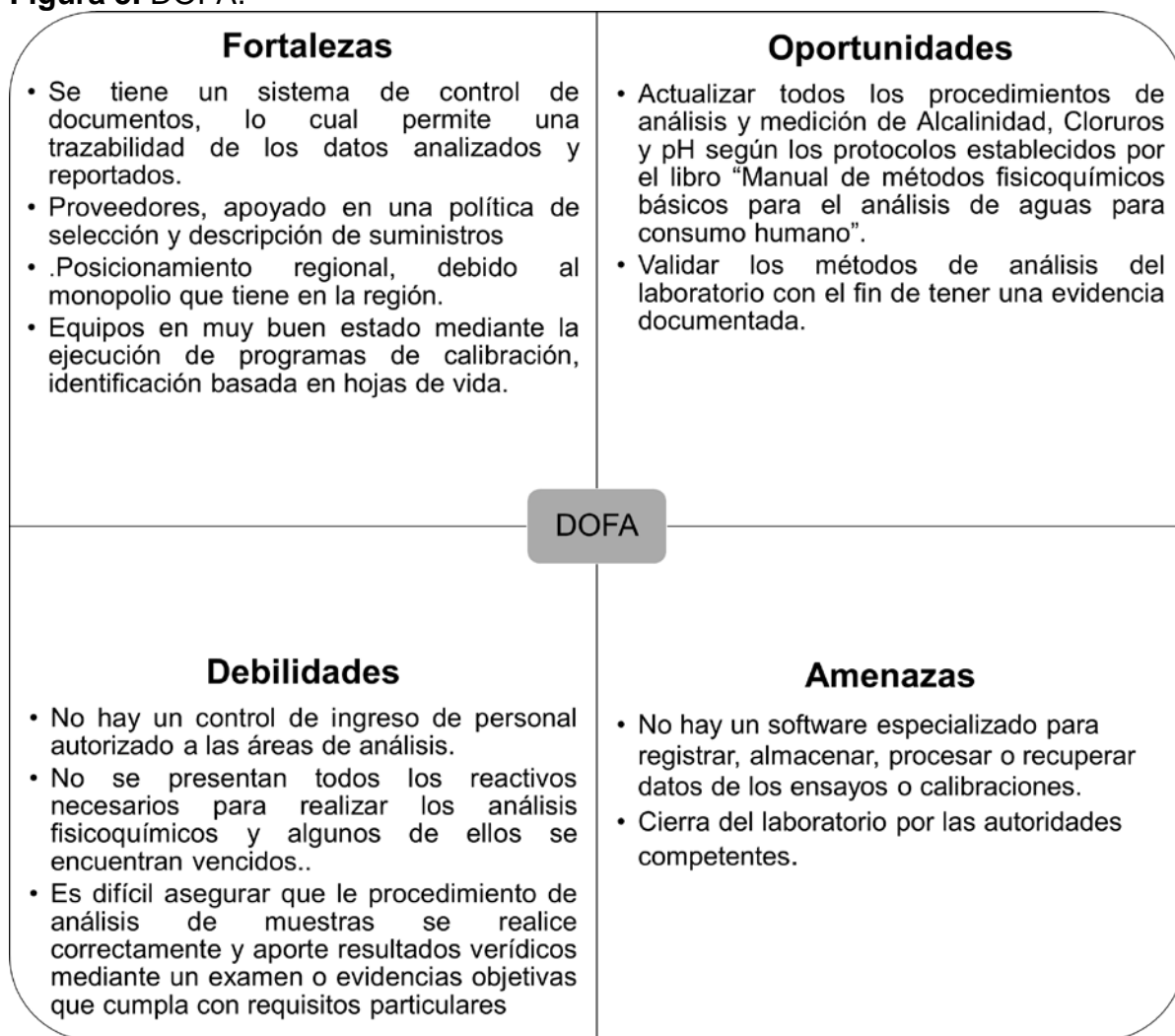
Fuente: Elaboración propia.

En la evaluación se detalló que al realizar las mediciones no se tiene una curva de calibración de pH para comparar los resultados, se observó que los técnicos no agitan las muestras suavemente cuando se presentan burbujas, ya que la muestra debe ser homogénea, por otra parte esta agitación debe ser suave para evitar la entrada de CO₂.

2.4 DOFA

En la siguiente **Figura 5** se expone el DOFA del laboratorio.

Figura 5. DOFA.



Fuente: Elaboración propia.

3. ACCIONES CORRECTIVAS

En este capítulo se van a establecer acciones correctivas de acuerdo al diagnóstico y que son necesarias para la validación de los métodos, esto con el fin de tener una mejora continua de los procesos y eliminar causas reales o potenciales de problemas o no conformidades, para ello se parte del diagnóstico realizado donde se identificaron desvíos o inconformidades de las operaciones técnicas y de gestión. Para el establecimiento de las acciones correctivas se desarrolló la metodología planteada en el **Cuadro 13**. Donde los procesos 1, 2 y 3 fueron desarrollados en el **Capítulo 2**. Diagnóstico del presente trabajo. El avance de los procesos anteriormente descritos permitió realizar un análisis con el fin de establecer las acciones correctivas.

Cuadro 13. Metodología para establecer acciones correctivas.

Proceso	Observaciones
1. Identificar el hallazgo o inconformidad y su fuente.	Las inconformidades o hallazgos se determinaron por medio del diagnóstico.
2. Describir el hallazgo o inconformidad.	Se expondrá la situación que da la No conformidad, el requisito que no se está cumpliendo y la oportunidad de mejora
3. Clasificar hallazgo	Información: Escases o deficiencia de información. Método: El procedimiento es inadecuado. Materiales: Escases o deficiencia de materiales. Condiciones laboratorio: La causa es generada por el entorno. Maquinaria: Situación anormal de las maquinas o equipos.
4. Establecer acciones correctivas.	Se definirán las acciones correctivas que permitan eliminar los hallazgos o inconformidades identificadas.
5. Implementar las acciones correctivas.	Se implementarán o ejecutaran las acciones correctivas concernientes a la validación de los métodos de Alcalinidad, Cloruros y pH.

Fuente: Elaboración propia.

Las correcciones planteadas se deben hacer previamente a la validación, puesto que de esta forma se aseguraran las condiciones adecuadas para desarrollar cada uno de los métodos. Se formularon dos tipos de acciones correctivas, generales y específicas, las primeras son aquellas que deben implementar en los procedimientos generales del laboratorio o que las recomendaciones son aplicadas a cada uno de los métodos de desarrollo del presente proyecto. Las acciones específicas son aquellas actividades de mejora que solo son aplicadas a un método analítico de determinación específico.

Las acciones correctivas generales que debe realizar el laboratorio se presentan a continuación

- Verificar frecuentemente la fecha de vencimiento de los reactivos, faltando cuatro meses para su caducidad reportar al director de laboratorio, con el fin de realizar la respectiva compra.
- Señalizar adecuadamente las áreas de trabajo y garantizar que sus condiciones locativas sean apropiadas para las actividades, con el objetivo de evitar contaminación cruzada en las zonas de trabajo de cada uno de los métodos de análisis evitando interferencias en las mediciones.
- Mediante un examen que aporte evidencias objetivas y con base a un desarrollo experimental conocer el rendimiento y parámetros de los diferentes métodos analíticos, con el fin de conocer si cumple con los objetivos para los cuales fueron diseñados.
- Cambiar los instructivos de cada uno de los procedimientos para determinar Alcalinidad, Cloruros y pH con las respectivas acciones correctivas que se presentaran más adelante, con las especificaciones correctas y claridad de los métodos.
- Se debe tener un protocolo de estandarización de reactivos, soluciones estándar o soluciones patrón con el fin de garantizar y conocer la concentración de los mismos y estas a sus vez puedan ser tenidas en cuenta a la hora de realizar los diferentes cálculos.
- Las muestras de agua de los diferentes puntos de muestreo deben tener una codificación numérica y aleatoria, teniendo como propósito que el analista de laboratorio no tenga conocimiento de la procedencia de la muestra y ejecute un proceso rutinario.

En el **Cuadro 14** se presentan las acciones correctivas que se deben realizar específicamente para los métodos para determinar Alcalinidad, Cloruros y pH.

Cuadro 14. Acciones correctivas por método.

Método	Acciones correctivas
Alcalinidad	<ul style="list-style-type: none"> • Adicionar una gota de solución tiosulfato para eliminar la interferencia causada por el cloro residual por el hecho que afecta en el cambio de color de los indicadores, ocasionando un error en la cantidad de ácido necesario para la titulación, el tiosulfato actúa como secuestrante. • Instruir al analista de laboratorio que la alcalinidad es cero cuando se presenta una coloración naranja de la muestra. • Estandarizar frecuentemente la concentración de ácido sulfúrico. • Verificar frecuentemente la fecha de vencimiento de los reactivos y faltando cuatro meses para su caducidad reportar al director de laboratorio, con el fin de realizar la respectiva compra.

Cuadro14. (Continuación).

Cloruros	<ul style="list-style-type: none">• Aplicar la Ecuación 1 para el cálculo de Cloruros. Ecuación 1. Calculo Cloruros. $Cl^- \left[\frac{mg}{l} \right] = \frac{(A - B) * 35500}{mL \text{ de la muestra}}$• Si la muestra presenta una alta coloración adicionar 3 mL de suspensión Al(OH)₃, luego agitar, decantar y filtrar.• Cuando haya presencia de sulfuros, sulfitos o tiosulfatos, agregar un mL de peróxido de hidrogeno y agitar por un minuto.• Realizar la respectiva estandarización de la solución Nitrato de Plata, al prepararla y cada semana.
pH	<ul style="list-style-type: none">• Renovar las soluciones patrón cada 4 semanas, pues estas se van afectando por las impurezas que puedan quedar en los electrodos.• Realizar y ejecutar las cartas de control de las soluciones Buffer.

Fuente: Elaboración propia.

4. METODOLOGÍA DE VALIDACIÓN

En este capítulo se determinaran las herramientas y procedimientos necesarios para desarrollar la validación, también se van a definir parámetros de validación con sus criterios de aceptación y límites de control dado que la validación del método implica confirmar que este, tiene las capacidades de desempeño requeridas para su aplicación, así mismo, que los equipos utilizados estén calibrados dentro de las cualidades requeridas, y estén trabajando correctamente e Igualmente los reactivos cuenten con las características necesarias para la validación de las técnicas analíticas de Alcalinidad, Cloruros y pH.

4.1 SELECCIÓN DEL MÉTODO

Como parte del procedimiento para validar los métodos analíticos, se debe seleccionar los métodos ensayo para determinar Alcalinidad, Cloruros y pH. En el **Cuadro 15** se relacionan el método de ensayo seleccionado para cada uno de los parámetros

Cuadro 15. Selección método.

Prueba	Método de ensayo
Alcalinidad	La determinación de la alcalinidad se realiza mediante volumetría tradicional 2320 B Standard Methods , vía titulación de las bases con solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 0.02 N, mediante la es posible evaluar valores de 2.5 mg/L de $CaCO_3$
Cloruros	La determinación de cloruros se realiza mediante argentometría, mediante el método 4500-Cl- B Standard Methods , vía titulación de cloruros con solución de nitrato de plata ($AgNO_3$), con indicador de dicromato de potasio ($K_2 CrO_7$).
pH	La determinación de pH se realiza mediante el método Electrométrico 4500 H+ B Standard Methods donde se utilizan las soluciones patrón pH: 4, pH: 7 y pH: 10, con el fin de verificar la medida de pH del equipo. Se realizara diariamente antes de comenzar con la determinación del pH en cada muestra ya sea agua cruda o tratada.

Fuente: Elaboración propia.

4.2 REACTIVOS, EQUIPOS Y MATERIAL

A continuación se presentan los reactivos, equipos y materiales con el objetivo de tener evidencias objetivas de los requisitos particulares o herramientas necesarias para el desarrollo de los métodos.

4.2.1 Reactivos. En el siguiente **Cuadro 16** se presentan los reactivos utilizados en cada uno de los métodos.


Cuadro 16. Reactivos validación.

Reactivos	Formula Química	Grado de pureza
Agua destilada y desionizada		
Alcalinidad		
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98%
Tiosulfato de Sodio	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	-
Carbonato de Sodio	Na ₂ CO ₃	99%
Verde Bromocresol	C ₂₁ H ₁₄ Br ₄ O ₅ S	-
Rojo de metilo	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	-
Cloruros		
Nitrato de Plata	AgNO ₃	99%
Cloruro de Sodio	NaCl	99,99%
Cromato de Potasio	K ₂ CrO ₄	-
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98%
Hidróxido de sodio	NaOH	-
pH		
Solución de KCl 0.03M.	KCl	-
Reactivos MColortest™.		-

Fuente: Elaboración propia.

4.2.2 Equipos. A continuación se relacionan los equipos con su respectiva imagen y especificaciones, además se describe la fecha de la última calibración externa realizada a los equipos, sin embargo también fueron calibrados los equipos antes de empezar la validación siguiendo los procedimientos de calibración internos de la empresa.

Cuadro 17. Equipos.

Nombre, Marca y Modelo del equipo	Rango de medición / Capacidad	Mantenimientos requeridos	Fecha Última Calibración	Equipos
pH-metro Thermo scientific ORION START A221	De -2.000 a 19.999 unidades de pH	Diario: Limpieza general y verificación de estado de conexiones: cada uso. Verificación con patrones de referencia Anual: Calibración y mantenimiento general. Depende de uso: Cambio de pilas.	5/12/2017	

Cuadro 17. (Continuación)

Destilador SCHOTT 82000	4 L/h	Mensual: Limpieza general interna y externa, Anual: Mantenimiento general.	17/11/2017	
Plancha de calentamiento o CORNING PC-500	500	Mensual: Limpieza general externa y verificación de estado de conexiones: cada uso. Anual: Mantenimiento general.	16/11/2017	
Balanza analítica OHAUS	0 - 200 g	Diario: Limpieza general externa y verificación de estado de conexiones: cada uso. Anual: Calibración y mantenimiento general.	9/11/2017	
Agitador magnético SCHOTT MR 166	N/A	Diario: Limpieza general externa, verificación de estado de conexiones.: cada uso. Anual: Mantenimiento general.	16/11/2017	
BURETA 25 mL BLAU BRAND	26 mL	Mensual: Limpieza Anual: Calibración	23/11/2017	
Bureta digital BRAND TRITRETTE	25 mL	Anual: Mantenimiento y calibración general.	5/12/2017	

Fuente: Elaboración propia.

4.2.3 Material de laboratorio. Los materiales que se emplean en cada una de las pruebas deben estar libres de impurezas con el fin de evitar una contaminación cruzada, para ello se lavan los materiales con abundante agua y jabón, posteriormente es secado para no generar errores en las mediciones. En **el Cuadro 18** se muestran los materiales con los cuales cuenta el laboratorio para el desarrollo de la validación.

Cuadro 18. Material de laboratorio.

Descripción	Exactitud	Cantidad
Balón aforado de 50 mL	±0,06	10
Balón aforado de 100 mL	±0,09	10
Balón aforado de 250 mL	±0,15	10
Balón aforado de 500 mL		5
Balón aforado de 1000 mL	±0,6	5
Pipeta 1 mL	±0,01	3
Pipeta 5 mL	±0,015	4
Pipeta 10 mL	±0,02	3
Vaso precipitado de 500 mL	-	8
Vaso precipitado de 1000 mL	-	4
Erlenmeyer 250 mL	-	13
Vidrio de reloj	-	10
Espátula	-	5
Lavadores	-	3
Agitadores magnéticos	-	10

Fuente: Elaboración propia.

4.3 PREPARACIÓN DE LOS EQUIPOS Y MATERIAL VOLUMÉTRICO

Para dar inicio a la validación es necesario confirmar que los siguientes requisitos se lleven a cabo.

- El correcto funcionamiento de los equipos verificando los registros de calibración de cada uno de los equipos involucrados en el desarrollo de la validación y si los mantenimientos se encuentran vigentes, además a lo

anteriormente mencionado se procederá a realizar una calibración a los equipos como medida preventiva.

- Previo a la realización de cada ensayo se debe disponer con todos los materiales necesarios para el desarrollo de cada método a validar, verificando por medio de una inspección visual que no tengan algún defecto (Incompleto, vencido, deteriorado entre otros) pueda afectar las mediciones.
- El material volumétrico debe ser calibrado por el método de reproducción de la definición de magnitud es método se basa según Ricard Boque¹² “Se reproduce la magnitud que mide el equipo o instrumento de medida a través de patrones apropiados en los que se calculan los valores de la magnitud deseada a través de los valores de otras magnitudes”. Esta calibración se realiza porque los materiales sufren estrés mecánico, envejecimiento de sus componentes lo cual genera un deterioro y las medidas empiezan a generar desconfianza y es necesario conocer los volúmenes reales.

4.4 PROCEDIMIENTO PARA LA RECOLECCIÓN DE MUESTRAS

Como se pudo verificar en la etapa de diagnóstico el Laboratorio lleva a cabo un correcto procedimiento para la toma de muestras de agua así mismo un adecuado diligenciamiento de las actas donde se especifica la hora, fecha y lugar de muestreo. En el siguiente **Flujograma 1** se describe el procedimiento llevado a cabo para la toma de muestras de agua, este procedimiento es aplicado para todos los análisis Físicoquímicos y Microbiológicos desarrollados en el laboratorio.

4.5 PROCEDIMIENTOS

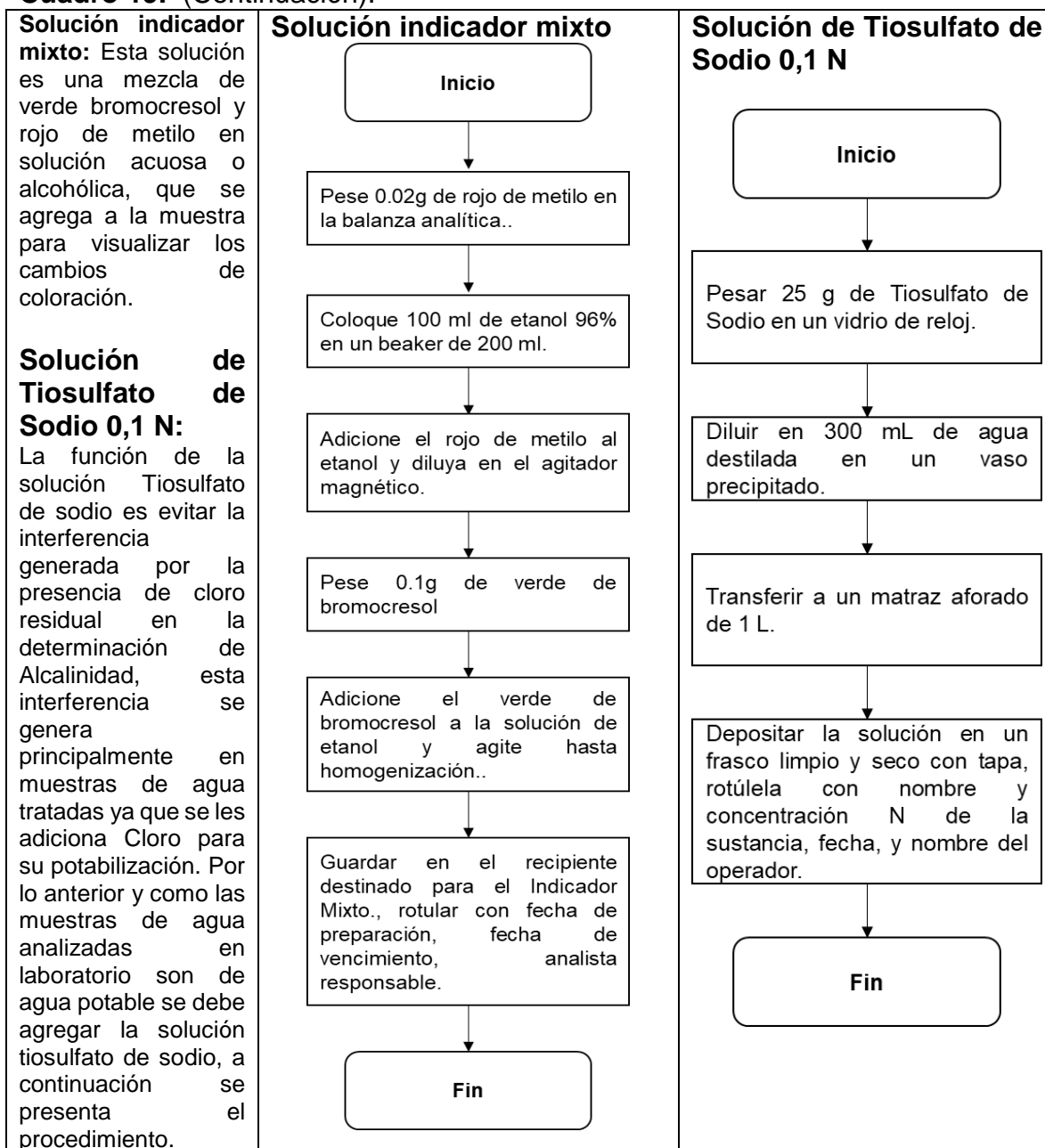
En los siguientes cuadros se presentan los procedimientos para la preparación de las soluciones estandarización soluciones y medición de las muestras de agua potable.

¹² RICARD BOQUÉ, Jorde Riu. TRAZABILIDAD EN MEDIDAS FÍSICAS MEDIANTE CALIBRACIÓN DIRECTA: CALIBRACIÓN DE UNA BALANZA. Universidad Rovira Virgili. 2000. Tomado el 4 de julio de 2018 de [En línea] < <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/calbal.pdf>>.

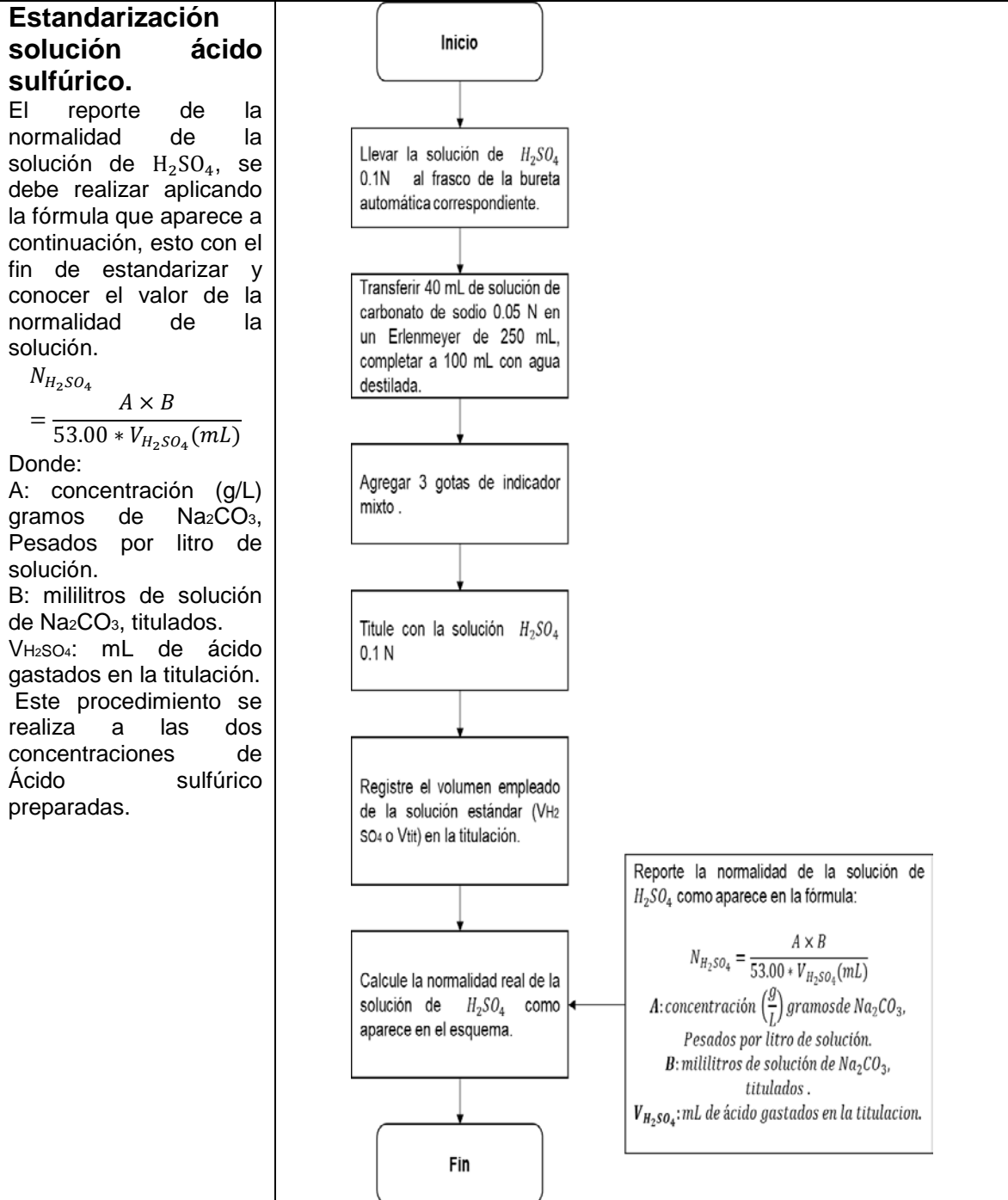
Cuadro 19. Procedimientos Alcalinidad.

<p>Solución estándar ácido sulfúrico 0.02 N</p> <p>La alcalinidad se determina por medio de una titulación con una solución de ácido sulfúrico 0.02 N. Pero para obtener dicha solución se debe partir de una solución al 0,1N de ácido, tal como se describe en los siguientes flujogramas.</p>	<p>Procedimiento preparación solución ácido sulfúrico 0.1 N.</p> <pre> graph TD Inicio([Inicio]) --> A[Tomar en un beaker de 200 mL, 150 mL de agua destilada.] A --> B[Medir 2.8 mL de ácido sulfúrico concentrado (96-98%).] B --> C[Diluir los 2.8 mL en los 150 mL de agua.] C --> D[Transferir la dilución anterior a un balón aforado de 1000 mL y completar con agua destilada.] D --> E[La solución restante depositela en un frasco limpio y seco con tapa, rotúlela con nombre y concentración de la sustancia, fecha, y nombre del analista. Guárdela en sitio seco y sin luz.] E --> Fin([Fin]) </pre>	<p>Procedimiento preparación solución ácido sulfúrico 0.02 N.</p> <pre> graph TD Inicio([Inicio]) --> A[Transferir 200 mL de ácido sulfúrico 0.1 N a un balón aforado de 1L.] A --> B[Completar el volumen hasta el aforo con agua destilada.] B --> C[La solución restante depositela en un frasco limpio y seco con tapa, rotúlela con nombre y concentración de la sustancia, fecha, y nombre del analista. Guárdela en sitio seco y sin luz.] C --> Fin([Fin]) </pre>
---	--	---

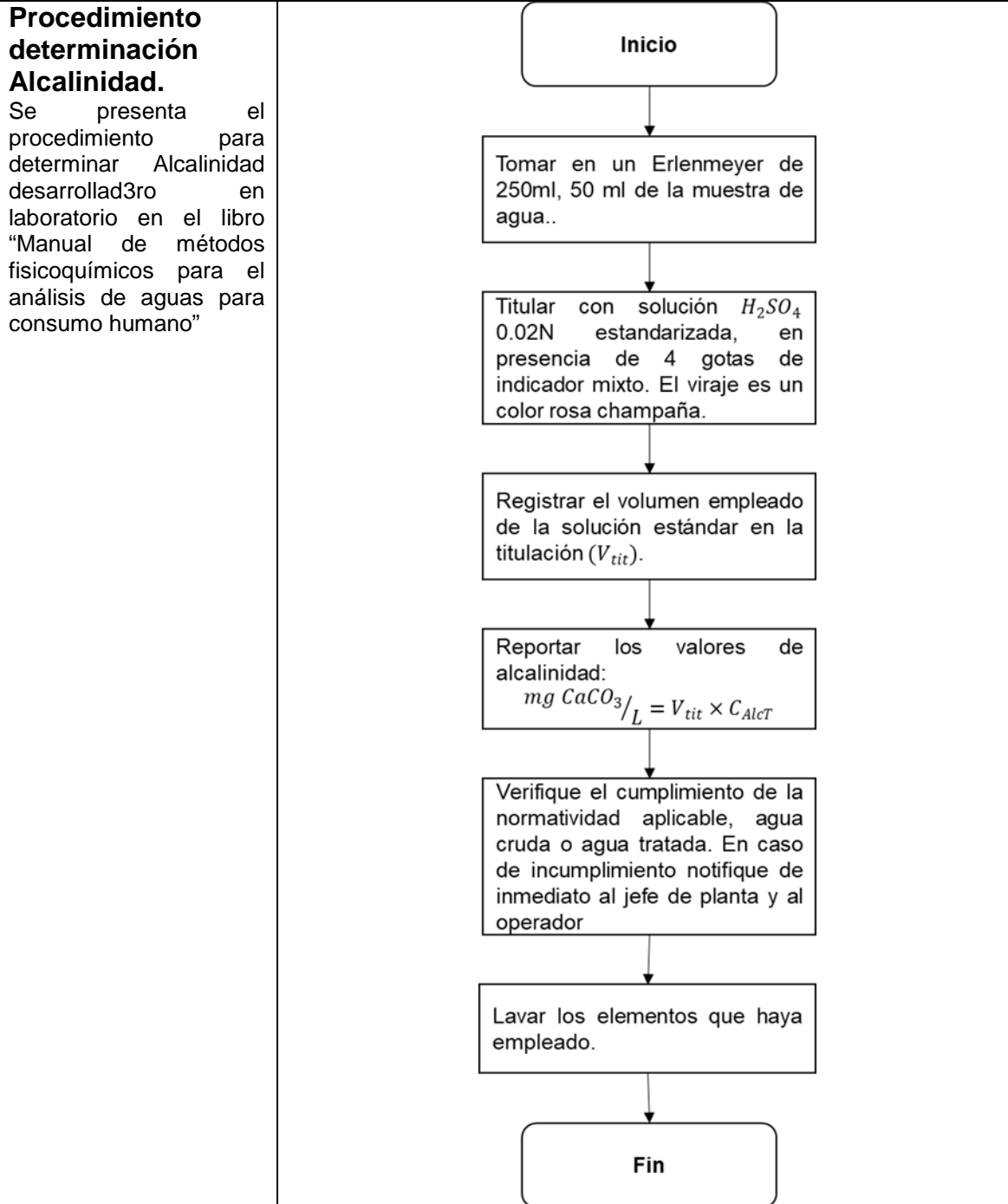
Cuadro 19. (Continuación).



Cuadro 19. (Continuación).



Cuadro 19. (Continuación).

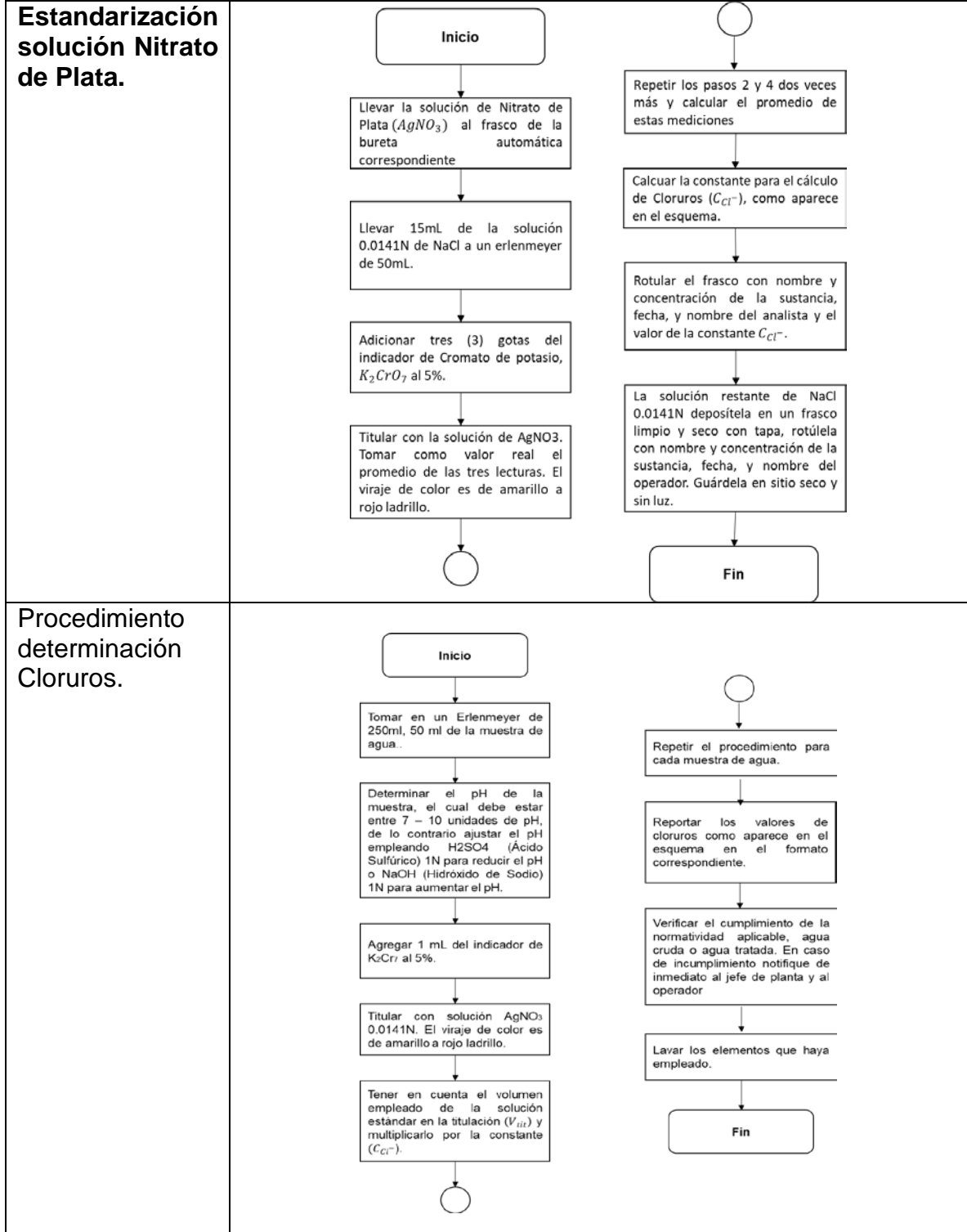


Fuente: Elaboración propia.

Cuadro 20. Procedimientos Cloruros.

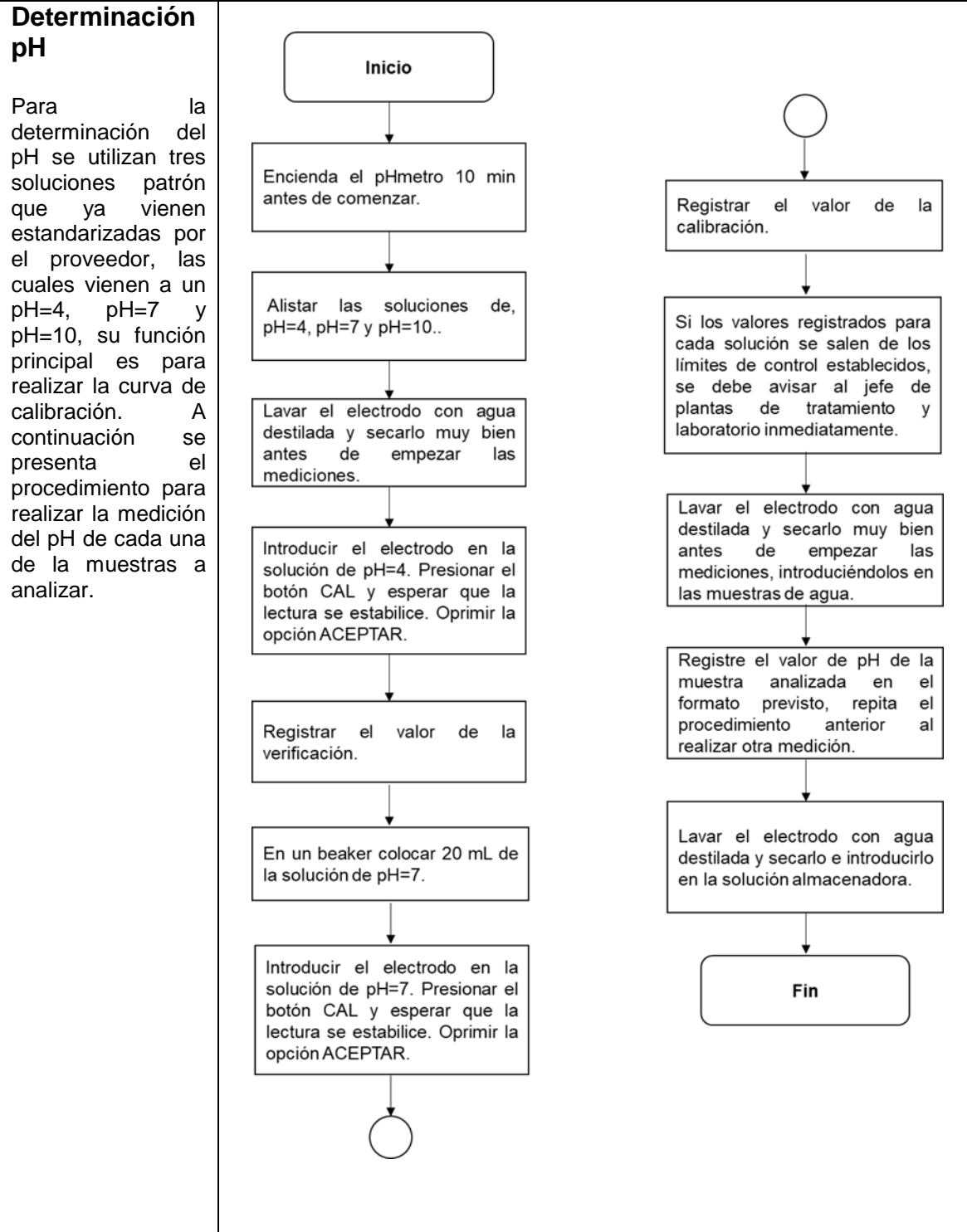
<p>Solución AgNO₃ 0.0141N – Cloruro de Sodio estándar (0.0141 N). La solución AgNO₃ 0.0141N, la cual es utilizada para determinar los Cloruros por volumetría en la titulación. También se encuentra el procedimiento para preparar los solución cloruro de sodio 0.0141 N la cual es usada para estandarizar la solución nitrato de plata.</p> <p>Solución Indicadora de Cromato de Potasio.</p>	<p>Preparación soluciones AgNO₃ 0.0141N – Cloruro de Sodio estándar (0.0141 N).</p> <pre> graph TD Inicio([Inicio]) --> A[Colocar aproximadamente 2g de Cloruro de sodio (NaCl) a desecar sobre la plancha de calefacción a temperatura media y durante 2 horas.] A --> B[Pesar 2.395 g de Nitrato de plata AgNO3, sobre un vidrio de reloj en la balanza analítica.] B --> C[Colocar un beaker de 200mL sobre el agitador magnético, con agua destilada y un magneto..] C --> D[Llevar esta solución a un frasco aforado de cuello largo de 1000mL, aforar, tapar y agitar.] D --> E[Pesar 0.824 g de Cloruro de Sodio, NaCl desecados y preparar 1000 ml de solución (0.0141 N), siguiendo los pasos 3 al 5.] E --> Fin([Fin]) </pre>	<p>Solución Indicadora de Cromato de Potasio</p> <pre> graph TD Inicio([Inicio]) --> A[Pesar 5g de Dicromato de potasio (K2CrO4).] A --> B[Tomar un beaker de 200mL y disolver el cromato de potasio en 50mL de agua destilada.] B --> C[Dejarlo reposar por 12 h y filtrar.] C --> D[Depositar la solución en un frasco limpio y seco con tapa, rotúlela con nombre y concentración %p/v de la sustancia, fecha, y nombre del operador.] D --> Fin([Fin]) </pre> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px;"> <p>Reporte la concentración del indicador como aparece en la fórmula: $\% = \frac{P_{prec.rojo} (g)}{V_{sol} (mL)} \times 100 \%$ Es decir, $\% = \frac{P_{K_2CrO_2} (g)}{100mL} \times 100 \%$</p> </div>
--	---	---

Cuadro 20. (Continuación).



Fuente: Elaboración propia.

Cuadro 21. Procedimientos pH.



Fuente: Elaboración propia.

4.6 CURVA DE CALIBRACIÓN

La realización de la curva de calibración tiene como objetivo determinar algunos de los parámetros de validación tales como precisión, exactitud, sensibilidad y linealidad de cada uno de los métodos, para realizar estas curvas se analizan muestras a concentraciones conocidas, luego se confrontan los valores obtenidos respecto a los valores teóricos; mediante un análisis t-student y por medio de una regresión de mínimos cuadrados con el fin de obtener la ecuación de la recta.

Ecuación 2. Ecuación de la recta.

$$Y = xb + a$$

Donde:

Y= Valor experimental o determinado.

X= Concentración conocida.

m: Pendiente.

b: Intercepto.

4.6.1 Alcalinidad. Para desarrollar la curva de calibración se prepararon seis curvas de calibración cada uno en un día diferente y por duplicado, las soluciones son preparadas como lo muestra el **Flujograma 1**, seguido se titula cada una de las soluciones y se establece la diferencia entre el promedio del volumen empleado en mL de H₂SO₄ para cada muestra y el promedio del volumen de H₂SO₄ para el blanco, esta diferencia es graficada contra la concentración (mg/L) de Na₂CO₃, calculando los parámetros de regresión lineal y ecuación de la recta.

La determinación de la masa necesaria de Na₂CO₃ descrita en el **Flujograma 1** para obtener una solución inicial de 1000 mg/L se realizó mediante los siguientes cálculos.

$$1000 \text{ ppm Na}_2\text{CO}_3 = \frac{1000 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ L H}_2\text{O}}$$
$$1000 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 1,000 \text{ g}$$

Sin embargo como el reactivo no se encuentra puro, se calcula la masa necesaria con la concentración del 99% de Na₂CO₃.

$$1,00 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{100\%}{99\%} = 1,010 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

4.6.2 Cloruros. Para desarrollar la curva de calibración se prepararon seis curvas de calibración cada uno en un día diferente y por duplicado, las soluciones son preparadas como lo muestra el **Flujograma 2**, seguido se titula cada una de las soluciones y se establece la diferencia entre el promedio del volumen empleado en mL de Nitrato de Plata 0,0141 N para cada muestra y el promedio del volumen de Nitrato de Plata 0,0141 N para el blanco, esta diferencia es graficada contra la concentración (mg/L) de Cl⁻, calculando los parámetros de regresión lineal y ecuación de la recta.

La determinación de la masa necesaria de NaCl descrita en el **Flujograma 2** para obtener una solución inicial de 500 mg/L se realizó mediante los siguientes cálculos.

$$500 \text{ ppm Cl}^{-1} = \frac{500 \text{ mg Cl}^{-1}}{1 \text{ L H}_2\text{O}}$$

$$500 \text{ mg Cl}^{-1} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}^{-1}}{35,553 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ Cl}^{-1}} \times \frac{1 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ mol Cl}^{-1}} \times \frac{58,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}}$$

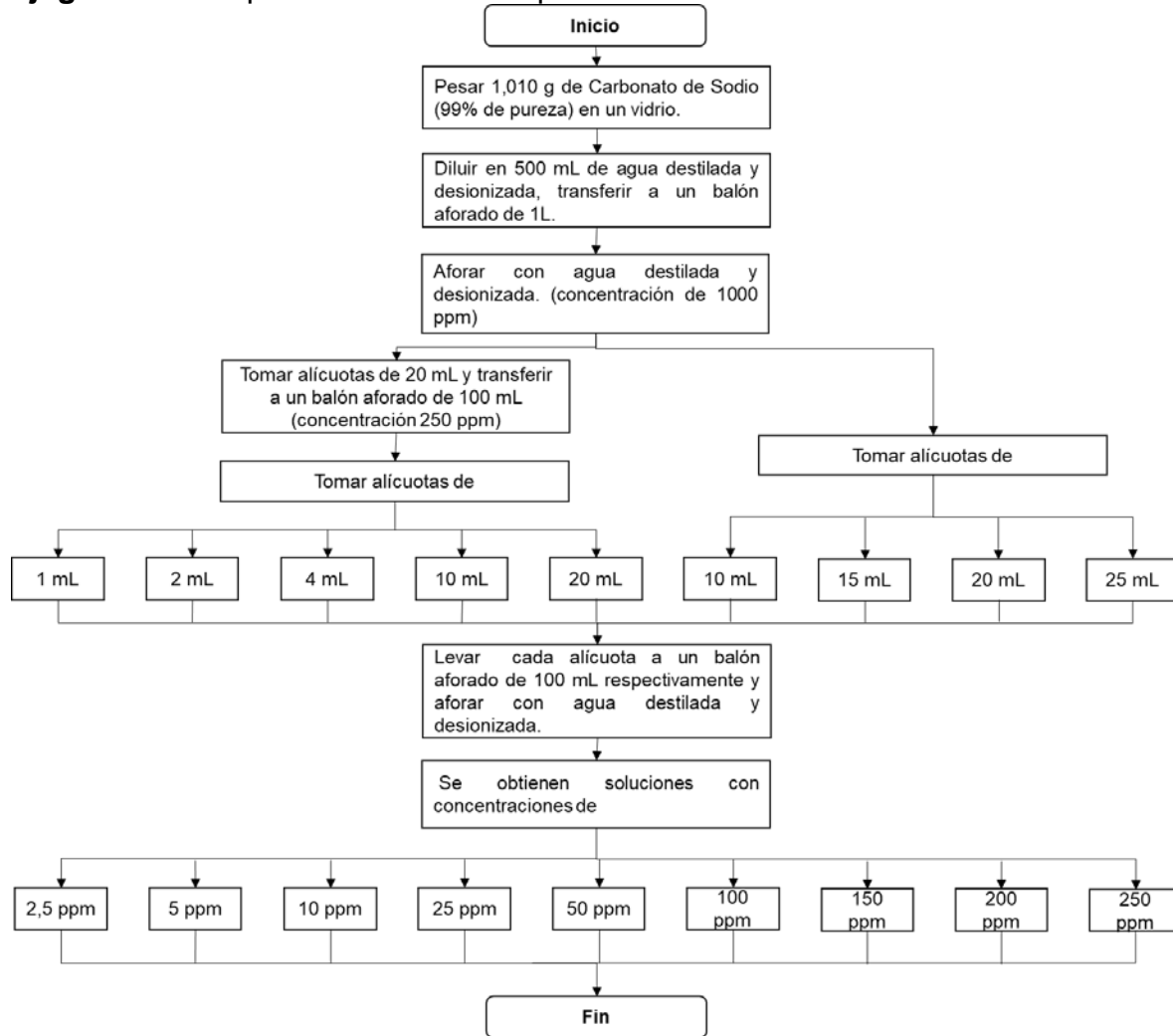
$$= 0,822 \text{ g NaCl}$$

Sin embargo como el reactivo no se encuentra puro, se calcula la masa necesaria con la concentración del 99,99% de NaCl.

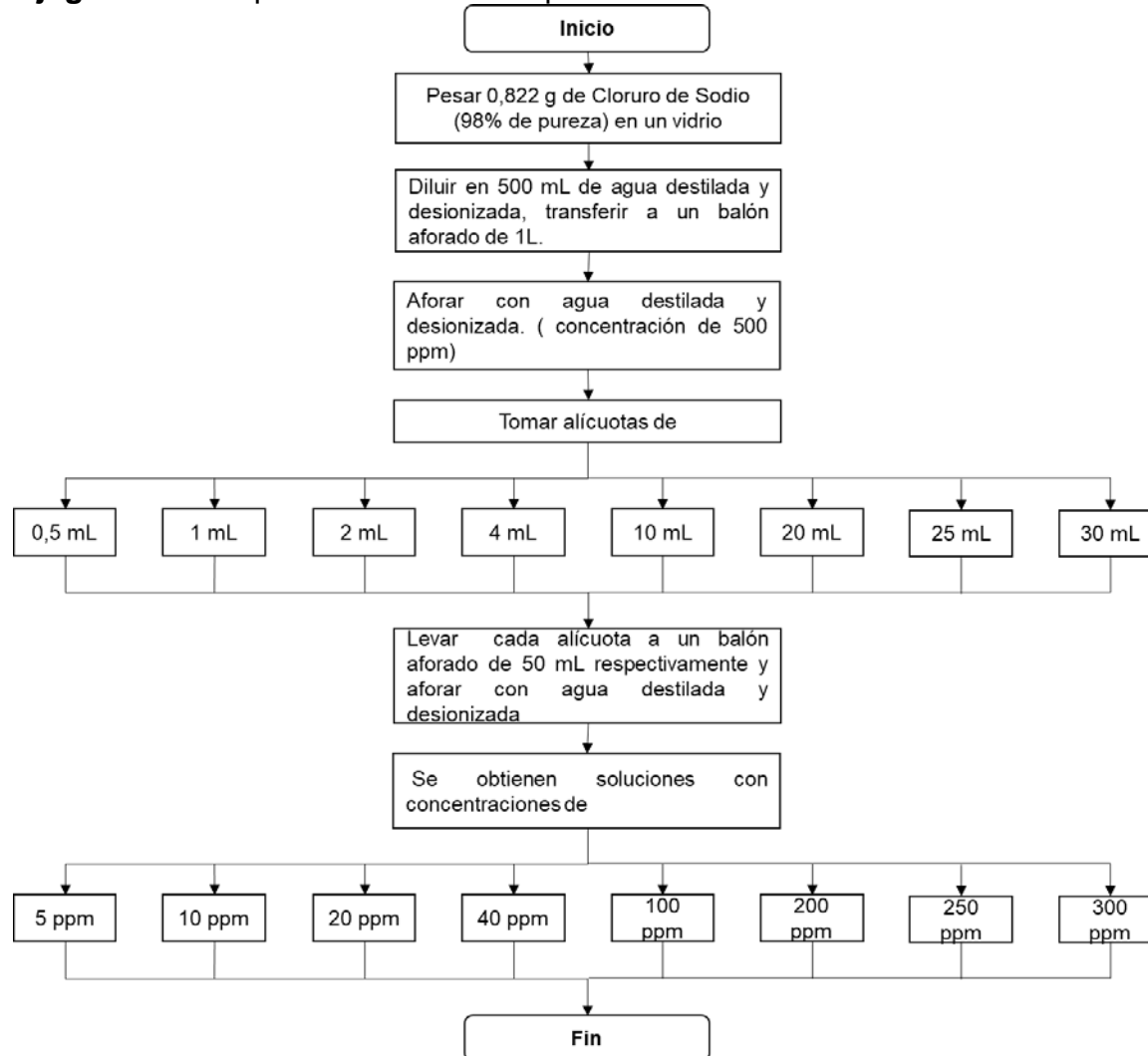
$$0,822 \text{ g NaCl} \times \frac{100\%}{99,99\%} = 0,822 \text{ g NaCl}$$

4.6.3 pH. Para desarrollar la curva de calibración se prepararon seis curvas de calibración cada uno en un día diferente, mediante las soluciones patrón pH=4, pH=7 y pH 10, se calcula el pH utilizando el potenciómetro, para realizar la curva de calibración, se promedian los valores obtenidos, estos valores son graficados respecto a los valores de la soluciones patrón, se calculan los parámetros de regresión lineal y ecuación de la recta.

Flujograma 1. Preparación soluciones para realizar la curva de calibración Alcalinidad.



Flujograma 2. Preparación soluciones para realizar la curva de calibración Cloruros.



4.7 PREPARACIÓN DE ENSAYOS

Para la preparación de los ensayos se tiene en cuenta el “Procedimiento para la estandarización de métodos analíticos”¹³, el cual es la guía para Colombia donde se da a conocer el modelo que deben seguir los laboratorios para validar los métodos analíticos.

Se preparan 8 ensayos que consistían en un blanco, soluciones estándar, muestras con adición de patrón interno y agua potable según las especificaciones que se presentan en el **Cuadro 22**, las cuales son preparadas por el coordinador de análisis. Para la realización de los ensayos se siguieron recomendaciones del IDEAM descritas a continuación.

- Cada grupo de muestras se analizan en el mismo día
- Las muestras deben ser analizadas por duplicado, cada medición por una persona diferente
- El proceso de análisis debe iniciar siempre a la misma hora y con suficiente tiempo para terminar todas las mediciones, considerando imprevistos
- Contar con un formato de recopilación de datos, y se debe diligenciar una vez se obtenga la información
- El formato de captura de datos se deberá diligenciar en el mismo momento.
- Se deben correr un mínimo de 7 ensayos en días diferentes que pueden ser continuos o alternos, con una diferencia máxima de 3 días entre un ensayo y otro

Cuadro 22. Descripción de muestras ensayos volumétricos.

No	Código	Descripción	Soluciones requeridas
1	BK1	Blanco de reactivos= Solución testigo	
2	E0.1	Solución estándar = Solución patrón	Alcalinidad (25 mg/L N ₂ CO ₃) Cloruros (30 mg/L Cl ⁻)
3	E0.5	Solución estándar = Solución patrón	Alcalinidad (125mg/L N ₂ CO ₃) Cloruros (150 mg/L Cl ⁻)
4	E0.9	Solución estándar = Solución patrón	Alcalinidad (225 mg/L N ₂ CO ₃) Cloruros (270 mg/L Cl ⁻)
5	M1+A1	Sln. De adición= Muestra M1+Adición estándar A1	Alcalinidad (75 mg/L N ₂ CO ₃) Cloruros (90 mg/L Cl ⁻)
6	M2+A2	Sln. De adición= Muestra M2+Adición estándar A2	Alcalinidad (175 mg/L N ₂ CO ₃) Cloruros (210 mg/L Cl ⁻)
7	M1	Muestra de agua natural= Matriz de interés	
8	M2	Muestra de agua natural= Matriz de interés	

Fuente: Elaboración propia.

¹³ INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Protocolo Estandarización de métodos analíticos. Bogotá: IDEAM, 2006

Se analiza cada ensayo en forma ciega, para que los analistas desconozcan el posible resultado, por lo cual se plantea un orden aleatorio de análisis para cada día, la codificación fue realizada por coordinador de laboratorio tal como se muestra en el siguiente cuadro.

Cuadro 23. Codificación ensayos.

Solución	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	Ensayo 6	Ensayo 7
BK1	A-1	B-5	C-7	D-3	E-2	F-4	G-6
E0.1	A-3	B-7	C-8	D-4	E-3	F-5	G-1
E0.5	A-5	B-2	C-1	D-1	E-5	F-1	G-8
E0.9	A-4	B-8	C-2	D-6	E-4	F-7	G-9
M1+A1	A-2	B-1	C-5	D-2	E-6	F-8	G-5
M2+A2	A-8	B-3	C-3	D-8	E-7	F-6	G-4
M1	A-6	B-4	C-6	D-6	E-8	F-3	G-2
M2	A-7	B-6	C-4	D-5	E-1	F-2	G-3

Fuente: Elaboración propia.

4.8 PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

Los parámetros de validación que se determinan a un método analítico, tienen la finalidad verificar que los datos reportados tienen cierto grado de confianza y adecuados para su interpretación. En el **Cuadro 24** se presentan los parámetros necesarios para validar para cada uno de los ensayos según el INVIMA.

Cuadro 24. Parámetros a validar por tipo de prueba.

Parámetro de desempeño	Tipo de prueba	
	Volumétrica	Potenciómetro
Intervalo lineal de trabajo	Si	Si
Sensibilidad	Si	Si
Límite de detección	Si	Si
Límite de cuantificación	Si	Si
Exactitud	Si	No
Precisión	Si	Si
Incertidumbre	Si	Si
Robustez	No	No

Fuente: INVIMA. Validación de técnicas analíticas. 2015.modificado por el autor.

4.8.1 Intervalo lineal de trabajo y Sensibilidad. El intervalo lineal de trabajo o también conocido como rango de trabajo, es la determinación de la proporcionalidad de la medición y las señales producidas por el instrumento, es decir si existe una correlación entre la respuesta instrumental y las concentraciones planteadas, es desarrolla mediante las curvas de calibración, donde se establece la linealidad del intervalo y rango de trabajo, los criterios de aceptación son una respuesta instrumental constante en los datos reportados para cada concentración y una desviación estándar entre un rango de 95%-105%. Para determinar el rango de trabajo se consideró la legislación Colombiana de los límites permisibles.

La sensibilidad “Es el cociente entre el cambio en la indicación de un sistema de medición y el cambio correspondiente en el valor de la cantidad objeto de la medición”¹⁴. Este parámetro se halla con el promedio de las pendientes de las curvas de calibración, el cual es una medida del factor de respuesta en función de la concentración.

Para la determinación del intervalo lineal de trabajo y Sensibilidad se utilizó el procedimiento planteado por la ISO 8466-1 indica los procedimientos para realizar una evaluación estadística de una curva de calibración.

Donde la pendiente y el intercepto se determina mediante la siguientes ecuaciones 3 y 4 respectivamente, además la Ecuación 5 describe la fórmula para determinar la desviación, esta última ecuación es utilizada para determinar desviación de los datos extremos del rango de trabajo, es decir el primero y el ultimo.

Ecuación 3. Pendiente curva de calibración.

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

Ecuación 4. Intercepto curva de calibración.

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Ecuación 5. Desviación curva de calibración.

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{i,j} - \bar{y})^2}{n_i - 1}$$

Contando con estas dos desviaciones se determina el valor PG, con el fin de hacer la comparación con los valores de la tabla de distribución F con un 99% de confiabilidad.

Ecuación 6. Desviación curva de calibración.

$$PG = \frac{S_i^2}{S_1^2} \text{ para } S_i^2 > S_1^2$$

¹⁴ INSTITUTO DE SALUD PÚBLICA. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: aspectos generales sobre la validación de métodos. Santiago de Chile. 2010.

$$PG = \frac{S_1^2}{S_i^2} \text{ para } S_i^2 < S_1^2$$

Decisión:

Si $PG < F_{f1; f2; 0,99}$ la diferencia entre las desviaciones S_i^2 y S_1^2 no es significativa.

Si $PG > F_{f1; f2; 0,99}$ la diferencia entre las desviaciones S_i^2 y S_1^2 es significativa.

4.8.2 Exactitud. Este parámetro se obtiene mediante el % de recuperación a partir de muestras sin adición y muestras con adición.

4.8.2.1 Exactitud muestras sin adición. A partir de la curva de calibración que expresa una mejor linealidad, y basándose en la ecuación de la recta se determina la concentración teórica, de la respuesta instrumental de 20 réplicas y por duplicado a una muestra con concentración dentro del rango a trabajar. Calculando desviación estándar, coeficiente de variación y error relativo, mediante las siguientes ecuaciones.

Ecuación 7. Desviación estándar.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Donde:

\bar{x} = Promedio de las concentraciones.

xi = Concentración cada replica.

n = Numero de replicas

Ecuación 8. Coeficiente de variación

$$\%CV = \frac{S}{X} * 100$$

Donde:

X = Concentración teórica.

S = Desviación estándar.

Cuadro 25. Interpretación coeficiente de variación.

Ensayos	Interpretación
$0 < CV < 7\%$	Muy bueno- Bueno- Precisa
$8 < CV < 14\%$	Aceptable
$15 < CV < 20\%$	Malo

Fuente: Departamento Administrativo Nacional de Estadística DANE. Estimación e interpretación del coeficiente de variación.

Ecuación 9. Error relativo.

$$ER = \frac{\bar{x} \text{Concentración experimental} - X \text{ concentración teórica}}{n - 1}$$

Donde:

X = Concentración teórica

\bar{x} = Promedio de las concentraciones

n = Numero de replicas

4.8.2.2 Exactitud muestras con adición. La exactitud de muestras con adición se realizó para los métodos de Alcalinidad y Cloruros, en el método de pH este parámetro no es necesario según el INVIMA.

Para la cual se realizó el mismo procedimiento para obtener las curvas de calibración sin embargo en vez de usar agua destilada, se realizó con agua potable. El criterio de aceptación es un porcentaje de recuperación del 95%-105%.

4.8.3 Precisión. Para evaluar este parámetro, se tienen en cuenta los 7 ensayos con muestras a distintas concentraciones descrito en el numeral 4.8, permitiendo estimar errores entre y dentro de los ensayos, mediante el método de análisis de varianza ANOVA, para determinar suma de cuadrados, grados de libertad y media cuadrática.

Adicionalmente para controlar y asegurar la precisión del método, se hizo mediante la variable estadística F comparándola con el valor crítico F_u con el fin de lograr un nivel de confianza del 95%. Para ello se hicieron dos hipótesis (nula y alterna), que buscan verificar si existe o no una correlación entre los datos obtenidos en la experimentación en condiciones de repetitividad y reproducibilidad.

Para cada muestra se plantean las siguientes hipótesis

$$H_0: \mu_0 = \mu_1$$

$$H_1: \mu_0 \neq \mu_1$$

H_0 : No existe diferencia significativa entre los datos experimentales.

H_1 : Existe diferencia significativa entre los datos experimentales.

Criterio de aceptación:

Si $F_{exp} > F_u$ se rechaza H_0 . Concluyendo que existe diferencia entre los datos experimentales, es decir, que no todas las medias son iguales.

El valor F_u se obtiene de la tabla de distribución F con un nivel de confianza del 95%, teniendo en consideración los grados de libertad del experimento planteado.

4.8.4 Límite de detección del método (LDM) y Límite de cuantificación (LC).

Según CARVAJA¹⁵ el límite de detección del método expresa el nivel más bajo de concentración de una sustancia que puede ser medido con precisión, es la mínima cantidad de especie a identificar que genera una señal analítica significativamente diferente de la señal del blanco, el cual está dentro de un límite declarado de aceptación.

Ecuación 10. Límite de detección.

$$LMD = \frac{3St}{m}$$

Dónde:

St= Desviación estándar de los blancos.

m= pendiente de la curva de calibración.

El límite de cuantificación es “una característica del funcionamiento del método que suele expresarse como señal del valor (verdadero) de la medición que producirá estimaciones con una desviación estándar generalmente de 10 % (o 6 %) ¹⁶. El LC se calcula mediante la siguiente ecuación.

Ecuación 11. Límite de cuantificación.

$$LMD = \frac{3St}{m}$$

Donde

St= Desviación estándar de los blancos.

m= pendiente de la curva de calibración.

4.8.5 Incertidumbre. “La incertidumbre de una medición es el parámetro asociado al resultado, caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pueden ser atribuidos al mesurando”¹⁷. Este parámetro es una medida cuantitativa de la calidad del resultado, representado el grado de confianza del mismo, a partir de los resultados de la reproducibilidad interna determinados en los ensayos. Este se determina por medio de la siguiente ecuación.

Ecuación 12. Incertidumbre (U).

$$U = k \frac{St}{x} * C$$

¹⁵ CARVAJA L, Adela. Métodos analíticos para la evaluación de la calidad fisicoquímica del agua. Universidad Nacional. Manizales. 2010

¹⁶ INSTITUTO DE SALUD PÚBLICA. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: aspectos generales sobre la validación de métodos. Santiago de Chile. 2010 pag 46.

¹⁷ SCHMID. W. LAZOS.R. Guía para estimar la incertidumbre de la medición. Centro nacional de metrología. [en línea] Tomado el 2 de agosto de 2018. Disponible en [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/GUIAPARAESTIMARLAINCERTIDUMBRE\(CENAM\)_26566.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/GUIAPARAESTIMARLAINCERTIDUMBRE(CENAM)_26566.pdf)

Donde

$K= 2$; para un factor de cobertura de 95,45%.

S_t = Desviación estándar de M_1 y M_2 .

x = promedio de concentraciones M_1 y M_2 .

C = Concentración del analito.

5. DETERMINACIÓN PARÁMETROS DE VALIDACIÓN Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentaran los resultados obtenidos de la metodología descrita anteriormente, adicionalmente se determinaron los parámetros de validación con el propósito de verificar que los datos reportados tienen cierto grado de confianza y son adecuados para su interpretación, siguiendo los criterios de aceptación para cada uno de los parámetros.

5.1 ALCALINIDAD

Los parámetros de validación para el método de Alcalinidad son Intervalo lineal de trabajo, Sensibilidad, Límite de detección, Límite de cuantificación, Exactitud, Precisión e Incertidumbre, sin embargo primero se debe realizar una estandarización de las soluciones H₂SO₄, con el fin de conocer la concentración de las soluciones.

5.1.1 Estandarización soluciones. Se prepararon soluciones H₂SO₄ 0,1 N y 0,02 N, sin embargo se pueden presentar diferencias en los valores de la normalidad en las soluciones preparadas, por lo cual es necesario someterlas a un proceso de estandarización, para ello se realizaron tres réplicas de cada solución y se tomó el valor promedio con el fin de tener más certeza del resultado como se presenta en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Volumen empleado para la titulación de H₂SO₄.

	Volumen mL de H ₂ SO ₄ (0,1N)	Volumen mL de H ₂ SO ₄ (0,02N)	Normalidad de H ₂ SO ₄ (0,1N)	Normalidad de H ₂ SO ₄ (0,02N)
1	18,8	35,0	0,1004	0,0202
2	19,0	35,8	0,0993	0,0198
3	19,0	35,8	0,0993	0,0198
	Promedio		0,0997	0,0199

Fuente: Elaboración propia.

Se determinó la Normalidad de la solución H₂SO₄ (0,1N) empleando la Ecuación 9, la Normalidad obtenida fue de 0,0997 N siendo congruente con el valor esperado para esta solución que es de 0,1N.

Ecuación 13. Reporte la normalidad de la solución de H₂SO₄

$$N_{H_2SO_4} = \frac{A \times B}{53.00 * V_{H_2SO_4} (mL)}$$

A: concentración (g/L) gramos de Na₂CO₃.

Pesados por litro de solución.

B: mililitros de solución de Na₂CO₃, titulados.

V H₂SO₄: mL de ácido gastados en la titulación.

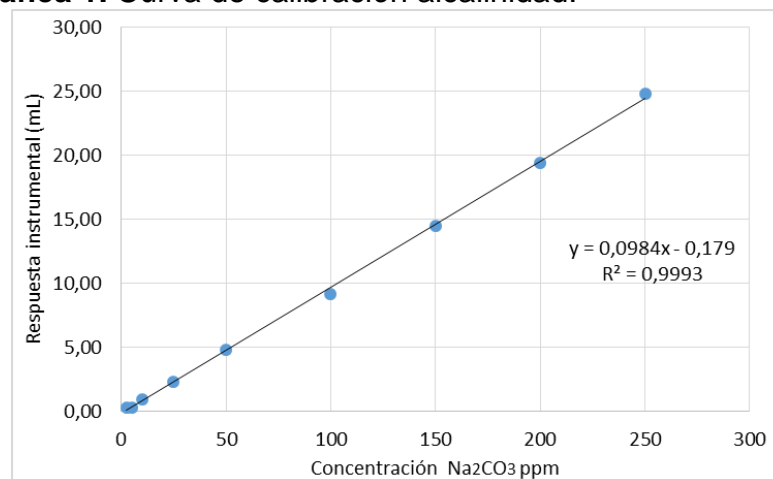
Posteriormente se diluyó la solución H₂SO₄ (0,1N) 1:5 con agua destilada para obtener una solución H₂SO₄ (0,02N), se determinó la concentración real de esta solución.

Se corroboró la concentración real de la solución H₂SO₄ (0,02N) la cual es de 0,0199 N, concluyéndose que puede ser empleada para la determinación de la Alcalinidad. Se aclara que esta fue la misma solución que se utilizó para todos los ensayos realizados en este proyecto.

5.1.2 Intervalo lineal de trabajo y Sensibilidad. La determinación del intervalo lineal de trabajo se basó en la legislación colombiana de los límites permisibles de alcalinidad en muestras de agua potable que es de 200 mg/l CaCO₃, por lo cual se manejó un rango de 0-250 mg/l CaCO₃, esto teniendo en consideración que el laboratorio no realiza muestreos externos y un valor superior a los límites de la resolución 2115 de 2007, afecta el Índice de Riesgo de la Calidad del Agua para Consumo Humano (IRCA).

En la siguiente gráfica se presenta la curva de calibración, incluyendo la ecuación de la recta que fue determinada según el procedimiento de la norma ISO 8466-1, así como la metodología de aceptación.

Gráfica 1. Curva de calibración alcalinidad.



Fuente: Elaboración propia.

De la anterior gráfica se puede decir que la regresión lineal es aceptable, puesto que no hay una dispersión significativamente de los datos. Esto se puede comprobar por el coeficiente de determinación (R^2), pues tiene un ajuste que se puede asumir como uno, otro indicativo de la buena linealidad entre la respuesta instrumental y las concentraciones. La sensibilidad calculada en la curva de calibración es de 0,0984.

En la **Tabla 2** se presentan los resultados de la evaluación estadística, obteniendo valores de desviación bajos, garantizando la poca desviación de los datos reportados, también se puede precisar que no hay una diferencia significativa entre las varianzas por el hecho de que el valor PG es menor al obtenido por la tabla de distribución F, por lo tanto la curva de calibración es aceptada para seguir con la validación.

Tabla 2. Resultados evaluación estadística curva de calibración.

Si1	Si9	PG	F
4,57E-04	4,15E-03	9,10	10,97

Fuente: Elaboración propia.

5.1.3 Exactitud. Para la evaluación de del parámetro de exactitud se tomó en cuenta dos pruebas que son: Exactitud sin adicionados y Exactitud con adicionados.

5.1.3.1 Exactitud sin adicionados. En la **Tabla 3** se presentan los resultados de la prueba de exactitud sin adicionados, y a partir de la ecuación de la recta obtenida en la curva de calibración se calcula la concentración de Na₂CO₃, se consideró una concentración teórica de 100 mg/L, puesto que los resultados obtenidos en las muestras analizadas por el laboratorio son cercanos a esa magnitud.

Tabla 3. Resultados prueba Exactitud, concentración teórica 100 mg/L de Na₂CO₃.

Replica	Respuesta instrumental (mL)	Respuesta instrumental (mL)	Promedio (mL)	Volumen corregido (mL)	mg/L Na ₂ CO ₃
1	9,65	9,69	9,67	9,46	97,97
2	9,69	9,67	9,68	9,47	98,07
3	9,67	9,73	9,70	9,49	98,27
4	9,70	9,76	9,73	9,52	98,58
5	9,74	9,78	9,76	9,55	98,88
6	9,73	9,67	9,70	9,49	98,27
7	9,71	9,70	9,71	9,50	98,32
8	9,72	9,61	9,67	9,46	97,92
9	9,63	9,69	9,66	9,45	97,87
10	9,73	9,78	9,76	9,55	98,83
11	9,61	9,70	9,66	9,45	97,81
12	9,72	9,66	9,69	9,48	98,17
13	9,73	9,79	9,76	9,55	98,88
14	9,75	9,70	9,73	9,52	98,53
15	9,70	9,73	9,72	9,51	98,42
16	9,76	9,71	9,74	9,53	98,63
17	9,75	9,69	9,72	9,51	98,48
18	9,70	9,71	9,71	9,50	98,32
19	9,73	9,77	9,75	9,54	98,78
20	9,71	9,74	9,73	9,52	98,53

Con la anterior información se procede a calcular el promedio y la desviación estándar de la concentración experimental de Na₂CO₃, con lo cual se calcula el error relativo que es de -1,6234%, considerándose aceptable, de mismo modo se calculó el coeficiente de variación (%CV) donde se reporta un valor de 0,3428% concluyéndose que es un resultado muy bueno, puesto a que valores cercanos a cero indican que hay una buena homogeneidad de los resultados de la variable.

Tabla 4. Evaluación estadística prueba Exactitud Alcalinidad.

Ítem	Valor
Promedio	98,38
Desviación estándar	0,3372506
Valor teórico concentración (mg/L)	100
%ER	-1,623924
%CV	0,3428177

Fuente: Elaboración propia.

5.1.3.2 Exactitud con adicionados. A continuación en la **Tabla 5** se presentan los resultados obtenidos para las muestras con adición, observándose que los porcentajes de recuperación de todas las muestras se encuentran entre el criterio de aceptación en un rango de 95%-105%.

Tabla 5. Resultados prueba exactitud con adicionados.

Concentración (mg/L)	Respuesta instrumental (ml)	Valor experimental Na ₂ CO ₃ (mg/L)	Valor teórico Na ₂ CO ₃ (mg/L)	% Recuperación
2,5	10,85	112,08	108,66	103,15
5	11,28	116,45	111,16	104,76
10	11,7	120,72	116,16	103,93
25	13,33	137,29	131,16	104,67
50	15,79	162,29	156,16	103,92
100	20,85	213,71	206,16	103,66
150	25,45	260,46	256,16	101,68
200	29,55	302,13	306,16	98,68
250	34,08	348,16	356,16	97,76

Fuente: Elaboración propia.

5.1.4 Precisión. Los datos obtenidos para determinar la presión se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 6. Concentración experimental (mg/L Na₂CO₃).

Solución	Replica	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	Ensayo 6	Ensayo 7
BK1	1	4,16	3,85	4,26	4,06	3,95	4,06	4,06
	2	3,95	4,06	4,16	4,26	4,16	3,95	4,36
E0.1	1	28,85	28,65	28,55	28,34	28,55	28,45	28,85
	2	28,34	28,04	28,45	28,14	28,75	28,55	28,75
E0.5	1	132,82	131,19	131,39	131,09	131,80	130,68	131,70
	2	131,39	132,00	130,78	131,60	130,58	130,99	131,80
E0.9	1	229,26	228,96	229,16	229,77	229,26	228,96	229,26
	2	229,36	229,16	229,67	230,07	229,57	229,36	228,96
M1+A1	1	174,99	174,08	175,09	174,89	175,30	174,89	173,57
	2	175,60	173,67	175,60	174,08	175,50	174,69	169,50
M2+A2	1	324,38	325,10	324,69	323,88	323,47	324,38	324,89
	2	324,89	325,40	324,49	324,38	323,88	324,69	323,88
M1	1	98,67	98,47	98,57	99,28	99,18	98,57	99,48
	2	99,79	98,57	99,18	98,57	99,48	98,26	99,58
M2	1	98,87	99,18	99,58	99,69	99,99	99,18	99,69
	2	99,48	99,58	98,77	99,28	99,69	99,58	100,09

Fuente: Elaboración propia.

La siguiente **Tabla 7** se presenta los coeficientes de variación en la prueba de precisión, para el ensayo BK1 se presenta un coeficiente de aceptación aceptable, es decir que no hay una muy buena homogeneidad de los datos, esta discrepancia en este valor se podrá deber a que hay un problema en la detección del analito. Para los demás ensayos si se presenta una muy buena homogeneidad de los resultados expresado en el coeficiente de variación, el cual es menor al tres por ciento en las demás muestras.

Tabla 7. Coeficiente desviación ensayo precisión Alcalinidad.

Solución	Promedio	Desviación estándar	%CV
BK1	4,09	0,14	3,46
E0.1	28,52	0,25	0,87
E0.5	131,42	0,60	0,46
E0.9	229,34	0,33	0,14
M1+A1	174,39	0,64	0,36
M2+A2	324,46	0,54	0,17
M1	98,97	0,50	0,50
M2	99,48	0,38	0,38

Fuente: Elaboración propia.

En la **Tabla 8** se presenta el análisis de varianza (ANOVA), en las siguientes tablas para cada uno de los ensayos realizados, esto con el fin de conocer si hay alguna diferencia en condiciones de repetitividad y reproducibilidad.

Tabla 8. Análisis estadístico ensayo Alcalinidad (ANOVA).

Solución	Grados de libertad			Suma de cuadrados			Media cuadrática	
	Entre grupos	Dentro de grupos	Total	Entre grupos	Dentro de grupos	Total	Entre grupos	Dentro de grupos
BK1	6	7	13	7,68	11,89	19,57	1,28	1,70
E0.1	6	7	13	12,26	17,06	29,32	2,04	2,44
E0.5	6	7	13	30,87	23,26	54,13	5,14	3,32
E0.9	6	7	13	160,09	57,89	217,99	26,68	8,27
M1+A1	6	7	13	78,42	31,53	109,95	13,07	4,50
M2+A1	6	7	13	53,17	40,84	94,00	8,86	5,83
M1	6	7	13	9,16	6,20	15,36	1,53	0,89
M2	6	7	13	17,43	16,02	33,45	2,90	2,29

Fuente: Elaboración propia.

A continuación se presentan los resultados de la prueba de distribución F

Tabla 9. Prueba F Alcalinidad.

Solución	F experimental	F Teórico	Hipótesis aceptada
BK1	0,75	3,87	Ho: Fe < F
E0.1	0,84	3,87	Ho: Fe < F
E0.5	1,55	3,87	Ho: Fe < F
E0.9	3,23	3,87	Ho: Fe < F
M1+A1	2,90	3,87	Ho: Fe < F
M2+A1	1,52	3,87	Ho: Fe < F
M1	1,72	3,87	Ho: Fe < F
M2	1,27	3,87	Ho: Fe < F

Fuente: Elaboración propia.

Se aceptó acepta las hipótesis que no hay diferencia entre las varianzas en condiciones de repetitividad y reproducibilidad en todos los ensayos, debido a que la repetitividad se da dado que un mismo analista realizo los ensayos en siete días distintos utilizando las mismas herramientas y equipos, y el desarrollo de reproducibilidad se da cuando otro analista realiza el mismo ensayo, de esta manera se cumple la condición que “los experimentos que impliquen análisis repetidos

deben ser diseñados para tener en cuenta todas las variaciones en las condiciones operativas que se pueden esperar durante el uso rutinario del método¹⁸.

5.1.5 Límite de detección y cuantificación. Para la determinación del límite de detección y de cuantificación se toma la desviación estándar del blanco, puesto que es la muestra que contiene la concentración más baja de analito, y puede ser determinado con un nivel de confianza.

$$LDM = \frac{3 * 0,14}{0,0984} = 4,26 \text{ ppm Na}_2\text{CO}_3$$

$$LDC = \frac{10 * 0,14}{0,0984} = 14,22 \text{ ppm Na}_2\text{CO}_3$$

Siguiendo los resultados anteriormente el método puede detectar concentraciones mínimas de 4,26 mg/L de Na₂CO₃. Por otra parte el valor cuantificable y el cual se reporta es menor a 14,48 mg/L de Na₂CO₃.

5.1.6 Incertidumbre. La incertidumbre se calculó con el promedio de la desviación estándar y las concentraciones de las muestras M1 y M2.

$$U = 2 * \frac{0,44}{99,225} * 99,225 = 0,88$$

Con el cálculo de la incertidumbre en el método de Alcalinidad, se concluye que para las muestras de agua potable tratada se puede tener una variación de ± 0,88 mg/L de Na₂CO₃.

5.2 CLORUROS

Los parámetros de validación para el método de Cloruros son Intervalo lineal de trabajo, Sensibilidad, Límite de detección, Límite de cuantificación, Exactitud, Precisión e Incertidumbre, sin embargo primero se debe realizar una estandarización de las soluciones AgNO₃, con el fin de conocer la concentración de las soluciones.

5.2.1 Estandarización soluciones. Se preparó la solución AgNO₃ 0,1 N, con el fin de conocer su concentración se realizó una estandarización, para ello se realizaron tres réplicas de la solución y se tomó el valor promedio con el fin de tener más certeza del resultado, los resultados se presentan en la **Tabla 10**.

¹⁸ EURACHEM. LA adecuación al uso de los métodos analíticos. Primera edición. EurloLab. 2016. 41 p.

Tabla 10. Volumen empleado para la titulación de H2SO4.

Replica	Volumen mL de AgNO ₃ (0,1N)	Normalidad mL de AgNO ₃ (0,1N)
1	15,8	0,0134
2	15,6	0,0136
3	15,8	0,0134
Promedio	15,7	0,0134

Fuente: Elaboración propia.

Se determinó la Normalidad de la solución AgNO₃ (0,0141N) empleando la **Ecuación 10**, la Normalidad obtenida fue de 0,0134 N, este valor se puede considerar para seguir con el proceso de validación.

Ecuación 14. Reporte la normalidad de la solución de AgNO₃.

$$N_{AgNO_3} = \frac{V_{NaCl} \times N_{NaCl}}{V_{AgNO_3} (mL)}$$

$$N_{AgNO_3} = \frac{15 \text{ mL} \times 0,0141}{35,5 \text{ mL}} = 0,0134 \text{ N}$$

5.2.2 Intervalo lineal de trabajo y Sensibilidad. Para establecer el intervalo de trabajo se consideraron las mismas presunciones que en el método de determinación de Alcalinidad, sin embargo en Cloruros el limite permisible es de 250 mg/l CL⁻, por lo cual se estableció un rango de 0-300 mg/l CL⁻.

Se presenta la gráfica de la curva de calibración para Cloruros, siguiendo el procedimiento de la norma ISO 8466-1, así como la metodología de aceptación.

La curva de calibración es aceptada estadísticamente ya que el valor PG es menor al valor F de la curva de distribución, esto también se da debido a que las desviaciones presentan valores cercanos a cero.

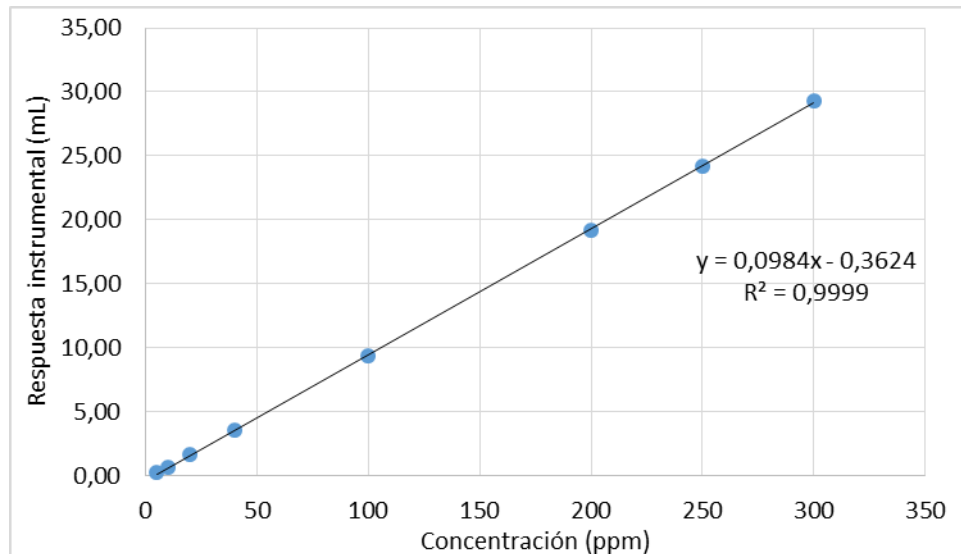
Tabla 11. Resultados evaluación estadística curva de calibración.

Si1	Si8	PG	F
7,67E-03	1,35E-02	1,76	10,97

Fuente: Elaboración propia.

Se corroboró que la regresión lineal es de buena calidad, por la nula dispersión de los datos. Teniendo en cuenta coeficiente de determinación (R^2), se tiene un ajuste de casi uno, siendo un excelente indicativo de la buena linealidad entre la respuesta instrumental y las concentraciones. La sensibilidad calculada en la curva de calibración es de 0,0984.

Gráfica 2. Curva de calibración Cloruros.



Fuente: Elaboración propia.

5.2.3 Exactitud. Para la evaluación de del parámetro de exactitud se tomó en cuenta dos pruebas que son: Exactitud sin adicionados y Exactitud con adicionados.

5.2.3.1 Exactitud sin adicionados. En la siguiente **Tabla 12** se presentan los resultados de la prueba de exactitud sin adicionados, se consideró una concentración teórica de 50 mg/L, puesto que los resultados obtenidos en las muestras analizadas por el laboratorio son cercanos a esa magnitud.

Tabla 12. Resultados prueba Exactitud, concentración teórica 50 mg/L de Cl⁻.

Replica	Respuesta instrumental (mL)	Respuesta instrumental (mL)	Promedio (mL)	Volumen corregido (mL)	mg/L Cl ⁻
1	5,1	5,2	5,2	4,6	50,1
2	5,1	5,2	5,2	4,6	50,2
3	5,1	5,1	5,1	4,5	49,6
4	5,1	5,1	5,1	4,5	49,7
5	5,1	5,0	5,1	4,5	49,3
6	5,0	5,1	5,1	4,5	49,2
7	5,1	5,2	5,2	4,6	50,2
8	5,0	5,1	5,1	4,5	49,2
9	5,1	5,1	5,1	4,5	49,5
10	5,1	5,2	5,2	4,6	50,2
11	5,2	5,1	5,1	4,5	49,9
12	5,1	5,1	5,1	4,5	49,8
13	5,2	5,1	5,1	4,6	50,0
14	5,2	5,1	5,1	4,5	49,8
15	5,1	5,1	5,1	4,5	49,7
16	5,1	5,2	5,2	4,6	50,1
17	5,1	5,1	5,1	4,5	49,9
18	5,1	5,2	5,2	4,6	50,2
19	5,0	5,1	5,1	4,5	49,2
20	5,1	5,1	5,1	4,5	49,5

Fuente: Elaboración propia.

El promedio y la desviación estándar de la concentración experimental de Cl⁻, obteniendo un error relativo de -0,50%, siendo muy bueno, el coeficiente de variación (%CV) es de 0,73% lo cual garantiza la homogeneidad de los datos.

Tabla 13. Evaluación estadística prueba Exactitud Cloruros.

Ítem	Valor
Promedio	49,74
Desviación estándar	0,36
Valor teórico concentración (mg/L)	50
%ER	-0,50
%CV	0,73

Fuente: Elaboración propia.

5.2.3.2 Exactitud con adicionados. En la **Tabla 14** se presentan los resultados de la prueba de exactitud con adicionas.

Tabla 14. Resultados prueba exactitud con adicionados.

Concentración (mg/L)	Respuesta instrumental (ml)	Valor experimental Cl ⁻ (mg/L)	Valor teórico Cl ⁻ (mg/L)	% Recuperación
5	5,2	56,6	61,07	92,61
10	5,8	62,7	66,07	94,83
20	6,8	72,8	76,07	95,73
40	8,9	94,2	96,07	98,03
100	14,6	152,1	156,07	97,48
200	24,9	256,9	256,07	100,31
250	28,9	297,5	306,07	97,21
300	33,1	340,2	356,07	95,55

Fuente: Elaboración propia.

Las dos primeras concentraciones no están dentro del rango de aceptación para recuperación que es del 95-105%, según Eurachen¹⁹ un problema relacionado a esta metodología de adición a una matriz, es que el analito introducido no está ligado fuertemente al que se presenta naturalmente en la matriz o muestra. Generando que no se presenten valores cercanos a una recuperación del 100% y se obtenga una tendencia de valores inferiores, como es el caso de la tendencia marcada que se presenta en los resultados obtenidos debido a que solo en la concentración de 200 mg/L de Cl⁻ se superó el 100% de recuperación.

5.2.4 Precisión. Los datos se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 15. Concentración experimental (mg/L Cl⁻).

Solución	Replica	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	Ensayo 6	Ensayo 7
BK1	1	9,79	9,79	8,77	9,79	8,77	9,79	8,77
	2	8,77	8,77	8,77	9,79	8,77	8,77	8,77
E0.1	1	35,20	33,17	33,17	35,20	33,17	35,20	32,15
	2	33,17	34,19	34,19	33,17	34,19	33,17	33,17
E0.5	1	151,12	150,10	149,08	147,05	149,08	155,18	150,10
	2	150,10	149,08	148,07	151,12	150,10	151,12	147,05
E0.9	1	262,96	272,11	266,01	272,11	267,03	264,99	261,94
	2	266,01	267,03	263,98	267,03	263,98	262,96	255,84
M1+A1	1	134,85	133,83	130,78	128,75	133,83	131,80	132,81
	2	140,95	131,80	129,76	131,80	132,81	134,85	133,83
M2+A2	1	249,74	246,69	245,67	246,69	249,74	250,76	243,64
	2	248,72	252,79	243,64	248,72	249,74	245,67	246,69
M1	1	41,30	43,34	40,29	41,30	40,29	41,30	40,29
	2	40,29	41,30	39,27	40,29	39,27	39,27	40,29
M2	1	42,32	44,36	42,32	45,37	46,39	42,32	41,30
	2	43,34	45,37	44,36	41,30	44,36	44,36	42,32

Fuente: Elaboración propia.

¹⁹ EURACHEM. LA adecuación al uso de los métodos analíticos. Primera edición. EurloLab. 2016. 32 p.

Para los ensayos BK1 y M2 se presenta un coeficiente de variación aceptable, en el resto de los ensayos se presenta una muy buena homogeneidad de los datos.

Tabla 16. Coeficiente desviación ensayo precisión Cloruros.

Solución	Promedio	Desviación estándar	%CV
BK1	9,13	0,51	5,54
E0.1	33,75	0,95	2,82
E0.5	149,88	2,04	1,36
E0.9	265,28	4,09	1,54
M1+A1	133,03	2,91	2,19
M2+A2	247,78	2,69	1,09
M1	40,58	1,09	2,68
M2	43,56	1,60	3,68

Fuente: Elaboración propia.

A continuación se presenta el análisis de varianza (ANOVA), en las siguientes tablas para cada uno de los ensayos realizados, esto con el fin de conocer si hay alguna diferencia en condiciones de repetitividad y reproducibilidad.

Tabla 17. Análisis estadístico ensayo Cloruros (ANOVA).

Solución	Grados de libertad			Suma de cuadrados			Media cuadrática	
	Entre grupos	Dentro de grupos	Total	Entre grupos	Dentro de grupos	Total	Entre grupos	Dentro de grupos
BK1	6	7	13	7,68	11,89	19,57	1,28	1,70
E0.1	6	7	13	12,26	17,06	29,32	2,04	2,44
E0.5	6	7	13	30,87	23,26	54,13	5,14	3,32
E0.9	6	7	13	160,09	57,89	217,99	26,68	8,27
M1+A1	6	7	13	78,42	31,53	109,95	13,07	4,50
M2+A1	6	7	13	53,17	40,84	94,00	8,86	5,83
M1	6	7	13	9,16	6,20	15,36	1,53	0,89
M2	6	7	13	17,43	16,02	33,45	2,90	2,29

Fuente: Elaboración propia.

Realizando la prueba F se determinó que no hay diferencia significativa entre las varianzas de cada una de los ensayos

Tabla 18. Prueba F Cloruros.

Solución	F experimental	F Teórico	Hipótesis aceptada
BK1	1,33	3,87	Ho: Fe < F
E0.1	0,50	3,87	Ho: Fe < F
E0.5	1,55	3,87	Ho: Fe < F
E0.9	3,23	3,87	Ho: Fe < F
M1+A1	2,90	3,87	Ho: Fe < F
M2+A1	1,52	3,87	Ho: Fe < F
M1	1,72	3,87	Ho: Fe < F
M2	1,27	3,87	Ho: Fe < F

Fuente: Elaboración propia.

5.2.5 Límite de detección y cuantificación. Para la determinación del límite de detección y de cuantificación se toma la desviación estándar del blanco, puesto que es la muestra que contiene la concentración más baja de analito, y puede ser determinado con un nivel de confianza.

$$LDM = \frac{3 * 0,51}{0,0984} = 15,54 \text{ ppm Na}_2\text{CO}_3$$

$$LDC = \frac{10 * 0,51}{0,0984} = 51,82 \text{ ppm Na}_2\text{CO}_3$$

El método puede detectar concentraciones mínimas de 15,54 mg/L de Na₂CO₃, sin embargo el valor cuantificable y el cual se reporta es menor a 51,82 mg/L de Na₂CO₃. El LDM y LCM son aceptables ya que sus valores están dentro del rango de trabajo del método.

5.2.6 Incertidumbre. La incertidumbre se calculó con el promedio de la desviación estándar y las concentraciones de las muestras M1 y M2.

$$U = 2 * \frac{1,345}{42,07} * 42,07 = 2,69$$

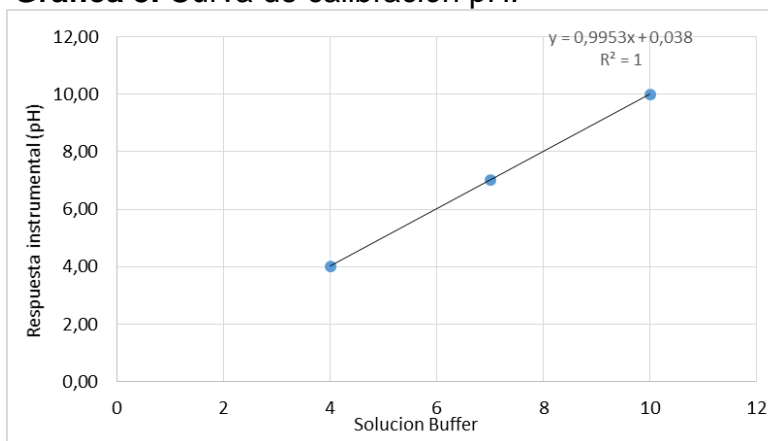
Las muestras de agua potable tratada tienen una incertidumbre de ± 2,69 mg/L de Na₂CO₃ respecto al valor reportado.

5.3 pH

Las pruebas realizadas para validar el método de determinación de pH, se basan en los ensayos realizados por el artículo, "Analytical validation of method for control of pH and electrical conductivity".

5.3.1 Intervalo lineal de trabajo y Sensibilidad. El intervalo de trabajo está dado por las soluciones Buffer pH=4, pH=7 y pH=10. Para el desarrollo de la curva de calibración se realizaron 20 mediciones de las soluciones Buffer.

Gráfica 3. Curva de calibración pH.



Fuente: Elaboración propia.

Tomando en consideración coeficiente de determinación (R^2), en este caso se obtuvo un valor de uno indicando un perfecto grado de ajuste de los datos. Asimismo la sensibilidad calculada es de 0,09953.

En la **Tabla 19** se presentan los datos estadísticos de la evaluación de la curva de calibración de pH siendo aceptada debido la poca desviación de los datos, lo cual se representa en valor PG menor al valor teórico de la tabla de distribución F.

Tabla 19. Resultados evaluación estadística curva de calibración pH.

Si1	Si20	PG	F
5,36E-04	3,46E-04	0,65	2,94

Fuente: Elaboración propia.

5.3.2 Precisión. Los datos obtenidos para determinar precisión se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 20. Resultados prueba precisión pH.

Solución	Replica	Respuesta instrumental (pH)						
		Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7
4	1	4,02	4,03	3,99	4,00	3,93	4,04	3,99
	2	4,00	4,00	4,01	4,01	4,01	4,03	4,00
7	1	7,02	7,02	7,01	7,01	7,02	7,04	7,04
	2	7,03	7,03	7,05	7,04	7,06	7,02	7,02
10	1	10,03	9,98	9,99	10,00	9,97	9,98	9,99
	2	9,98	9,98	10,00	9,93	9,99	9,98	10,1

Fuente: Elaboración propia.

Se determinó el coeficiente de desviación obteniendo una muy buena homogeneidad de los datos puesto que estos dieron menor a tres por ciento.

Tabla 21. Coeficiente desviación ensayo precisión Cloruros.

Solución	Promedio	Desviación estándar	%CV
4	4,00	0,026	0,655
7	7,03	0,014	0,212
10	9,99	0,037	0,375

Fuente: Elaboración propia.

En la siguiente tabla se presentan los grados de libertad, suma de cuadrados y la media cuadrática para cada una de las soluciones.

Tabla 22. Análisis estadístico ensayo pH (ANOVA).

Solución	Grados de libertad			Suma de cuadrados			Media cuadrática	
	Entre grupos	Dentro de grupos	Total	Entre grupos	Dentro de grupos	Total	Entre grupos	Dentro de grupos
4	6	7	13	4,74E-03	6,00E-04	5,34E-03	7,90E-04	6,00E-04
7	6	7	13	3,43E-04	2,55E-03	2,93E+01	5,71E-05	3,64E-04
10	6	7	13	8,29E-03	1,00E-02	5,41E+01	1,38E-03	1,43E-03

Fuente: Elaboración propia.

Al realizar el ANOVA como se evidencia a continuación, que en todas las soluciones fue aceptada la hipótesis que n hay diferencias significativas entre las varianzas.

Tabla 23. Prueba F pH.

Solución	F experimental	F Teórico	Hipótesis aceptada
4	1,32	3,87	Ho: Fe < F
7	0,16	3,87	Ho: Fe < F
10	0,97	3,87	Ho: Fe < F

Fuente: Elaboración propia.

5.3.3 Límites de alarma y control. En la **Tabla 24** se presentan los límites de alarma que es el promedio más o menos dos desviaciones estándar. Y el límite de control es el promedio más o menos tres veces la desviación estándar.

Tabla 24. Limite detección y cuantificación pH.

Solución	Promedio	LSA	LSC	LIA	LIC
4	4,00	4,06	4,08	3,95	3,93
7	7,03	7,06	7,07	7,00	6,98
10	9,99	10,07	10,11	9,92	9,88

Fuente: Elaboración propia.

A partir de la anterior información se realizan las cartas de control para cada una de las soluciones Patrón, según INS²⁰ permiten observar y analizar el comportamiento sobre el tiempo de un producto en este caso los valores obtenidos de pH, permitiendo evaluar si los resultados se encuentran o no bajo control. Evaluación límite de control y límite de alarma según INS.

Límite de control: si una medida excede un límite de control, repita el análisis inmediatamente. Si la repetición se encuentra dentro los límites de control, continúe con el análisis; si excede el límite de control es necesario para los análisis y corregir los problemas.

Límite de alarma: si dos de tres puntos sucesivos exceden un límite de alarma, repita inmediatamente, si vuelve a exceder pare el análisis y evalúe con el fin de corregir el problema. En el **Cuadro 26** se presentan las gráficas de control.

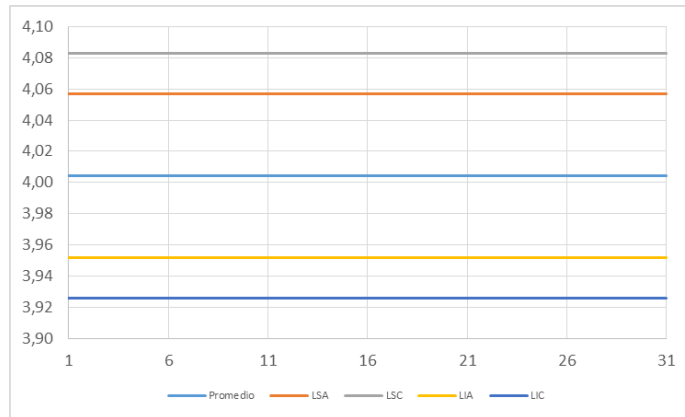
²⁰ INS. Manual de métodos fisicoquímicos básicos para el análisis de aguas para consumo humano. Bogotá. 2011. Modificado por el autor.

Cuadro 26. Graficas control pH.

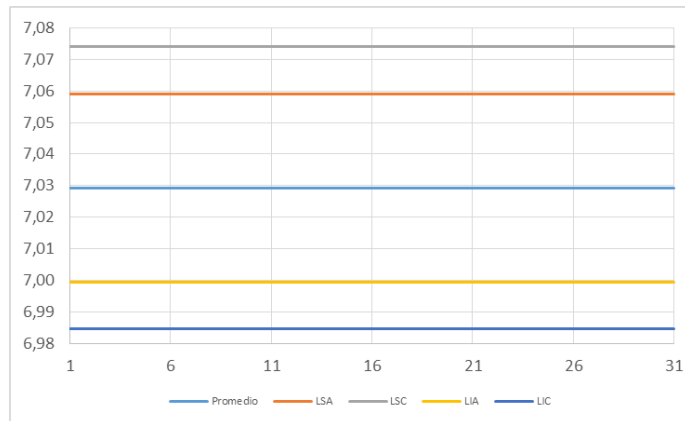
Carta de control

Grafica

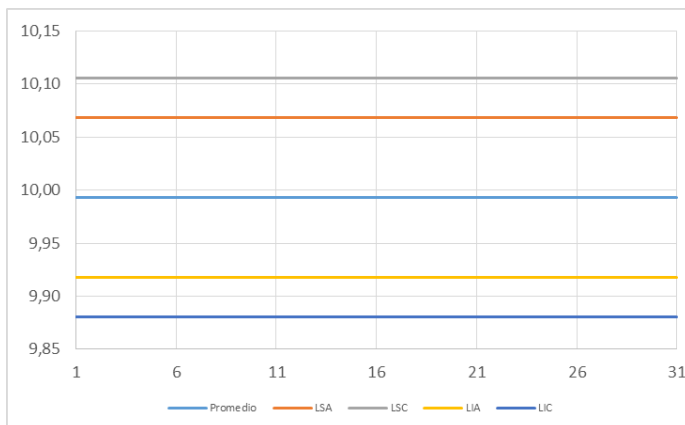
pH 4



pH 7



pH 10



Fuente: Elaboración propia.

5.3.4 Incertidumbre. La incertidumbre se calcula con la desviación estándar de la solución Buffer pH=7.

$$U = 2 * \frac{0,014917}{7,03} * 7,03 = 0,029834$$

La determinaciones de pH que se realicen en el laboratorio de la EAAAM-ESP tendrán un incertidumbre de $\pm 0,029$ pH respecto a los valores reportados.

5.4 Resultados de la validación del método. En las Tablas 25, 26 y 27 se presentan un resumen de los resultados de la validación para cada uno de los métodos desarrollados en este proyecto.

Tabla 25. Resultados Validación Alcalinidad.

Nombre del Método: Determinación Alcalinidad por volumetría tradicional			
Fecha:	25/09/2018		
Parámetro	Valor	Unidades	Observaciones
Intervalo lineal de trabajo	2,5-250	mg/L	Realizada con nueve diluciones a partir de un patrón de 1000 mg/L de Na ₂ CO ₃ .
Sensibilidad	0,0984	mL/mg/L	Realizada con nueve diluciones a partir de un patrón de 1000 mg/L de Na ₂ CO ₃ .
Límite de detección	4,26	mg/L	Determinado a partir del blanco de los ensayos
Límite de cuantificación	14,22	mg/L	Determinado a partir del blanco de los ensayos
Exactitud (Expresado en Error Relativo)	-1,62392	%ER	Nivel de concentración 100 mg/L
	0,87	%CV	Nivel de concentración 25 mg/L
Precisión	0,46	%CV	Nivel de concentración 125 mg/L
	0,14	%CV	Nivel de concentración 225 mg/L
Incertidumbre	$\pm 0,88$	mg/L	Determinado a partir de M1 y M2

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 26. Resultados validación Cloruros.

Nombre del Método:		Determinación Cloruros por argentometria	
Fecha:		25/09/2018	
Parámetro	Valor	Unidades	Observaciones
Intervalo lineal de trabajo	2,5-300	mg/L	Realizada con ocho diluciones a partir de un patrón de 1000 mg/L de Na2Cl
Sensibilidad	0,0984	mL/mg/L	Realizada con nueve diluciones a partir de un patrón de 1000 mg/L de Na2CO3.
Límite de detección	15,54	mg/L	Determinado a partir del blanco de los ensayos
Límite de cuantificación	55,61	mg/L	Determinado a partir del blanco de los ensayos
Exactitud (Expresado en Error Relativo)	0,36	%ER	Nivel de concentración 100 mg/L
Precisión	1,36	%CV	Nivel de concentración 30 mg/L
	1,54	%CV	Nivel de concentración 150 mg/L
	2,19	%CV	Nivel de concentración 270 mg/L
Incertidumbre	± 2,69	mg/L	Determinado a partir de M1 y M2 de

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 27. Resultados validación pH.

Nombre del Método:		Determinación de pH mediante el método Electrométrico.	
Fecha:		25/09/2018	
Parámetro	Valor	Unidades	Observaciones
Intervalo lineal de trabajo	4-10	pH	Tres soluciones Buffer
Sensibilidad	0,995	pH/pH	Tres soluciones Buffer
LSA	4,06		Sln Buffer pH 4
	7,06		Sln Buffer pH 7
	10,07		Sln Buffer pH 10
LSC	4,08		Sln Buffer pH 4
	7,07		Sln Buffer pH 7
	10,11		Sln Buffer pH 10
LIA	3,95	pH	Sln Buffer pH 4
	7,00		Sln Buffer pH 7
	9,92		Sln Buffer pH 10
LIC	3,93		Sln Buffer pH 4
	6,98		Sln Buffer pH 7
	9,88		Sln Buffer pH 10
Precisión	0,66	%CV	Sln Buffer pH 4
	0,21	%CV	Sln Buffer pH 7
	0,38	%CV	Sln Buffer pH 10
Incertidumbre	± 0,02	pH	Sln Buffer pH 7

Fuente: Elaboración propia.

La importancia de conseguir la validación de los métodos desarrollados en este proyecto, se da principalmente a la comunidad de Madrid, ya que se está contando con evidencia objetiva del cumplimiento de los requisitos específicos para la aplicación de los métodos de Alcalinidad, Cloruros y pH, lo cual se traduce en confianza de los resultados obtenidos en el control de la calidad del agua.

Los resultados analíticos obtenidos son lo suficientemente fiables que se pueden tomar decisiones a partir de ellos con confianza. Sin embargo en este tipo de procedimientos se maneja una incertidumbre del resultado. La incertidumbre calculada para los métodos de Alcalinidad, Cloruros y pH, fue $\pm 0,88$ mg/L CaCO₃, $\pm 2,69$ mg/L Cl⁻ y $\pm 0,02$ pH respectivamente. Los anteriores resultados se manifiestan en los resultados de las muestras analizadas en el laboratorio por ejemplo si se determina una Alcalinidad de 83,45 mg/L CaCO₃ en realidad el valor del este resultado estará entre [82,57 mg/L CaCO₃; 84,33 mg/L CaCO₃]. Por lo tanto las decisiones que se basen en esta propiedad deben estar sujetas al anterior intervalo de confianza.

Los intervalos de trabajo planteados para el desarrollo de las validaciones se realizaron acordes a la normatividad colombiana, permitiendo que por medio de la validación se garantice la confiabilidad de los resultados dentro de este rango, teniendo en cuenta las limitaciones de los límites de detección y cuantificación que se expondrán en el siguiente párrafo. La determinación de la sensibilidad da conocimiento de la habilidad de medir un analito en muestras a las cuales se les agrego una interferencia como es el caso de la curva de calibración donde se obtuvo la sensibilidad para cada método, en otras palabras indica la respuesta del instrumento contra el valor teórico.

Los métodos de Alcalinidad y Cloruros tienen unos límites de detección y cuantificación, el primero se refiere al valor mínimo que puede detectar el método sin embargo no tiene un alto grado de confianza y el límite de cuantificación es el valor mínimo del resultado en el cual se puede considerar la incertidumbre aplicada. Para el caso de Alcalinidad el límite de detección fue de 4,26 mg/L NaCO₃, y el límite de cuantificación de 14,22 mg/L NaCO₃. En el caso de Cloruros los límites fueron 11,54 y 55,61, a primera impresión se pueden considerar altos sin embargo estos son aceptables debido a que según la legislación Colombiana el límite máximo de Cloruros es de 250 mg/L, sin embargo a pesar de que resultados inferiores al límite de cuantificación no presentan la confiabilidad determinada en la incertidumbre, si son confiables para garantizar el cumplimiento de la norma y no tener afectaciones en la salud de la comunidad de Madrid.

La exactitud se determinó en la validación de Alcalinidad y Cloruros, siendo su error relativo -1,62 y 0,36 respectivamente indicando la proximidad del promedio del resultado de 20 repeticiones a un valor de referencia, siendo aceptable pues el criterio de aceptación es de una recuperación entre el -5% y 5%.

La determinación de la precisión para los tres métodos se realizó bajo condiciones de repetición y reproducibilidad. Con el desarrollo de esta prueba se busca analizar todas las variaciones operativas que se pueden dar durante el uso rutinario del método tales como temperatura, humedad u cambio de analista. Para el desarrollo de estas pruebas la temperatura y la humedad presentan una variación a través de los días sin embargo con esta prueba se busca establecer que esas variaciones no generan una desviación significativa en los resultados arrojados. Y la reproducibilidad se genera cuando otro analista realiza la determinación bajo las mismas condiciones operativas. Mediante la herramienta ANOVA se determinó que no hay diferencias significativas bajo condiciones de repetición y reproducibilidad, para ninguna de las pruebas realizadas en el laboratorio.

6. DOCUMENTACIÓN

La documentación generada fueron los protocolos de validación los cual siguieron los lineamientos de la política de calidad de la EAAAM-ESP, las actividades desarrolladas por el laboratorio se deben documentar con el propósito de facilitar la comunicación entre las dependencias de la organización y contar con evidencia de los procesos realizados. A continuación se describen las principales características para los dos tipos de documentación realizados.

6.1 PROTOCOLOS DE VALIDACIÓN

Esta documentación se va realizar mediante un protocolo de validación los cuales son documentos que detallan los procedimientos a seguir con el fin de determinar los parámetros de validación y contiene los criterios de aceptación con el fin de concluir la idoneidad del proceso. La cual contendrá los siguientes ítems.

- Objetivo
- Alcance
- Referencia normativa
- Definiciones
- Técnica empleada
- Materiales, equipos y reactivos
- Calibración del material
- Recomendaciones
- Desarrollo previo
- Medición de muestra
- Parámetros
- Resultados de la validación del método
- Revisión y aprobación de protocolo.

6.2 INFORMES

Son los resultados de la realización de los protocolos de validación, contando con un resumen de los resultados obtenidos y un espacio para realizar discusiones acerca del cumplimiento de los criterios preestablecidos.

Si se cuenta con observaciones, no conformidades, sugerencias u otra información, se debe hacer mención en el mismo informe. Por ultimo son revisados por el jefe de división de plantas y tratamiento.

7. CONCLUSIONES

- De acuerdo al diagnóstico el nivel de cumplimiento es del 20% respecto al numeral 5.4 de la norma NTC ISO 17025, debido a que las técnicas de determinación son adecuadas, no obstante es difícil asegurar que los procedimientos se realicen correctamente o que aporte resultados verídicos.
- A partir del diagnóstico y siguiendo una metodología se clasificaron los hallazgos o inconformidades, permitiendo establecer e implementar acciones correctivas generales para todo el laboratorio y específicas para cada uno de los métodos analíticos de acuerdo los procedimientos del libro “Manual de métodos fisicoquímicos básicos para el análisis de aguas para consumo humano” del Instituto Nacional de Salud, las acciones correctivas tenían como fin contar con evidencia objetiva del desarrollo de los métodos y poder hacer un examen de los mismos.
- Se determinaron cada uno de los parámetros de validación para cada método, para ello se usaron herramientas estadísticas que permitieron establecer la aceptación de los parámetros bajo los criterios de aceptación preestablecidos, destacando que no hay desviaciones significativas en los resultados; así mismo se estableció el intervalo de trabajo que tienen en consideración los límites de detección y cuantificación como límite inferior y el límite superior implemento siguiendo la normatividad colombiana para los métodos de Alcalinidad y Cloruros, para el método de pH se determinó mediante las soluciones Buffer, lo anterior permite precisar una incertidumbre de: $\pm 0,88$ mg/L Na_2CO_3 para Alcalinidad , $\pm 2,69$ mg/L Cl- para cloruros y $\pm 0,02$ para pH.
- Se generaron los protocolos de validación de las técnicas analíticas de Alcalinidad, Cloruros y pH, siguiendo los lineamientos de las políticas de calidad de la organización, los protocolos tienen como propósito describir los procedimientos necesarios para realizar la determinación de cada uno de los parámetros garantizando la conformidad respecto a los ítems del numeral 5.4 de la norma NTC ISO 17025, además podrán ser utilizados para futuras verificaciones de los métodos analíticos cuando llegaren a existir cambios en las condiciones de operación.

8. RECOMENDACIONES

- Realizar la validación de las demás técnicas analíticas desarrolladas por el Laboratorio de la EAAAM-ESP-ESP, a partir de la metodología desarrollada en este proyecto, aplicando acciones concernientes para cumplir con todos los requisitos de la norma NTC ISO 17025, con el propósito de lograr la certificación del laboratorio.
- Realizar controles internos mediante muestras conocidas determinando las concentraciones permitiendo una supervisión continua de las operaciones y resultados de medida definiendo la fiabilidad de los resultados bajo un error relativo del 5%.
- Revalidar periódicamente los métodos analíticos desarrollados cuando se presenten cambios de las condiciones del laboratorio, cambio de equipos o se calibren nuevamente los equipos y verificar periódicamente los protocolos de validación planteados garantizando la mejora continua de los mismos
- Ejecutar programas interlaboratorios, con el propósito de hacer comparaciones de los resultados encontrando acciones de mejora, permitiendo un servicio de calidad a la comunidad.

BIBLIOGRAFÍA

ANDREW D. Eaton, LENORE S. clescerl, EUGENE W. rice, ARNOLD E. greenberg, Standard Methods For The Examination Of Water & Wastewater, 21° Edition, Continental Edition, 2005.

CARVAJAL, Adela. Métodos analíticos para la evaluación de la calidad fisicoquímica del agua. Universidad Nacional. Manizales. 2010.

EL Ouchy M. Analytical validation of method for control of pH and electrical conductivity JOURNAL OF CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL RESEARCH

EURACHEM. LA adecuación al uso de los métodos analíticos. Primera edición. EurloLab. 2016.

GARCIA PEREZ, Jose Antonio. Quimica Teoria y problemas. Bogota: Tebar Flores, 2000.

INS. Manual de métodos fisicoquímicos básicos para el análisis de aguas para consumo humano. Bogotá. 2011.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Referencias Bibliográficas. Contenido, forma y estructura. NTC 5316 [en línea] [consultado 16 agosto 2016] Disponible en internet: <http://www.politecnicojic.edu.co/www.politecnicojic.edu.co/images/stories/politecnico/biblioteca/NTC5613.pdf>

_____. Referencias Documentales para fuentes de información electrónica. NTC 4490. Bogotá: ICONTEC, 1998.

_____. Documentación. Presentación de Tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Bogotá: ICONTEC, 2008.

_____.ISO-IEC 17025 Competencia de laboratorios de ensayo y calibración. Bogotá: ICONTEC, 2005

INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Protocolo Estandarización de métodos analíticos. Bogotá: IDEAM, 2006

INSTITUTO DE SALUD PÚBLICA. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: aspectos generales sobre la validación de métodos. Santiago de Chile. 2010.

ISO. 8466 Water quality- Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1, 1990.

LEON, Juan Carlos. Validación interna por el método de análisis de carbono orgánico total (toc) para la determinación de trazas de limpieza de hidrocortisona en bioquímica farmacéutica de Colombia s.a. BOGOTÁ, 2011.

PICKERING, W. Química analítica moderna. Editorial Reverté. Newcastle. 1980.

ROMERO ROJAS, Jairo Alberto. Acuquímica, Primera Edición. Bogotá: Presencia. Febrero de 1996.

SCHMID. W. LAZOS.R. Guía para estimar la incertidumbre de la medición. Centro nacional de metrología. [en línea] Tomado el 2 de agosto de 2018. Disponible en [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/GUIAPARAESTIMARLAINCERTIDUMBRE\(CENAM\)_26566.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/GUIAPARAESTIMARLAINCERTIDUMBRE(CENAM)_26566.pdf).

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

TH.Y. Tebbutt, Fundamentos de Control de Calidad del Agua. Séptima edición. México: Limusa, 1999.

ANEXOS

**ANEXO A.
RESPUESTA INSTRUMENTAL CURVA DE CALIBRACIÓN.**

Alcalinidad														
Concentración (mg/L)	Respuesta instrumental (mL)												Promedio	Promedio respuesta instrumental - Blanco (mL)
	Día 1		Día 2		Día 3		Día 4		Día 5		Día 6			
2,5	0,51	0,52	0,49	0,48	0,45	0,46	0,48	0,49	0,47	0,46	0,50	0,49	0,483	0,27
5	0,54	0,55	0,53	0,52	0,53	0,54	0,54	0,52	0,50	0,52	0,51	0,53	0,528	0,32
10	1,13	1,14	1,13	1,14	1,15	1,14	1,16	1,14	1,15	1,16	1,13	1,13	1,142	0,93
25	2,49	2,48	2,46	2,52	2,53	2,49	2,50	2,52	2,51	2,53	2,52	2,48	2,503	2,29
50	4,79	4,99	5,03	5,02	5,06	5,02	4,81	4,90	5,04	4,99	4,98	5,01	4,970	4,76
100	9,38	9,34	9,38	9,35	9,39	9,37	9,40	9,36	9,45	9,40	9,43	9,41	9,388	9,18
150	13,71	14,05	15,06	14,85	14,97	14,76	14,83	14,75	14,68	14,74	14,87	14,74	14,668	14,46
200	19,50	18,71	19,60	19,81	19,87	19,71	19,08	18,95	20,01	20,00	19,99	19,98	19,601	19,39
250	24,92	24,93	25,01	24,97	25,04	25,05	25,02	25,04	24,99	24,93	24,81	24,94	24,971	24,76
Blanco	0,22	0,23	0,21	0,19	0,21	0,22	0,24	0,19	0,22	0,21	0,18	0,19	0,2092	0,00

Cloruros														
Concentración (mg/L)	Respuesta instrumental (mL)												Promedio	Promedio respuesta instrumental - Blanco (mL)
	Día 1		Día 2		Día 3		Día 4		Día 5		Día 6			
5	0,9	0,8	0,7	0,7	0,9	0,8	0,7	0,9	0,8	0,7	1,0	0,9	0,82	0,23
10	1,2	1,3	1,2	1,4	1,1	1,2	1,3	1,1	1,4	1,3	1,2	1,4	1,25	0,67
20	2,3	2,1	2,1	2,2	2,4	2,1	2,3	2,1	2,2	2,2	2,4	2,2	2,22	1,63
40	4,1	4,1	4,0	4,0	4,1	4,1	4,1	4,1	4,2	4,2	4,2	4,2	4,12	3,53
100	9,8	10,0	10,1	10,2	9,9	9,8	9,9	9,7	9,9	9,9	9,7	9,9	9,91	9,33
200	19,6	19,5	20,3	20,0	19,6	19,7	19,9	19,9	19,8	19,8	19,7	19,7	19,79	19,21
250	24,2	24,1	24,6	24,6	24,5	24,5	25,3	25,4	25,2	25,3	24,6	24,7	24,75	24,16
300	29,6	30,2	30,3	29,6	29,5	29,9	29,6	30,2	30,3	29,8	30,1	29,6	29,89	29,31
Blanco	0,5	0,6	0,7	0,5	0,6	0,7	0,5	0,7	0,6	0,5	0,5	0,6	0,58	0,00

pH																						
SIn Buffer (pH)	Parametro	Respuesta Instrumental																				Promedio
4	pH	3,93	4,04	4,03	4,02	4,02	4,02	4,03	4,03	4,00	4,02	4,02	4,01	4,00	4,00	3,99	3,99	4,00	4,01	4,01	4,01	4,009
	Temperatura (°C)	19,1	19,2	19,1	19,2	18,9	19,2	19,3	19	18,8	19	19,1	19,1	18,9	19	19,1	18,9	19	18,9	19,1	19,1	19,1
7	pH	7,02	7,04	7,04	7,03	7,03	7,05	7,04	7,06	7,02	7,02	7,02	7,02	7,01	7,01	7,04	7,02	7,02	7,01	7,01	7,01	7,026
	Temperatura (°C)	18,9	19	19,1	19,1	19,2	18,9	19,2	19,1	18,9	19	19,1	19,2	19,3	19	18,8	19	19,2	19,1	19,2	19,2	19,075
10	pH	10	9,98	9,97	9,98	9,97	9,98	9,99	9,98	9,98	9,99	9,98	9,97	9,97	9,93	9,98	9,97	9,98	9,99	10	10	9,981
	Temperatura (°C)	19,2	19,1	18,9	19,1	19,2	19,3	19	19,2	19,1	19	19,1	19,1	19,1	19,2	18,9	19,2	19,1	19,2	19,3	19	19,115

**ANEXO B.
RESPUESTA INSTRUMENTAL PRECISIÓN.**

Alcalinidad									
Solución	Replica	Respuesta instrumental (mL)							
		Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7	
BK1	1	0,23	0,2	0,24	0,22	0,21	0,22	0,22	0,22
	2	0,21	0,22	0,23	0,24	0,23	0,21	0,25	
E0.1	1	2,66	2,64	2,63	2,61	2,63	2,62	2,66	2,63
	2	2,61	2,58	2,62	2,59	2,65	2,63	2,65	
E0.5	1	12,89	12,73	12,75	12,72	12,79	12,68	12,78	12,75
	2	12,75	12,81	12,69	12,77	12,67	12,71	12,79	
E0.9	1	22,38	22,35	22,37	22,43	22,38	22,35	22,38	22,39
	2	22,39	22,37	22,42	22,46	22,41	22,39	22,35	
M1+A1	1	17,04	16,95	17,05	17,03	17,07	17,03	16,9	16,98
	2	17,1	16,91	17,1	16,95	17,09	17,01	16,5	
M2+A2	1	31,74	31,81	31,77	31,69	31,65	31,74	31,79	31,75
	2	31,79	31,84	31,75	31,74	31,69	31,77	31,69	
M1	1	9,53	9,51	9,52	9,59	9,58	9,52	9,61	9,56
	2	9,64	9,52	9,58	9,52	9,61	9,49	9,62	
M2	1	9,55	9,58	9,62	9,63	9,66	9,58	9,63	9,61
	2	9,61	9,62	9,54	9,59	9,63	9,62	9,67	

Cloruros									
Solución	Replica	Respuesta instrumental (mL)							
		Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7	
BK1	1	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,54
	2	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	
E0.1	1	3,1	2,9	2,9	3,1	2,9	3,1	2,8	2,96
	2	2,9	3	3	2,9	3	2,9	2,9	
E0.5	1	14,5	14,4	14,3	14,1	14,3	14,9	14,4	14,38
	2	14,4	14,3	14,2	14,5	14,4	14,5	14,1	
E0.9	1	25,5	26,4	25,8	26,4	25,9	25,7	25,4	25,73
	2	25,8	25,9	25,6	25,9	25,6	25,5	24,8	
M1+A1	1	12,9	12,8	12,5	12,3	12,8	12,6	12,7	12,72
	2	13,5	12,6	12,4	12,6	12,7	12,9	12,8	
M2+A2	1	24,2	23,9	23,8	23,9	24,2	24,3	23,6	24,01
	2	24,1	24,5	23,6	24,1	24,2	23,8	23,9	
M1	1	3,7	3,9	3,6	3,7	3,6	3,7	3,6	3,63
	2	3,6	3,7	3,5	3,6	3,5	3,5	3,6	
M2	1	3,8	4	3,8	4,1	4,2	3,8	3,7	3,92
	2	3,9	4,1	4	3,7	4	4	3,8	