

VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE ALUMINIO RESIDUAL EN AGUA POTABLE MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE

VALIDATION OF AN ANALYTICAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF RESIDUAL ALUMINUM IN WATER DRINKABLE BY VISIBLE SPECTROPHOTOMETRY

Carlos Burgos Galeano¹
Paula Estrada Palencia²

Recibido: 14-08-2016 Aceptado: 15-12-2016

Resumen

El presente trabajo se realizó con el propósito de validar un método analítico para la determinación de aluminio residual en agua potable, mediante espectrofotometría visible según lo establecido en el método Eriocromo Cianina R 3500B -(Al) del Standard Methods Ed. 2012. Los análisis fueron realizados a una longitud de onda de 535 nm. La determinación de aluminio residual de acuerdo al método fue llevada a cabo en un equipo Espectrofotométrico de Barrido UV/Visible SQ-2800 de Haz Simple marca UNICO. Los ensayos se realizaron en el Laboratorio de Calidad de Aguas de la empresa Proactiva Aguas de Montería S.A. E.S.P. de la ciudad de Montería.

Los parámetros de validación obtenidos experimentalmente arrojaron resultados que se encuentran dentro de los establecidos para una validación, para la determinación de aluminio residual por el método espectrofotométrico Eriocromo Cianina R, el rango de trabajo se evaluó de 0,03 a 0,3 mg Al³⁺/L, el límite de detección del método fue de 0,017 mg Al³⁺/L, la exactitud del método se reportó como porcentaje de recuperación obteniendo valores de 97,8% para rango bajo, 93,6 % para rango medio y 90,9 % para rango alto y porcentaje de error dando resultados de 4,81 % para rango bajo, 2,29 % para rango medio y 1,07 % para rango alto. Por último, se obtuvieron valores de incertidumbres de 1,36% para el rango bajo, 1,48 % para el rango medio y 1,53 % para el rango alto.

Se demostró que el método químico validado cumple con los requerimientos exigidos por el laboratorio de control de calidad de aguas de la empresa Proactiva Aguas de Montería y por ende es adecuado para su aplicación en el control de calidad de agua

1. Colombiano, Ingeniero Químico, Magíster en Ciencias Ambientales; Especialista tecnológico en Gestión en Laboratorios de Ensayo y Calibración - norma ISO/IEC 17025, Instructor Servicio Nacional de aprendizaje (SENA). Director del Grupo de Investigación GICAP. CCIT, burgosgaleanomail.com cburgosg@sena.edu.co, Cel 3145227332.

2. Colombiana, Química, Tecnóloga en Agua y Saneamiento, Analista e Investigador (SENA), CCIT. paula1.5@hotmail.com, Cel 3145639651

potable, de acuerdo a las condiciones particulares y requerimientos establecidos por la norma NTC/ISO/IEC 17025:2005.

Palabras Claves: Aluminio Residual, NTC/ISO/IEC 17025:2005, Eriocromo Cianina R

Abstract

The present work was carried out with the purpose of validating an analytical method for the determination of residual aluminum in drinking water by means of visible spectrophotometry according to the Eriochrome Cyanine R 3500B-(Al) method of Standard Methods Ed. 2012. The analyzes were performed at a wavelength of 535 nm. The determination of residual aluminum according to the method was carried out in a Spectrophotometric Equipment of UV/Visible Sweep SQ-2800 of Single Haze brand UNICO. The tests were carried out in the Laboratory of Water Quality of the company Proactiva Aguas de Montería S.A. E.S.P. of the city of Montería.

The validation parameters obtained experimentally showed results that are within those established for a validation, for the determination of residual aluminum by the spectrophotometric method Eriocromo Cianina R, the working range was evaluated from 0.03 to 0.3 mg Al³⁺/L, the detection limit of the method was 0.017 mg Al³⁺/L, the accuracy of the method was reported as a percentage of recovery, obtaining values of 97.8 % for low range, 93.6 % for midrange and 90.9 % for High range and error rate giving results of 4.81 % for low range, 2.29 % for midrange and 1.07 % for high range. Finally, we obtained uncertainty values of 1.36% for the low range, 1.48 % for the midrange and 1.53 % for the high range.

It was demonstrated that the validated chemical method complies with the requirements of the water quality control laboratory of the company Proactiva Aguas de Montería and is therefore suitable for its application in the quality control of drinking water, according to the conditions requirements and requirements established by standard NTC/ISO/IEC 17025:2005.

Keywords: Residual Aluminum, NTC/ISO/IEC 17025:2005, Eriochrome Cyanine R.

1. Introducción

En los estudios realizados al agua para garantizar que es apta para el consumo humano, se encuentran distintos parámetros, los cuales deben ser medidos por métodos que requieren ser validados en cada uno de los laboratorios delegados. La realización de estas mediciones está regulada por entidades gubernamentales de control, como el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC) y el Organismo Nacional de Acreditación en Colombia (ONAC), que se encargan de acreditar los laboratorios asegurando a los clientes la emisión de resultados válidos y confiables en forma oportuna e imparcial.

En el presente trabajo se realizó la validación de un método para la determinación de Aluminio Residual en agua potable, en el laboratorio de Calidad de Aguas de la Empresa Proactiva Aguas de Montería S.A. E.S.P., mediante la técnica Eriocromo Cianina R, que es uno de los más simples en cuanto a instrumentación y procedimiento. El estudio tuvo como fin, comprobar que se está realizando un proceso adecuado, y con la validación se confirmó que la cantidad de aluminio residual que se encuentra disuelto en el agua potable, cumple con lo establecido por el decreto 1575:2007, resolución 2115:2007 que es de 0,2 mgAl³⁺/L. Además mediante esta validación el laboratorio de Calidad de Aguas de la empresa Proactiva, cumple con los requisitos establecidos por la NTC/ISO/IEC 17025:2005; es decir, que no supere la cantidad de aluminio establecida y permisible por el ser humano. (NTC/ISO/IEC 17025, 2005)

La importancia de realizar validaciones periódicas, evita y es una forma de controlar que en la empresa se presente un aporte mayor de Aluminio Residual en el agua que será consumida, porque esto repercutiría en la salud de quienes la consumen. En algunos estudios realizados en diferentes centros investigativos de la salud se ha encontrado que la concentración de aluminio en el cuerpo está relacionada con la enfermedad de Alzheimer, este aluminio es producto de la utilización de sulfato de aluminio en el tratamiento de aguas, causando pérdida de la memoria y hasta demencia (SUAY, y otros, 2002). El sulfato de aluminio en el tratamiento de aguas para

potabilización, cumple la función de desestabilizar el material suspendido no sedimentable y las partículas coloidales, reduciendo las fuerzas repelentes existentes formando así agregados de mayor peso y tamaño "floc" de fácil sedimentación.

De igual forma la realización de este estudio recae sobre las personas responsables de realizar los análisis, como son los analistas, quienes deben cumplir con ciertas características de conocimiento en el campo, con idoneidad que proporcione la credibilidad y eficacia que requiere esta labor.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Estandarización del método

La presente validación es de carácter analítico-estadístico, la metodología utilizada para el análisis mediante espectrofotometría Visible se realizó según el método 3500B-Al (Método EricromoCianina R) de acuerdo con el

Standard Methods Ed. 2012.

2.1.1. Manipulación de la muestra

Se recogieron las muestras de agua potable en la planta Sierra Chiquita de la empresa Proactiva Aguas de Montería S.A. E.S.P. en la ciudad de Montería, departamento de Córdoba. Se recolectaron en botellas plásticas limpias, enjuagadas con HCl 1+1. Estas muestras fueron tomadas a las 06:15 am inicialmente se dejó la llave abierta por aproximadamente 2 min, posteriormente se purgó el recipiente con la muestra y finalmente se tomó la muestra, se almacenó a 4°C hasta llegar al laboratorio (09:40 am) y se realizó el procedimiento descrito en el numeral 2.2.2. Procedimiento de análisis.

2.2. Materiales y Equipos

Beackers. Pipetas Volumétricas Clase A (1 = 25 mL), Matraces Aforados de 50, 100, 250 y 500 mL., Espátula, Celda de 1 cm de diámetro, Macropipeteador, Buretas, Erlenmeyers, Frasco Lavador, Campana de Extracción de Vapores, Agitador Magnético, Balanza Analítica AB 204-S, Espectrofotómetro de Barrido UV/Visible SQ-2800 de Haz Simple marca UNICO.

2.2.1. Preparación de Reactivos

Para la realización de los ensayos, fue necesario la preparación de las siguientes soluciones: Solución Madre de Aluminio: Se utilizó una solución Estándar Certificada de 1000 mgAl³⁺/L, Solución de Aluminio Estándar 5 mgAl³⁺/L: Se diluyó 1 mL de solución madre de aluminio en 200 mL de agua; 1 mL = 5 µg de Al. Se preparó diariamente, Solución de Ácido Sulfúrico H₂SO₄, 0,02 N: Se tomaron 200 mL de H₂SO₄ partiendo de una intermedia de 0,1N y se diluyó a 1000 mL, este se usó para eliminar la interferencia debida a la alcalinidad, Solución de Ácido Ascórbico 0,1%: Se disolvieron 0,1 g de ácido ascórbico en agua y se completó hasta 100 mL con agua destilada en un matraz aforado. Se preparó todos los días, es necesaria para eliminar la interferencias debidas a hierro y manganeso, Solución Buffer: Se disolvieron 68 g de acetato de sodio, NaCl₂H₃O₂.3H₂O, en agua, se añadieron 20 mL de ácido acético 1 N, y se diluyó a 500 mL, Solución de Tinción de Reserva: Se disolvieron 0,3 g de Eriocromo Cianina R en aproximadamente 50 mL de agua. Se ajustó el pH de aproximadamente 9 a aproximadamente 2,9 con ácido acético 1+1 (aproximadamente fueron necesarios 3 mL). Se diluyó con agua destilada hasta 100 mL. Las soluciones madre tienen una excelente estabilidad y pueden mantenerse durante al menos un año, Solución de Tinción de Trabajo: Se diluyeron 25 mL de solución de tinción de reserva y se llevaron hasta 250 mL en un matraz aforado con agua. Las soluciones de trabajo son estables durante al menos 6 meses, Solución Indicador Mixto: Alcohol Etilico, Verde de Bromocresol y Rojo de Metilo, Solución de EDTA (sal sódica de dihidrato de ácido etilendiaminotetraacético), 0,01 M: Se disolvieron 3,7 g de EDTA en agua y se diluyó a 1 L.

2.2.2. Procedimiento

Preparación de Estándares de Calibración: Se prepararon a partir de la solución intermedia de aluminio (5mg Al³⁺/L) a un volumen final de 50 mL. Fueron preparados a las siguientes concentraciones: 0,03 mg/L, 0,06 mg/L, 0,09 mg/L, 0,12 mg/L, 0,16 mg/L, 0,20 mg/L, 0,24 mg/L, 0,26 mg/L y 0,30 mg/L.

Preparación de la Curva de Calibración: Se realizó con los estándares de calibración previamente preparados. La curva de calibración comprende los

valores de 0,03 a 0,3 mg/L, mediante la medición con precisión de los volúmenes calculados de solución estándar de aluminio en matraces volumétricos de 50 mL. Se añadió agua hasta un volumen total de aproximadamente 25 mL. Se adicionó 1 mL de H₂SO₄ 0,02 N para cada estándar y se mezcló. Se añadió 1 mL de solución de ácido ascórbico y se mezcló. Se añadieron 10 mL de solución tampón y se mezcló. Con una pipeta volumétrica, se añadieron 5 mL de reactivo de tinción de trabajo y se mezcló. Inmediatamente se completó a 50 mL con agua destilada. Se mezcló y se dejó reposar durante 5 a 10 minutos. El color comienza a desaparecer después de 15 min. Se leyó la absorbancia en un espectrofotómetro, usando una longitud de onda de 535 nm. Se ajustó el instrumento a cero de absorbancia con el estándar que no contiene aluminio. Concentración de Al (miligramos de Al en 50 mL de volumen final) contra la absorbancia.

Procedimiento de análisis: Se tomaron 25 mL de muestra, o una porción diluida a 25 mL, en un erlenmeyer, se añadieron unas gotas de indicador mixto y se tituló con H₂SO₄ 0,02 N hasta un color rosa pálido. Se registró la lectura y se descartó la muestra. Para dos muestras similares a temperatura ambiente se añadió la misma cantidad de H₂SO₄ 0,02 N utilizado en la titulación y 1 mL en exceso. Para una muestra se añadió 1 mL de solución de EDTA. Esto sirvió como un blanco por formación de complejo con el aluminio presente y compensación de color y turbidez. Para ambas muestras se agregó 1 mL de ácido ascórbico, 10 mL de tampón de reactivo y 5 mL de reactivo de tinción de trabajo. Se colocó el instrumento a cero de absorbancia con ayuda del blanco EDTA. Después de 5 a 10 min de tiempo de contacto, se leyó la absorbancia y se determinó la concentración de aluminio a partir de la curva de calibración previamente preparada.

Cálculos

$$\text{mg Al}^{3+}/\text{L} = \frac{\text{Absorbancia muestra}}{\text{Absorbancia estándar}} \times \text{Concentración estándar} \quad (1)$$

2.3 Evaluación de los parámetros de validación

Teniendo en cuenta que este parámetro cuantitativo está normalizado, es decir, se encuentra en el Standard Methods Ed. 2012, por lo que solo requiere la evaluación de los siguientes parámetros.

2.3.1. Linealidad.

Para evaluar la linealidad del método se prepararon 9 diluciones de la solución intermedia de aluminio de 5 mg Al³⁺/L, comprendiendo los niveles de concentración entre 0,03 0,3 mg Al³⁺/L para la técnica Eriocromo Cianina R por triplicado. Se realizaron tres curvas de calibración con los valores de absorbancias de cada uno de los patrones preparados frente a sus respectivas concentraciones en mg Al³⁺/L, se calculó la pendiente, el intercepto, el coeficiente de correlación, el coeficiente de determinación, varianza de la pendiente, varianza del término independiente y varianza de los residuales. Se aplicó un test de linealidad, test de homogeneidad de variancia, ANOVA, test de Durbin Watson y se realizó un gráfico de residuales.

2.3.2. Rango Lineal

Se determinó teniendo en cuenta las curvas de calibración, observando el intervalo de mayor linealidad.

2.3.3. Precisión

Se evaluó como repetibilidad y reproducibilidad a tres niveles de concentración cubriendo el intervalo lineal.

Repetibilidad: Se evaluó haciendo mediciones sobre 3 soluciones estándar a concentraciones de (0,060, 0,160, 0,260) mgAl³⁺/L, a las cuales se les aplicó el procedimiento analítico bajo las mismas condiciones operativas (analista, equipo, reactivos y día).

Reproducibilidad: Se evaluó haciendo 9 determinaciones sobre tres niveles de concentración del analito (0,060, 0,160, 0,260) mgAl³⁺/L en tres días diferentes y por dos analistas diferentes.

La repetibilidad y reproducibilidad se determinó como coeficientes de variación.

2.3.4. Exactitud

Este parámetro se evaluó como porcentaje de error para lo cual se realizan 9 determinaciones sobre tres niveles de concentración del analito (0,060,

0,160, 0,260) mgAl³+/L, tres por día cubriendo todo el intervalo de trabajo. El porcentaje de error fue calculado para cada ensayo y un porcentaje de error promedio para cada uno de los niveles de concentración. El porcentaje de recuperación (%R) se evaluó en las muestras con adiconados seleccionados según el intervalo de trabajo, los cuales fueron 0,060mgAl³+/L, 0,160mgAl³+/L y 0,260mgAl³+/L, se hicieron 6 determinaciones, tres por día, los resultados obtenidos se evaluaron mediante las ecuaciones 2 y 3.

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

(2)

(3)

2.3.5. Límite de Detección

Se prepararon 7 réplicas de blancos de reactivos,

se leyeron en el equipo y luego se determinó el promedio de las lecturas y la desviación estándar, y finalmente se calculó el Límite de detección del método mediante la ecuación 4.

2.3.6. Límite de Cuantificación

Para el cálculo del límite de cuantificación del método se leyeron 7 réplicas de blancos de reactivos, luego se determinó el promedio de las lecturas y la desviación estándar, y finalmente se calculó el Límite de cuantificación del método mediante la ecuación 5.

2.3.7. Incertidumbre

Para la determinación de éste parámetro se establecieron las fuentes de incertidumbre durante todo el proceso teniendo en cuenta un diagrama de causa- efecto y las respectivas sus fórmulas.

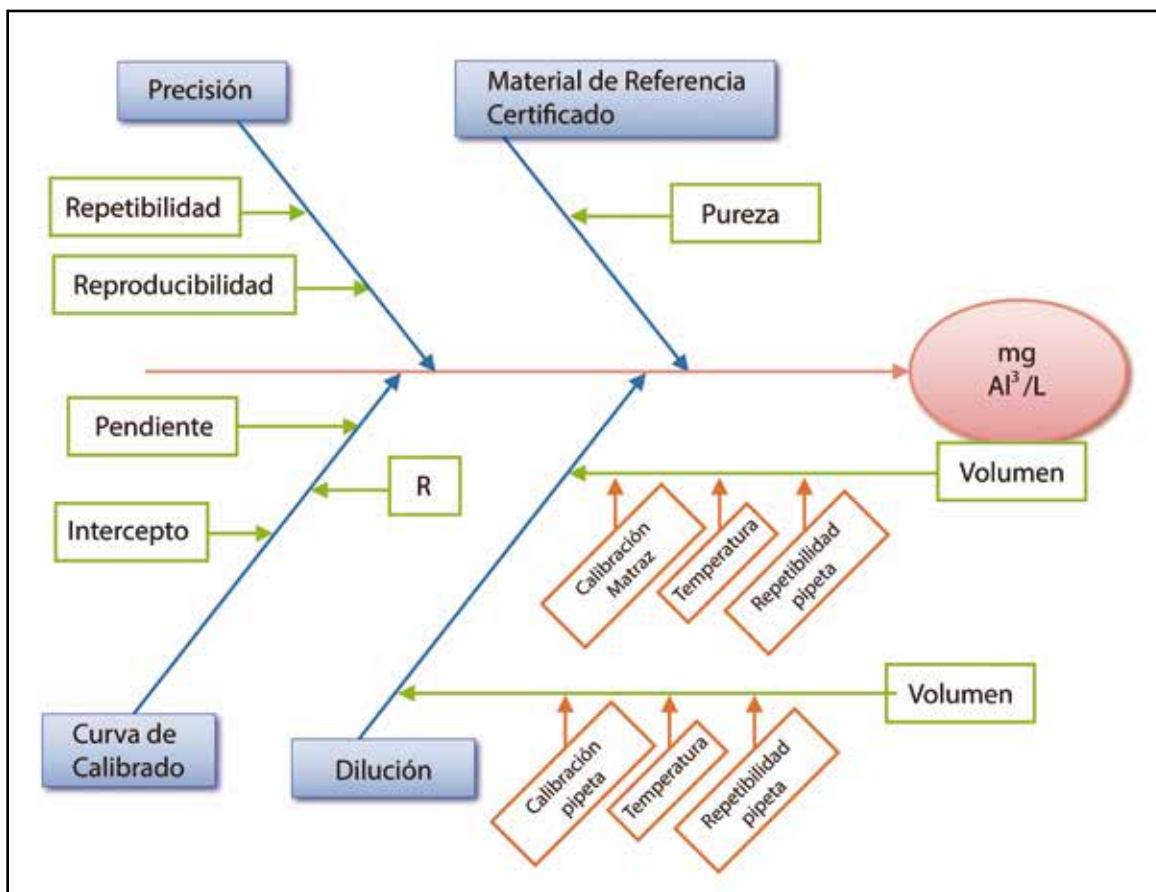


Figura 1.Diagrama de Causa-Efecto, fuentes de incertidumbre.

Fuente: Autores del proyecto

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Condiciones de trabajo

Tabla 1. Condiciones de trabajo del equipo para el análisis de aluminio

Compuesto	λ
Al ³⁺	535 nm

Fuente: Autores del proyecto

3.2. Evaluación de los parámetros de validación

El análisis estadístico, fue realizado en los softwares estadísticos STATGRAPHICS Plus versión 5.1, licencia universidad de Córdoba y Excel versión 2010, licencia que tiene el SENA.

3.2.1. Linealidad y rango lineal

El análisis de regresión lineal para los diferentes ensayos realizados arroja que el método cumple con los supuestos de aplicación, es decir que para cada ecuación de regresión la ordena en el origen es no significativa con respecto al p-valoré (intercepto < p-value), el coeficiente determinación (r^2) es del orden de 0.999, lo que indica que el 99.9% de la variación de la variable dependiente (absorbancia del analito) se explica por la variable independiente concentración (mgAl³⁺/L), el análisis de varianza deduce que existe una relación lineal entre la variable dependiente (absorbancia del analito) y la variable independiente concentración, puesto que F y la significación de 0.000 ($P < F$) son muy diferentes por lo tanto se acepta la hipótesis de que, en efecto existe una relación de dependencia significativa, igualdad de varianzas (homoscedasticidad) en los gráficos Residuales, los residuales no adoptan ningún patrón consistente, el estadístico Durbin Watson es menor que dos lo que significa que los errores están positivamente correlacionados, es decir que los ensayos a pesar de ser realizados en forma secuencial en el tiempo presentan muy buena correlación. Al conocer que una recta está definida por dos parámetros, pendiente y punto de corte con el eje de ordenadas, la comparación de las rectas de calibración aplicando el análisis estadístico encaminó a que se aceptan los

criterios de aceptación o pruebas estadísticas entre las cuales las rectas presentan la misma pendiente (hipótesis de paralelismo), igual punto de corte, es

decir que $F_{exp} > F_{tabla}$ y por último que las rectas coinciden ($P_{exp} > P_{tabla}$) entre los diferentes ensayos realizados por lo

tanto se asume que las rectas de calibración son estadísticamente iguales, además otro criterio de aceptación para la comparación de rectas se explica mediante la pendiente y el intercepto ya que en los diferentes ensayos se observa que estos parámetros tienden a 0 y 1 es decir dentro del intervalo de confianza del 95 % (estadísticamente iguales), prueba simple que sirve de apoyo para la comparación de curvas, por lo tanto cualquiera de las curvas realizadas según los ensayos secuenciales en tiempo se puede utilizar para las determinaciones. Sin embargo, se utilizó la Figura 2. Curva de calibrado de aluminio 1, debido a que se obtuvo el mejor coeficiente de determinación.

Los valores de absorbancia frente a las concentraciones de los estándares de calibración, se les realizó el procedimiento estadístico (ajuste a un modelo lineal) y los distintos parámetros obtenidos para este modelo se muestran a continuación junto a la ecuación hallada para este modelo.

La ecuación de la recta según el modelo es de la forma $Y = A + BX$, donde:

A: Intercepto y B: Pendiente de la ecuación de la recta conociendo la pendiente y el intercepto es la siguiente

$$y = 2,90243X - 0,00235482 \quad (6)$$

Donde la concentración según el modelo viene dado de la siguiente forma

$$X = \frac{Y - A}{B}$$

Los residuos atípicos nos indican todas las observaciones que tienen residuos Estudentizados mayores a 2, en valor absoluto. Los residuos Estudentizados miden cuántas desviaciones estándar se desvía cada valor observado de Absorbancia del modelo ajustado, utilizando todos los datos

excepto esa observación. En este caso, hay 2 residuos Estudentizados mayores que 2, pero ninguno mayor que 3, lo que indica que no hay valores aberrantes que debieran ser eliminados del modelo y tratados por separado.

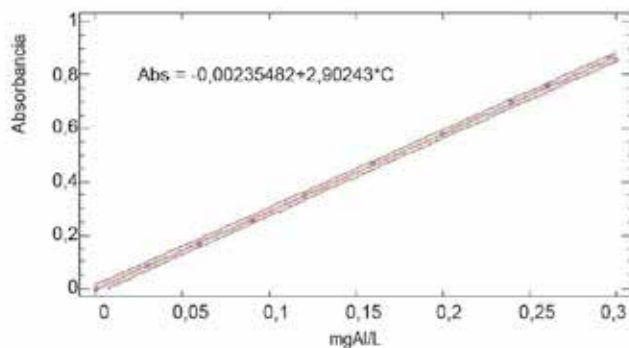


Figura 2. Gráfico del modelo ajustado curva de calibrado de aluminio 1. Fuente: Autores del proyecto

Tabla 2. Ecuación de la curva de calibrado de aluminio 1 y sus respectivas desviaciones.

	Mínimos Cuadrados	Estándar	Estadístico	
--	-------------------	----------	-------------	--

Tabla 3. Análisis de rechazo de datos

ENSAYO	LDM*	MUESTRAS	ESTANDAR			RECUPERACIÓN		
		AT	Eb	Em	Ea	ATRb	ATRm	ATRa
T rechazo	1,94	1,82	2,11	2,110	2,11	1,82	1,82	1,82
Valor mínimo	0,015	0,024	0,056	0,155	0,255	0,082	0,173	0,260
Valor máximo	0,016	0,025	0,058	0,160	0,260	0,084	0,175	0,262
T bajo	0,80	0,65	1,42	0,93	1,09	1,12	1,55	0,82
T alto	1,70	1,29	1,14	1,53	1,36	1,12	1,11	1,63
Nº total datos	7	6	9	9	9	6	6	6
Nº datos OK	7	6	9	9	9	6	6	6

*LDM: límite detección del método, AT: Agua Tratada, Eb: Estándar bajo, Em: Estándar medio, Ea: Estándar alto, ATRb: Agua Tratada adicionado Rango bajo, ATRm: Agua Tratada adicionado Rango medio, ATRa: Agua Tratada adicionado Rango alto.

Fuente: Autores del proyecto.

Parámetro	Estimado	Error	T	Valor-P
Intercepto	-0,00235482	0,00363738	-0,647395	0,5355
Pendiente	2,90243	0,0207326	139,994	0,0000

Fuente: Autores del proyecto

3.2.2. Rechazo de datos

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos del análisis estadístico de rechazo de datos. Los datos obtenidos no generaron ningún dato anómalo, por lo cual no fue necesario rechazo. Este criterio fue aplicado para verificar que en esta serie de datos, alguno o algunos de los valores no difirieran del resto de forma inexplicable para ello se aplicó el contraste de Grubbs. Se aceptó la hipótesis nula (Hipótesis nula H0: todas las medidas proceden de la misma población) al presentarse que el contraste de Grubbs (T) calculado para bajo y T alto en todos los ensayos son menores al T de rechazo con nivel de confianza del 95 %.

Como los resultados no presentan datos anómalos se calcularon las variables estadísticas necesarias establecidas para la validación del método.

3.2.3. Precisión

Tabla 4. Repetibilidad y Reproducibilidad

mgAl ³⁺ /L	Día 1	Día 2	Día 3	Reproducibilidad
0,060	0,056	0,058	0,057	%CV(0,060mgAl ³⁺ /L)
0,060	0,057	0,057	0,058	
0,060	0,058	0,056	0,057	
%CV	1,75	1,75	1,01	1,37
0,160	0,155	0,158	0,155	%CV(0,160mgAl ³⁺ /L)
0,160	0,155	0,160	0,157	
0,160	0,156	0,156	0,155	
% CV	0,37	1,27	0,74	1,11
0,260	0,260	0,259	0,258	%CV(0,260mgAl ³⁺ /L)
0,260	0,256	0,260	0,255	
0,260	0,256	0,256	0,255	
%CV	0,90	0,81	0,68	0,80

Fuente: Autores del proyecto

Los valores obtenidos del coeficiente de variación CV son menores a los valores máximos aceptados por la AOAC en función de la concentración del analito y menor al 10% establecido por el IDEAM. Por lo tanto vemos que se cumple con las especificaciones establecidas.

3.2.4. Exactitud

La exactitud fue evaluada como porcentaje de error aplicado a diferentes niveles concentración de estándares y porcentaje de recuperación en función del dopaje de muestras.

• Porcentaje de Error (%E)

Tabla 5. %E y %CV para estándares de 0,060, 0,160 y 0,260 mgAl³⁺/L

mgAl ³⁺ /L	% E	% CV
0,060	4,81	1,37
0,160	2,29	1,11
0,260	1,07	0,80
	2,72	1,09

Fuente: Autores del proyecto

Los porcentajes de error y el CV son menores del 10% valor aceptado por el IDEAM.

• Porcentaje de Recuperación

Los resultados en base al porcentaje de recuperación se encuentran dentro del intervalo de aceptación de AOAC entre el 80- 110 % lo cual indica que el método no presenta pérdidas de analito (<80 %) o interferencia de matriz (>110 %). Para determinar si el factor concentración tiene alguna influencia en los resultados de aplicación para las diferentes niveles evaluados (ver anexo C resultados de porcentajes de recuperación en muestras dopadas).

Tabla 6. %R aplicado a muestras de agua tratada (AT)

Dopaje (mgAl ³⁺ /L)	AT
	%R
0,060	97,8
0,160	93,6
0,260	90,9
	94,1

Fuente: Autores del proyecto

3.2.5. Límite de detección

Para la determinación del límite de detección se analizaron siete (7) réplicas de blancos de reactivos, se calculó la desviación estándar de las siete réplicas, se calculó el valor promedio de todas las lecturas y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 7. Límite de Detección del método

Ensayos	mg/L
1	0,015
2	0,015
3	0,016
4	0,015
5	0,016
6	0,016
7	0,015
	0,015
S	0,00053

Fuente: Autores del proyecto

Aplicando la ecuación 4 para LDM, el límite de detección encontrado fue:

$$0,060 \pm 0,009$$

$$\text{LDM} = 0,017 \text{ mgAl}^{3+}/\text{L}$$

$$0,160 \pm 0,05$$

3.2.6. Límite de cuantificación

$$0,260 \pm 0,07$$

Para la determinación del límite de cuantificación se procedió análogamente como se hizo con el límite de detección, pero el cálculo se realizó con la ecuación 5 para LCM:

$$\text{LCM} = 0,021 \text{ mgAl}^{3+}/\text{L}$$

Para reporte de incertidumbre en análisis de muestras, concentraciones entre el límite de detección del método (0,017mg/L) y 0,060 mg/L se aplica incertidumbre de $\pm 0,009$. En concentraciones en el rango de 0,060 a 0,160 mg/L se utiliza incertidumbre de $\pm 0,030$ (promedio de incertidumbres 0,009 y 0,05). Concentraciones en el rango de 0,160 a 0,260 mg/L la incertidumbre se reportara como $\pm 0,06$ (promedio de incertidumbres 0,05 y 0,07). Concentraciones mayores de 0,260 mg/L se aplicaría incertidumbre de $\pm 0,07$.

3.2.7. Incertidumbre

Se realizaron los cálculos de la incertidumbre del método espectrofotométrico de análisis de aluminio residual por la técnica Eriocromo Cianina R, para las soluciones estándar de 0,060, 0,160 y 0,260 mgAl³⁺/L preparadas en el laboratorio, se tuvieron en cuenta a nivel general las siguientes variables:

- Incertidumbre debida a la preparación de estándares
- Incertidumbre debida al aforo
- Incertidumbre debida a la repetibilidad
- Incertidumbre debida a la reproducibilidad

De las anteriores el factor que aporta mayor grado de incertidumbre a los resultados es reproducibilidad entre días y analistas, asociados al análisis de estándares y muestras. Relacionado posiblemente a condiciones ambientales como temperatura y porcentaje de humedad, indicando que existen distribuciones de tipo normal en que los datos varían aleatoriamente con este tipo de probabilidad.

Para el cálculo de la incertidumbre se utilizó el programa de Excel. (ANEXO D). Con las variables analizadas se obtuvo la incertidumbre para cada una de las soluciones estándar que cubren el rango de concentraciones que se trabajan en el laboratorio.

La expresión de los resultados queda de la siguiente manera:

4. CONCLUSIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos se pudo comprobar la linealidad del método para el análisis de aluminio residual en agua potable y se estableció como intervalo de trabajo de (0,03 - 0,3) mg Al³⁺/L, asimismo, se determinó que el límite de detección del método fue de 0,017 mg Al³⁺/L, la precisión del método fue evaluada como repetibilidad y reproducibilidad, expresado como coeficiente de variación presentando valores que se encuentran dentro de los aceptados por la AOAC en función de la concentración del analito y de los permitidos por el IDEAM el cual establece que debe ser menor <10 %, además, la exactitud del método, expresada como porcentaje de error fue <10% en la determinación de aluminio residual por la técnica Eriocromo Cianina R, valor que se encuentra dentro de los límites permitidos por el IDEAM. En cuanto a la recuperación del método encontramos valores entre 90,9 y 97,8 %, los cuales son aceptados por la AOAC para el factor de recuperación en función de la concentración del analito. Por último teniendo en cuenta que este trabajo se hizo en el laboratorio de Calidad de Aguas de la empresa Proactiva, se puede decir que este cumple los requerimientos de calidad analítica al aplicar el método espectrofotométrico para la determinación de aluminio residual, alcanzando así uno de los requisitos exigidos por la NTC/ISO/IEC/17025:2005

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.E.F.I. Validación de métodos analíticos [Libro]. - Catalaño : -, 2001. - Vols. -.
2. Association American Public Health, Association American Water Works y Federation Water Environment Standard Methods: for the examination of water and wastewater [Libro]. - United States of America : JOINT EDITORIAL BOARD, 2012.
3. Asuero A., González A. y Sayago A. La problemática del ajuste en al etapa de la calibración [Publicación periódica]. - Sevilla : TUMBAGA, 2006. - 1 : Vol. 1.
4. Augusto F., DE Andrade J. y Custodio R. Rango Lineal de Una Curva de Calibración [Publicación periódica]. - Sao Paulo : [s.n.], 2000.
5. Cenam Guia Técnica Sobre Trazabilidad e Incertidumbre en Mediciones Analíticas [Informe]. - Mexico : EMA, 2009.
6. González M. y Hernández C. Determinación de aluminio en el agua potable de Valencia y localidades cercanos [Informe]. - Venezuela : Universidad de Carabobo, 1991.
7. Instituto de Salud Pública Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos" [Informe]. - Santiago : -, 2010.
8. Lesme L. Incertidumbre en Mediciones Químicas. Subdirección de Ensayos y Servicios Tecnológicos [Libro]. - Bogotá : Ingeominas, 2010. - Vol. 1.
9. Llamosa R., Arbelaez M. y Contreras L. Estudio de la repetibilidad y reproducibilidad utilizando el método de promedios y rangos para el aseguramiento de la calidad de los resultados de calibración de acuerdo con la norma técnica NTC-ISO/IEC 17025 [Publicación periódica]. - Pereira : Scientia Et Technica, 2007. - 35 : Vol. XIII.
10. Maroto A. Incertidumbre en Métodos Analíticos de Rutina [Informe]. - España : Tarragona, 2012.
11. Martinez R. y Schmid W. Guia para Estimar la Incertidumbre de la Medición [Informe]. - Mexico : EL MÁRQUEZ, 2009.
12. Miller J. y Miller J. Estadística y Quimiometría para Química Analítica [Libro]. - Madrid : Pearson Educación S.A, 2002. - Vol. 1.
13. Miranda J. Evaluación de la Incertidumbre de Datos Experimentales [Informe]. - México : UNAM, 2009.
14. NTC/ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración [Informe]. - Bogotá : 2005.
15. Proactiva Laboratio de Calidad de Aguas Procedimiento para Control Interno de Calidad [Informe]. - Montería : ., 2015.
16. Romero J. Acuiquímica [Libro]. - Bogotá : PRESENCIA, 1996. - Vol. 1.
17. Sierra I., Pérez D. y Gómez S. Análisis Instrumental [Libro]. - España : NetbibloSL, 2010. -Vols. -.
18. Suay L. y Ballester F. Revisión de los Estudios Sobre Exposición de Aluminio y Enfermedad de Alzheimer [Publicación periódica]. - Madrid : [s.n.], 2002. - 2 : Vol. 76.
19. Unicef UNICEF Colombia [En línea]. - 9 de Marzo de 2014. - 9 de Marzo de 2015. - <http://www.unicef.org.co/pdf/Agua3.pdf>.