

# DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE NITRATOS EN AGUAS USANDO EL MÉTODO DE ION SELECTIVO

Erika Paola Londoño May <sup>1</sup>, Liliana María Londoño Ramírez <sup>2</sup>, Rolando Barrera Zapata <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ingeniera Química, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA; Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia.

<sup>2</sup> Ingeniera Química Especializada, Empresas Públicas de Medellín “EPM”, Calle 85B # 43-13, Itagüí, Antioquia, Colombia

<sup>3</sup> Doctor en Ingeniería, Grupo CERES, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA; Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia. E-mail: rolando.barrera@udea.edu.co

## RESUMEN

Se presenta la evaluación del método analítico Ion selectivo para la determinación de nitratos en aguas. Se comparó estadísticamente con el método estandarizado Reducción cadmio-cobre, incluyendo análisis para tres tipos de aguas (consumo humano, natural y residual) y estándares. Se encontró que el Ion selectivo es aplicable (confiable) para el análisis de nitratos en muestras de agua tratada, agua natural y estándares en un rango de calibración lineal desde 0.113 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L a 2.259 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L, en el cual se encuentra gran cantidad de muestras analizadas en laboratorios de calidad del agua; sin embargo, para el análisis de aguas residuales no presenta resultados aceptables por las interferencias de otros contaminantes. La evaluación estadística de la precisión y exactitud del método indica desviaciones inferiores al 15% en el rango lineal de la curva de calibración. Dado que el método de Ion selectivo ofrece ventajas ambientales con relación al de reducción cadmio-cobre, se recomienda implementar su uso para análisis de nitratos en agua potable y agua natural.

**Palabras clave:** Calidad del agua, cuantificación de nitratos, ion selectivo.

Recibido: 1 de Marzo de 2016. Aceptado 18 de Julio de 2016

Received: March 1st, 2016. Accepted: July 18, 2016

## DETERMINATION OF NITRATE IN WATER USING ION SELECTIVE METHOD

### ABSTRACT

*An evaluation of the Ion selective method for determining nitrate in water is presented. The method was statistically compared with standardized copper-cadmium reduction method, including analysis for three kinds of water, i.e, drinking water, natural water, and wastewater, as well as standards. It was found that the ion selective method is applicable (reliable) for nitrate analysis in samples of treated water, natural water and standards in a linear calibration range from 0.113 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N/L to 2.259 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N/L, where there are found a lot of samples analyzed in Water-quality laboratories. However, for the analysis of nitrate in wastewater, the Ion selective method does not produce acceptable results by interference of other pollutants. The statistical evaluation of the precision and accuracy of the method indicates deviations below 15% in the linear range of the calibration curve. Considering advantages of the Ion selective method when compared with copper-cadmium reduction method, it is recommended to use the first one for nitrate analysis in drinking water and natural water.*

**Keywords:** Water quality, nitrate analysis, ion selective.

*Cómo citar este artículo:* E. Londoño-May et al, “Determinación analítica de nitratos en aguas usando el método de ion selectivo” Revista Politécnica, vol. 12, no. 23, pp. 73-82, 2016.

## 1. INTRODUCCIÓN

El control de la potabilidad del agua es de gran importancia, debido a que su calidad influye directamente en la salud, el agua es uno de los recursos naturales fundamentales y se considera de buena calidad cuando está exenta de sustancias y microorganismos que causen enfermedades a los seres vivos [1]. En el agua proveniente de desechos domésticos y en aguas superficiales suele encontrarse nitratos en pequeñas cantidades, pero en efluentes de plantas de tratamiento biológico y en aguas subterráneas pueden alcanzar altas concentraciones cuando la lluvia o agua de irrigación lleva el nitrato a través del suelo hasta las aguas subterráneas. Tales concentraciones de nitratos provienen de fertilizantes, estiércol o residuos líquidos que se liberan de los tanques sépticos, adicional al nitrato producido en forma natural a partir de nitrógeno por efecto de bacterias presentes en el suelo. El análisis cuantitativo de nitratos en el agua es importante ya que dependiendo de su concentración puede llegar a causar problemas de salud, como el mal conocido como “metahemoglobinemia infantil”, que se da cuando la molécula de hemoglobina se oxida disminuyendo su capacidad de transportar oxígeno [2], [3]. La reglamentación Colombiana especifica un límite máximo aceptable de 10 mg NO<sub>3</sub>/L (equivalentes a 2.258 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L) en aguas para consumo humano [4].

Uno de los métodos más utilizados para la cuantificación de nitratos es el método de Reducción cadmio-cobre [5], [6] que utiliza una columna de vidrio donde se filtra la muestra a analizar a través de gránulos de cadmio tratados con sulfato de cobre. En presencia del cadmio, el nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) se reduce a nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) y este se determina por diazotación con sulfanilamida y diclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina (formación de un tinte “azo” altamente coloreado) que es fácilmente cuantificable en un espectrofotómetro Uv-Vis. El intervalo de aplicación reportado para este método es de 0.01 a 1.0 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/L [5], [6]. Si bien el método de Reducción cadmio-cobre resulta efectivo para la cuantificación de nitratos en agua, presenta algunas desventajas como: i) los riesgos asociados al uso de cadmio, por ser una sustancia altamente tóxica por inhalación aún en pequeñas concentraciones y que además puede causar cáncer y afectar la fertilidad [7]; ii) requiere un relativo alto consumo de reactivos; iii) presenta un limitado rango de calibración lineal y, iv) demanda largo tiempo para su aplicación ya que

cada análisis requiere preparar la columna, realizar curvas de calibración, preparar estándares y tratar o procesar las muestras antes y después de su filtración a través de la columna [7].

En contraste, existen métodos como el Ion selectivo, los cuales se comercializan como “equipos inteligentes” que a través de sondas pueden reconocer automáticamente el parámetro de prueba, el historial de calibración y el método. Para el caso de la cuantificación de nitratos, la sonda consiste en una semi-pila de iones específicos y una referencia de celda media. La relación entre el potencial medido y la concentración de iones en la solución se expresa mediante la Ecuación (1) (Nernst), que puede simplificarse con las Ecuaciones (2) y (3) [8], [9].

$$E = E_0 - 2.303 * \frac{R * T}{n * F} * \log(C + C_0) \quad (1)$$

$$E = E_0 - S * \log(C + C_0) \quad (2)$$

$$S = -2.303 * \frac{R * T}{n * F} \quad (3)$$

Con E = potencial (mV) entre el ion selectivo y el electrodo de referencia, E<sub>0</sub> = potencial (mV) a una concentración estándar (1M), S = pendiente, que depende de la constante universal de los gases (8.314 J mol<sup>-1</sup> k<sup>-1</sup>), la constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>), la carga eléctrica del ión (1 para nitratos) y la temperatura [8], [9], C = Concentración del ion a ser medido y C<sub>0</sub> = límite de cuantificación del método. Para 25°C el parámetro S toma un valor de - 0.059

En comparación a la técnica de Reducción cadmio-cobre, el Ion selectivo permite ampliar el rango lineal y disminuir tanto los costos (en tiempo y reactivos) como el impacto ambiental (reactivos y efluentes) asociado a la cuantificación de nitratos en agua.

Dado que la meta de un análisis químico de aguas es generar resultados confiables, la validación de ensayos corresponde a uno de los aspectos más importantes para conseguir este propósito; además se constituye un factor clave para la prestación de servicios analíticos [10]. En la presente contribución se describe la evaluación para la cuantificación de nitratos usando la técnica de Ion selectivo. Las pruebas incluyen determinación de selectividad, sensibilidad, límite de cuantificación, exactitud, precisión, significancia, robustez, incertidumbre del

método y aplicabilidad para la determinación de nitratos en estándares y muestras reales de aguas naturales, residuales y tratadas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó un medidor portátil HQ30d (marca HACH), siguiendo el método 4500-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> D del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Edición 22, y bajo recomendaciones de la norma NTC ISO IEC 17025 [11], ejecutando diferentes tareas experimentales que incluyeron:

### 2.1 Ajustador de potencia iónica de nitrato

Se utilizó 0.40 gramos de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O por cada 25 mL de muestra para ajustar el pH de la muestra a un rango entre 3 – 5, garantizando la eliminación de posibles interferencias por carbonatos y ácidos orgánicos [9].

### 2.2 Rango lineal de la curva de calibración

Para determinar el intervalo de concentración donde se garantiza un comportamiento lineal en la respuesta instrumental [12], se construyó una curva de calibración con 5 estándares de diferente concentración (0.113; 0.226; 0.565; 1.130 y 2.259 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -N/L). Cada medición se hizo por cuadruplicado y se evaluaron como parámetros estadísticos coeficiente de correlación (tr), intercepto (tb) y pendiente (tm), cada uno de ellos con base en el modelo del estadístico *t* de Student [13], [14]. El intervalo seleccionado [0.113 – 2.259] corresponde a valores donde se encuentra gran cantidad de muestras analizadas en laboratorios de calidad del agua [13].

### 2.3 Límite de cuantificación del método

En este trabajo se verificó si el límite inferior de la curva de calibración puede considerarse como el límite de cuantificación del método, para ello se prepararon 10 soluciones estándar de la concentración del límite inferior de la curva de calibración (asumido como el límite de cuantificación), se midió experimentalmente la concentración de nitratos en cada solución usando la técnica de Ion selectivo y se calculó el promedio, la desviación estándar [14], el coeficiente de variación [14] y el porcentaje de error [14]. De acuerdo a recomendaciones de [13], si el coeficiente de variación y el porcentaje de error de los datos obtenidos son menores al 15%, se acepta el resultado como el valor estimado para el límite de cuantificación. De lo contrario se hace necesario determinar otro valor como límite de cuantificación

aumentando la concentración del estándar para esta prueba y repitiendo el procedimiento [13]. Vale la pena aclarar que límite de detección del método podría ser inferior a 0.113, pero por aspectos prácticos no se determinan valores inferiores.

### 2.4 Intervalo de confianza, precisión y exactitud del método

De acuerdo al rango lineal de la curva de calibración, para determinar el intervalo de confianza, la precisión y la exactitud del método se definieron tres niveles de concentración de nitratos: alto (1.694 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -N/L), medio (0.565 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -N/L) y bajo (0.113 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -N/L).

El intervalo de confianza, Ecuación (4) [15] [16], corresponde a un rango de valores, cuya distribución es normal y en el cual se encuentra, con “alta probabilidad” (generalmente 95 %), el valor real de una determinada variable.

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

Con  $\mu$  = intervalo de confianza,  $\bar{X}$  = promedio,  $t$  =  $t$  de Student para el 95% de confianza con n-1 grados de libertad ( $\alpha=0.05$ ),  $S$  = desviación estándar,  $n$  = número de réplicas analizadas.

Por otro lado, la precisión se refiere a la dispersión del conjunto de valores obtenidos de mediciones repetidas, mientras que la exactitud evalúa el grado de aproximación entre el valor promedio obtenido experimentalmente y un valor de referencia aceptado. Para determinar si el método es exacto y preciso se calculó el valor de parámetros estadísticos como coeficiente de variación (precisión) y porcentaje de error (veracidad) con los valores de concentración obtenidos en las diez réplicas de cada nivel de concentración. Cuando el valor de dichos parámetros resulta inferior al 15%, la técnica utilizada cumple con los criterios de precisión y exactitud [14].

### 2.5 Prueba de significancia

El objetivo de una prueba de significancia es comparar el método que se desea implementar con el método actualmente utilizado, para así garantizar que el nuevo método proporciona mediciones adecuadas y confiables. La prueba de significancia se realizó analizando mediante los métodos de Ion selectivo y Reducción cadmio-cobre la concentración de nitratos en 4 muestras diferentes: agua para consumo humano (tratada), agua

natural, agua residual y estándar certificado. Cada muestra se analizó con 10 réplicas. Los datos obtenidos para cada muestra se depuraron usando el estadístico de Grubbs (T) [13] y luego se aplicó el estadístico “F Test” o “F de Fisher” y el estadístico “t Test” o “t de Student” para comprobar la veracidad de la hipótesis experimental o hipótesis alternativa  $H_1$  (sí hay diferencia entre los dos métodos) con respecto a la hipótesis nula  $H_0$  (no hay diferencia entre los dos métodos) [14].

Para el “F Test” (F de Fisher), se calculó la varianza en las concentraciones obtenidas por ambos métodos, Ecuación (5):

$$s^2 = \frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} \quad (5)$$

Con  $s^2$  = Varianza,  $\bar{X}$  = Promedio,  $X$  = Valor de la concentración leído en el equipo,  $n$  = Numero de lecturas.

Posteriormente se calculó la F de Fisher usando la Ecuación (6) para comprobar la veracidad de la hipótesis experimental  $H_1$ , con respecto a la hipótesis nula  $H_0$  utilizando la prueba de dos-colas, donde el valor calculado para la F de Fisher (Ecuación (6)) debe estar en la región de aceptación, entre el valor de  $(\alpha/2)$  de la izquierda (obtenido con la función de Microsoft Excel “INV.F”) y el valor  $(\alpha/2)$  de la derecha (obtenido de tablas de Fisher con un 95 % de probabilidad [17]). Para los casos en los cuales la prueba F de Fisher permitió concluir que las varianzas no eran significativamente diferentes, se realizó adicionalmente el test t-student (“t Test”).

$$F_{(n-1)} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (6)$$

$$F(t) = F_1 * e^{-at} - \sum_{k=1}^{100} M_k * e^{-t} \quad (1)$$

Donde  $F_{(n-1)}$  = F de Fisher,  $S_1^2$  = varianza de las réplicas (Reducción cadmio-cobre),  $S_2^2$  = varianza de las réplicas (Ion selectivo).

El Test de t-student permitió comparar las medias de dos grupos de datos y determinar si sus diferencias eran estadísticamente significativas [13] [14]. Una vez concluido que las varianzas no eran significativamente diferentes a través del “F Test”,

se realizó la estimación de la desviación estándar conjunta, Ecuación (7).

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) * S_1^2 + (n_2 - 1) * S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (7)$$

Con  $S_p$  = Desviación estándar conjunta,  $S_1^2$  = varianza de las réplicas (Reducción cadmio-cobre),  $S_2^2$  = varianza de las réplicas (Ion selectivo),  $n_1$  = número de réplicas (Reducción cadmio-cobre),  $n_2$  = número de réplicas (Ion selectivo).

Posteriormente se calculó el t usando la Ecuación (8) y por tablas [17] con  $((n_1 + n_2) - 2)$  grados de libertad y con un intervalo de confianza de 95%. Cuando el valor de t calculado (Ecuación (8)) resultó menor que el t leído de tablas, se aceptó la hipótesis nula  $H_0$ , (no hay diferencia entre los dos métodos) concluyéndose que los métodos son estadísticamente similares.

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (8)$$

Con  $t = t$  calculado,  $\bar{X}_1$  = promedio de las réplicas (Reducción cadmio-cobre),  $\bar{X}_2$  = promedio de las réplicas (Ion selectivo).

### 2.6 Incertidumbre del método

Las mediciones analíticas tienen una incertidumbre asociada que debe estimarse para darle al resultado de la medición un carácter de alta confiabilidad [18]. Para este estudio se estimó la incertidumbre relativa expandida [19] con base en la medición o determinación de la incertidumbre estándar de instrumentos y equipos [20], la incertidumbre de la curva de calibración [21] y la incertidumbre asociada al pesaje del ajustador de potencia iónica [21] [22].

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Rango lineal de la curva de calibración

El resultado de las lecturas (cuadruplicado) para cada uno de los estándares preparados se muestra en la Tabla 1 y los estadísticos para la prueba del coeficiente de correlación ( $tr$ ), pendiente ( $tb$ ) e intercepto ( $ta$ ) en las Tablas 2, 3 y 4, respectivamente.

Tabla 1. Datos para la construcción de la curva de calibración.

concentración (mg NO <sub>3</sub> -N/L)	log <sub>10</sub> (concentración) (mg NO <sub>3</sub> -N/L) eje X	potencial (mV) eje Y
0,113	-0,947	448,600
0,113	-0,947	449,600
0,113	-0,947	448,000
0,113	-0,947	447,400
0,226	-0,646	439,600
0,226	-0,646	439,100
0,226	-0,646	439,300
0,226	-0,646	438,400
0,565	-0,248	420,200
0,565	-0,248	419,600
0,565	-0,248	419,200
0,565	-0,248	419,200
1,130	0,053	404,000
1,130	0,053	403,200
1,130	0,053	402,800
1,130	0,053	402,600
2,259	0,354	386,800
2,259	0,354	386,300
2,259	0,354	385,900
2,259	0,354	385,500

Tabla 2. Estadísticos para la prueba del coeficiente de correlación.

Estadístico	valor
Coficiente de correlación	-0,9952
n (número de datos)	20
Grados de libertad	18
tr (t para test de correlación) [13]	43,254
Nivel de confianza (%)	95
Nivel de significancia ( $\alpha$ )	0,05
Cuartil ( $\alpha/2$ )	0,025
t de Student de tablas [17]	2,101

### 3.2 Límite de cuantificación del método

Las lecturas de la concentración de nitratos en la solución estándar para el límite inferior de la curva de calibración se muestran en la Tabla 5 y en la Tabla 6 los estadísticos para evaluar si la concentración de 0,113 mg/L cumple con los criterios del límite de cuantificación.

Tabla 3. Estadísticos para la prueba de la pendiente

Estadístico	valor
Pendiente de la curva de calibración (b)	-48,574
Intercepto de la curva de calibración (a)	405,336
n (Numero de datos)	20
Error previsto para y respecto a X	5,509
Desviación estándar de la pendiente (Sb)	1,1230
tb (t para el test de pendiente) [13]	43,254
Nivel de confianza (%)	95
Nivel de significancia ( $\alpha$ )	0,05
Cuartil ( $\alpha/2$ )	0,025
t de Student de tablas [17]	2,101
Valor mayor para Intervalo de confianza	-46,214
Valor menor para Intervalo de confianza	-50,933
Coficiente de variación (%)	0,268

Tabla 4. Estadísticos para la prueba del intercepto

Estadístico	valor
Intercepto de la curva de calibración (a)	405,336
Desviación estándar del intercepto (Sa)	0,616
ta (t para el test del intercepto) [13]	658,246
Nivel de confianza (%)	95
Nivel de significancia ( $\alpha$ )	0,05
Cuartil ( $\alpha/2$ )	0,025
t de Student de tablas [17]	2,101
Valor mayor para Intervalo de confianza	406,630
Valor menor para Intervalo de confianza	404,043

Tabla 5. Datos obtenidos por el método de Ion selectivo para el límite de cuantificación.

Réplica	concentración (mg NO <sub>3</sub> -N /L)
1	0,1037
2	0,1017
3	0,1047
4	0,1087
5	0,1107
6	0,1097
7	0,1267
8	0,1047
9	0,1137
10	0,1107

Tabla 6. Estadísticos para evaluar el límite de cuantificación

Estadístico	valor
Sumatoria	1,095
n (número de datos)	10
Promedio ( $\bar{X}$ )	0,109
Desviación estándar (S)	0,007
Coficiente de variación (C.V.) en %	6,512
Concentración del estándar (mg/L)	0,113
% error	3,097

### 3.3 Intervalo de confianza, precisión y exactitud del método

Los datos (lecturas) para los estándares preparados en cada nivel de concentración se presentan en la Tabla 7. Por otro lado los estadísticos para el intervalo de confianza, precisión y exactitud se muestran en la Tabla 8.

Tabla 7. Concentración determinada por el método de Ion selectivo para cada uno de los estándares en sus diferentes niveles de concentración

Réplica	nivel bajo (mg NO <sub>3</sub> -N/L)	nivel medio (mg NO <sub>3</sub> -N /L)	nivel alto (mg NO <sub>3</sub> -N/L)
1	0,104	0,5629	1,673
2	0,102	0,5609	1,633
3	0,105	0,5479	1,613
4	0,109	0,5649	1,603
5	0,111	0,5669	1,603
6	0,110	0,5559	1,603
7	0,127	0,5669	1,603
8	0,105	0,5639	1,613
9	0,114	0,5599	1,603
10	0,111	0,5539	1,603

Tabla 8. Estadísticos para determinar el intervalo de confianza, precisión y exactitud de cada nivel

Estadístico	nivel bajo	nivel medio	nivel alto
Sumatoria	1,095	5,604	16,152
n (número de datos)	10	10	10
Promedio ( $\bar{x}$ )	0,109	0,560	1,615
Desviación estándar (S)	0,007	0,006	0,022
Nivel de confianza (%)	95	95	95
Nivel de significancia ( $\alpha$ )	0,05	0,05	0,05
Cuartil ( $\bar{x}/2$ )	0,025	0,025	0,025
t de Student (tablas) [17]	2,262	2,262	2,262
Coficiente de variación (%)	6,512	1,101	1,394
Concentración (mg/L)	0,113	0,565	1,694
% error	3,097	0,814	4,652
Valor mayor para Intervalo de confianza	0,115	0,565	1,631
Valor menor para Intervalo de confianza	0,104	0,556	1,599

### 3.4 Prueba de significancia

El resumen de los estadísticos de las pruebas F de Fischer y t de Student para la comparación de la cuantificación de nitratos usando el método de

Reducción cadmio-cobre y el de Ion selectivo en agua de consumo humano (potabilizada), agua natural, agua residual y estándar certificado se presentan en la Tabla 9. Los datos respectivos (cuantificación de nitratos por cada métodos) se muestran en la Tabla 10.

Tabla 9. Resumen de estadísticos F de Fisher y t de Student para los datos de la Tabla 9

Estadístico	M1	M2	M3	M4
F calculado (Ecuación (4))	1.397	1.838	123.071	2.276
F Excel (cola izquierda)	0.291	0.248	0.248	0.248
F de tablas [17] (cola derecha)	3.440	3.180	3.180	3.180
t calculado (Ecuación (6))	-56.163	-11.2692	N/A	-
t de tablas [17]	2.1199	2.1009	N/A	2.7748
				2.1009

M1 = agua para consumo humano, M2 = agua natural, M3 = agua residual, M4 = estándares. N/A = no aplica

### 3.5 Incertidumbre del método

La incertidumbre estándar y relativa de instrumentos y equipos se obtuvo a través de los fabricantes y/o certificados para los instrumentos de medición. Para las curvas de calibración y pesaje de ajustador de potencia se realizaron mediciones experimentales y su correspondiente análisis estadístico. Los resultados de incertidumbre combinada e incertidumbre expandida [19] (Tabla 11) se estimaron usando datos de la incertidumbre en la resolución multiparámetro, incertidumbre del pH-metro, resolución del pH-metro, incertidumbre de calibración de la balanza, resolución de la balanza, repetitividad de la balanza, incertidumbre en pipetas volumétricas, balones volumétricos y estándares, reproducibilidad de las mediciones, incertidumbre en la curva de calibración y la incertidumbre asociada al pesaje del ajustador de potencia iónica [18], [19], [20], [21], [22].

Tabla 10. Cuantificación de nitratos usando el método de Reducción cadmio-cobre y el de Ion selectivo en diferentes muestras

Ensayo	M1		M2		M3		M4	
	Rc-c	IS	Rc-c	IS	Rc-c	IS	Rc-c	IS
1	0,5923	0,8040	0,3939	0,4510	0,5113	1,0500	0,5394	0,5479
2	0,5923	0,8050	0,3956	0,4530	0,5113	1,1100	0,5394	0,5539
3	0,5940	0,8110	0,3989	0,4530	0,5146	1,1200	0,5427	0,5559
4	0,5974	0,8130	0,4022	0,4560	0,5195	1,1700	0,5443	0,5599
5	0,5989	0,8130	0,4022	0,4620	0,5212	1,2100	0,5493	0,5609
6	0,6022	0,8150	0,4038	0,4650	0,5229	1,2500	0,5526	0,5629
7	0,6022	0,8190	0,4121	0,4680	0,5246	1,3000	0,5542	0,5639
8	0,6088	0,8230	0,4171	0,4710	0,5278	1,3300	0,5575	0,5649
9	0,6137	0,8320	0,4187	0,4730	0,5395	1,3800	0,5592	0,5669
10	0,6520*	0,8380*	0,4336	0,4760	0,5443	1,4200	0,5675	0,5669

M1 = agua para consumo humano, M2 = agua natural, M3 = agua residual, M4 = estándar certificado, Rc-c = método Reducción cadmio-cobre, IS = Ion selectivo, \* dato descartado después de aplicar el estadístico de Grubbs [13]).

Tabla 11. Incertidumbre combinada e incertidumbre combinada expandida para el método de Ion selectivo

Parámetro	valor
Sumatoria de las incertidumbres relativas del método $\sum(u_{i,r})^2$	0,004
Incertidumbre combinada relativa ( $u_r$ )	0,067
Incertidumbre combinada relativa ( $u_r$ ) en %	6,706
Incertidumbre relativa expandida ( $U_c$ ) en %	13,4

mayor que el valor  $t$  de tablas, por lo tanto se descarta la hipótesis nula  $H_0$  (el intercepto es cero). Esto indica que en las mediciones no se cumple el requisito de proporcionalidad y podría haber interferencias o errores sistemáticos en el método; no obstante es importante considerar que el caso de intercepto igual a cero indicaría ausencia absoluta de nitratos en la muestra, lo cual no se consigue siquiera en agua desionizada donde la presencia de nitratos se da en concentraciones mínimas.

#### 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

##### 4.1 Rango lineal de la curva de calibración

En la Tabla 1 se puede verificar la tendencia lineal de la curva de calibración, además, en la Tabla 2 se observa que para el coeficiente de correlación el valor calculado ( $r$ ) es mayor que el  $t$  de tablas, por lo tanto se rechaza la hipótesis nula  $H_0$  (no existe correlación entre X y Y) y se acepta la hipótesis alternativa  $H_1$  (existe una correlación significativa entre X y Y), concluyéndose que la correlación entre X y Y es lineal. Igualmente, para el análisis de la pendiente, en la Tabla 3 se observa que el  $t$  calculado es mayor que el  $t$  tabulado, por tanto se descarta la hipótesis nula  $H_0$  (no existe correlación entre las variables X y Y) y se acepta la hipótesis alternativa  $H_1$  (existe correlación entre las variables X y Y), además, como el coeficiente de variación de la pendiente es inferior al 5%, se concluye que en el intervalo analizado el método presenta tendencia altamente lineal. Finalmente, para el intercepto la Tabla 4 muestra que el valor calculado de  $t_{\text{int}}$  es

##### 4.2 Límite de cuantificación del método

De acuerdo a los datos de la Tabla 5 y la información estadística de la Tabla 6, se acepta 0,113 mg/L como límite de cuantificación del método, debido a que cumple con que el coeficiente de variación y el porcentaje de error de los datos son menores al 15%. Esto indica que las mediciones para concentraciones de nitratos superiores a 0,113 mg/L son confiables ya que este límite es preciso de acuerdo al coeficiente de variación y exacto según el porcentaje de error.

##### 4.3 Intervalo de confianza, precisión y exactitud del método

De acuerdo a los datos de las Tablas 7 y Tabla 8 se tiene para el nivel bajo (0,113 mg NO<sub>3</sub>-N/L) un intervalo de confianza entre 0,1044 y 0,1146 mg NO<sub>3</sub>-N/L; para el nivel medio (0,565 mg NO<sub>3</sub>-N/L) un intervalo de confianza entre 0,5560 y 0,5648 mg NO<sub>3</sub>-N/L y para el nivel alto (1,694 mg NO<sub>3</sub>-N/L) el intervalo de confianza se encuentra entre 1,5991 y 1,6313 mg NO<sub>3</sub>-N/L. También se observa que el método de Ion selectivo es exacto y preciso, ya que

cumple con los criterios de aceptación (tanto el coeficiente de variación como el porcentaje de error son menores del 15%), lo cual indica que al realizar varias mediciones de la misma muestra, los resultados obtenidos no son dispersos y se acercan en alto grado al valor de concentración esperado.

#### 4.4 Prueba de significancia

Se observa en la Tabla 10 que todos los datos para el Ion selectivo se encuentran dentro del rango lineal de la curva de calibración. Adicionalmente, los niveles de nitratos en las muestras de agua para consumo humano se encuentran dentro de los límites permitidos en Colombia [4].

En la Tabla 9, para las muestras M1 (agua para consumo humano), M2 (agua natural) y M4 (estándar certificado) se observa que el F de Fisher calculado se encuentra en la región de aceptación ya que su valor es superior al F de Fisher de Excel (región crítica de la izquierda) y menor que el F de Fisher de tablas (región crítica de la derecha), por tanto las varianzas de los dos métodos no son significativamente diferentes y la prueba t student puede aplicarse para esas muestras. Por el contrario, para la muestra M3 (agua residual) el F de Fisher calculado no se encuentra en la región de aceptación ya que su valor es superior que el F de Fisher de tablas (región crítica de la derecha), por tanto las varianzas de los dos métodos son significativamente diferentes y la prueba t student no puede aplicarse a las muestras de agua residual.

Para las pruebas t de Student, con un nivel de significancia del 95%, se observa que en las tres muestras (M1, M2 y M4) la t calculada es menor que la t de tablas, por lo tanto se acepta la hipótesis nula  $H_0$  (no hay diferencia entre los dos métodos) y se concluye que los dos métodos son estadísticamente comparables para el análisis de muestras de agua potable, agua natural y estándares. Considerando las ventajas económicas y ambientales que supone el método de Ion selectivo sobre el método Reducción cadmio-cobre, se recomienda su implementación y uso para el análisis de nitratos en ese tipo de muestras.

Para el análisis de nitratos en muestras de agua residual, aparentemente contaminantes de otra naturaleza que pueden estar presentes en la muestra interfieren la lectura de la sonda del Ion selectivo. Dado que el método de Reducción cadmio-cobre es comúnmente aceptado y aplicado para cuantificación de nitratos en laboratorios de análisis de aguas, se recomienda no utilizar el

método de Ion selectivo para el análisis de nitratos en muestras de agua residual.

#### 4.5 Incertidumbre del método

En la Tabla 11 se observa que los resultados obtenidos por el método de Ion selectivo tienen alta confiabilidad debido a que la incertidumbre relativa expandida del método es menor al 15%.

Complementariamente se realizaron análisis de recuperación (no descritos en este documento) a partir de los cuales se pudo observar que para la determinación de nitratos usando la técnica de Ion selectivo es recomendable realizar las mediciones en tiempos  $\leq 48$  horas a partir de la recolección de las muestras, ya que para tiempos superiores, comienza a detectarse variabilidad en las mediciones por inestabilidad del analito.

### 5. CONCLUSIONES

Se evaluó el método analítico Ion selectivo para la determinación de nitratos en aguas. De acuerdo al análisis estadístico de las pruebas realizadas, se determinó que el método cumple con la prueba de sensibilidad (límite de cuantificación y prueba de pendiente), límite de cuantificación (0,113 mg  $\text{NO}_3^-$  - N/L), exactitud (porcentaje de error  $<15\%$  para lecturas en estándares de tres niveles diferentes), precisión (coeficiente de variación  $<15\%$  para lecturas en estándares de tres niveles diferentes) y puede ser aplicado a estándares que estén dentro del rango lineal evaluado [0,113 – 2.259 mg  $\text{NO}_3^-$  - N/L] y a muestras reales de agua tratada y agua natural. Considerando las ventajas económicas (menor tiempo de análisis, menor cantidad de reactivos) y ambientales (menor generación de desechos o efluentes, menor uso de sustancias tóxicas) que presenta el Ion selectivo en comparación con otros métodos como Reducción cadmio-cobre, se recomienda implementar el Ion selectivo para el análisis de nitratos en agua potable y agua natural. Para el análisis de nitratos en muestras de agua residual, la presencia de otros contaminantes en la muestra interfieren en las lecturas de la sonda, por lo que no se recomienda usar el Ion selectivo para la cuantificación de nitratos en ese tipo de muestras.

### 6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Corporación Autónoma Regional de las cuencas de los Ríos Negro y Nare "CORNARE" (Autoridad ambiental en Oriente



Antioqueño) el acompañamiento y asesoría durante la ejecución de esta investigación ejecutada durante el primer semestre del año 2015.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Arboleda, J. Teoría y práctica de la purificación del agua, Ed. Mc Graw Hill, Colombia, 2000.
- [2] Washington State Department of Health. Nitratos en el agua potable. Como afecta a la salud el nitrato. Disponible en: <http://www.doh.wa.gov/Portals/1/Documents/Pubs/331-214s.pdf>, [consultado el 12 de Enero de 2015].
- [3] Henao, F. Validación y cálculo de incertidumbre para el ensayo de nitritos y nitratos [Trabajo de grado], Pereira, Colombia: Universidad tecnológica de Pereira, 2014.
- [4] Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. Resolución 2115 del 22 de Junio 2007: "Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema del control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano".
- [5] Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras INVEMAR. Manual de técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos y contaminantes marinos. Disponible en: <http://www.invemar.org.co/redcostera1/invemar/docs/7010manualTecnicasanaliticas.pdf>, [consultado el 12 de Enero de 2016].
- [6] Secretaria de economía de México NMX-AA-079-SCFI-2001: Análisis de aguas. Determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. Disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-079-SCFI-2001.pdf>, [consultado el 12 de Enero de 2016].
- [7] McCoy, K., Intoxicación por Cadmio. Disponible en: <http://healthlibrary.epnet.com/> [consultado el 12 de Enero de 2016]
- [8] Hernández D., Cañizares, M., Cabrera, E., Gómez, H., Determinación de nitratos y nitritos en agua. Comparación de costos entre un método de flujo continuo y un método estándar. Revista de la Sociedad Química de México, 47 (1), 88-92, 2003.
- [9] Casares, M. Analizador electrónico de nitratos [Trabajo de grado], Quito, Ecuador: Escuela Politécnica Nacional, 2005.
- [10] Severiche, C., González, H. Evaluación analítica para la determinación de sulfatos en aguas por método turbidimétrico modificado, Ing. USB Med, 3 (2), 6-11, 2012.
- [11] Norma Técnica Colombiana NTC-ISO/IEC 17025, ICONTEC 2015-11-08. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- [12] Olivieri A. Regresión lineal en química analítica. Universidad Nacional de Rosario, Suipacha, Argentina. Disponible en: [http://www.fbioyf.unr.edu.ar/evirtual/pluginfile.php/109734/mod\\_folder/content/0/Regresion%20lineal.pdf?forcedownload=1](http://www.fbioyf.unr.edu.ar/evirtual/pluginfile.php/109734/mod_folder/content/0/Regresion%20lineal.pdf?forcedownload=1), [consultado el 12 de Enero de 2016].
- [13] Cornare, Corporación autónoma regional de las cuencas de los ríos Negro y Nare. Grupo de trabajo analítico, Manual control de calidad analítico laboratorio análisis de aguas 2014.
- [14] Instituto de Salud Pública. Guía Técnica 1. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos". Santiago, Chile, 2010.
- [15] Candia, R., Caiozzi, G. Intervalos de confianza. Rev. Méd. Chile. 133 (9), 1111-1115, 2005.
- [16] Flórez, A. Intervalos de Confianza. Escuela de Ingeniería Industrial y Estadística, Univalle. Disponible en: [https://campusvirtual.univalle.edu.co/moodle/pluginfile.php/354777/mod\\_resource/content/0/Clases/Intervalos\\_Confianza\\_en\\_una\\_muestra.pdf](https://campusvirtual.univalle.edu.co/moodle/pluginfile.php/354777/mod_resource/content/0/Clases/Intervalos_Confianza_en_una_muestra.pdf). [consultado el 29 de Mayo 2015].
- [17] Colomer, M. Estadística en el control de calidad. Ed. Universidad de Lleida, España, 1997.
- [18] Llamosa. L., López, G., Villarreal, M. Aspectos fundamentales para la acreditación de laboratorios de calibración de equipos médicos en Colombia Rev. Salud Pública. 12 (1), 126-134, 2010.
- [19] Gella, J. Trazabilidad e Incertidumbre de la Medición en el Laboratorio Clínico. Disponible en: <http://www.ifcc.org/media/216090/Trazabilidad%20e>

%20incertidumbre.pdf, [consultado el 22 de Junio de 2015].

[20] Schmid, A., Lazos, R. Guía para estimar la incertidumbre de la medición. Centro nacional de metrología, CENAM. Disponible en: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/GUIAPARAESTIMARLAINCERTIDUMBRE\(CENAM\)\\_26566.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/GUIAPARAESTIMARLAINCERTIDUMBRE(CENAM)_26566.pdf), [consultado el 24 de Junio de 2015].

[21] Veyretou, F. Calculo de Incertidumbre. Disponible en: <https://fernandoveyretou.files.wordpress.com/2011/06/calculo-de-incertidumbre3.pdf>, [consultado el 22 de enero de 2016].

[22] Llamosa, L., Mesa, L., Contreras. E. Estimación de la incertidumbre en la calibración Scientia et Technica, 34 (XIII), 483-488, 2006.