

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA**

**UNAN-LEÓN**



**FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**“VALIDACIÓN DEL MÉTODO TURBIDIMÉTRICO PARA LA  
CUANTIFICACIÓN DE SULFATOS EN MUESTRAS DE AGUAS”**

**TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OPTAR**

**AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

**PRESENTADO POR EL Br. EDGARD EDUARDO MORALES AMAYA**

**TUTOR: MSc. FABIO JOSÉ PALLAVICCINI NARVÁEZ**

**LEÓN, NICARAGUA, AGOSTO DEL 2010**

## INDICE

I. RESUMEN .....	1
II. INTRODUCCIÓN .....	2
III. OBJETIVOS .....	3
III.1. Objetivo General.....	3
III.2. Objetivos Específicos .....	3
IV. MARCO TEÓRICO .....	4
IV. 1. Generalidades del Sulfato.....	4
IV.2 Importancia de los sulfatos en la ingeniería ambiental. ....	7
IV.3 Sulfatos presentes en las aguas.....	7
IV.4 Principales métodos recomendados para el análisis de sulfatos en aguas.....	8
IV.5 Fundamentos de la turbidimetría y nefelometría.....	11
IV 5. 1 selección de la longitud de onda.....	13
IV.6 Validación de métodos.....	13
IV.6.1 Validación .....	13
IV.6.2 Grado de validación.....	15
IV.6.3 Parámetros de validación.....	15
IV.6.3.1 Precisión.....	16
IV.6.4.Exactitud.....	16
IV.6.5.Límite de detección y límite de cuantificación. ....	17
IV.6.6.Selectividad .....	18
IV.6.7.Robustez del método .....	19
IV.7 Incertidumbre de medición.....	20
IV.8 Procedimiento general para la estimación de la Incertidumbre. ....	23
V. PARTE EXPERIMENTAL .....	24
V.1 Equipos y Materiales .....	25
V.2 Reactivos.....	25
V.3 Procedimientos .....	26
V.3.1 Preparación de soluciones.....	26
VI. ANALISIS DE RESULTADOS .....	30
VI.1 Verificación de la lectura del turbidímetro.....	30
VI.2 Linealidad.....	32
VI.3 Repetibilidad de la señal del turbidímetro.....	35
VI.4 Selectividad .....	38
VI.5 Exactitud del método.....	40
VI.6 Límite de detección y de cuantificación.....	40
VI.7 Evaluación de la incertidumbre:.....	42
VI.7.1 Identificación del modelo matemático y las fuentes de incertidumbre. ....	42
VI.7.2 Cuantificación de los componentes de la incertidumbre.....	43
VI.7.2.2 Cálculo de la incertidumbre de medición de las unidades nefelométricas de la muestra.....	43
VI.7.2.2 Cálculo de la incertidumbre debido al intercepto.....	44

VI.7.2. 3 Cálculo de la incertidumbre de la pendiente.....	44
VI.7.2.4 Cálculo de la incertidumbre de la pipeta de 10 ml. ....	44
VI.7.2.5 Cálculo de la incertidumbre de la dilución de la muestra (Volumen 2) .....	46
VI.7.3 Cálculo de la incertidumbre combinada. ....	47
V8. Aplicación a muestras de aguas. ....	51
VII. CONCLUSIONES.....	52
VIII RECOMENDACIONES.....	53
IX BIBLIOGRAFÍA .....	53
X ANEXOS. ....	54



## I. RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la validación del método turbidimétrico para la cuantificación de iones sulfatos en muestras de aguas.

Con el propósito de realizar la validación del método primeramente se llevó a cabo la verificación de la medición del turbidímetro HACH 2100 N utilizando un material de referencia tal como es el sulfato de formazina, se comparó la señal obtenida experimentalmente con los valores de referencias del estándar y se demostró que no existían variabilidad en los resultados. Una vez verificada la lectura del instrumento se evaluaron los parámetros de validación: En la linealidad del método en rango de concentraciones de 0 a 40 ppm de sulfatos se obtuvieron valores del coeficiente de determinación cercanos a la unidad  $r^2 = 0.997$ , en la precisión del método se obtuvieron valores de %RSD 3% y 2% para un estándar de 5 y 20 ppm, es decir se obtuvo muy buena precisión. La selectividad del método se evaluó verificando si existía efecto de matriz por medio de la comparación de las pendientes de la CCN y CAP demostrándose que los componentes de la matriz no interfieren en la señal. La exactitud del método se evaluó por medio del porcentaje de recuperación (%R), el cual fue de 102.1 es decir el método es exacto, luego se determinaron el límite de detección y límite de cuantificación obteniéndose valores de 0.65 ppm y 1.97 ppm respectivamente para la determinación de sulfatos en muestra de aguas por el método de turbidimetría.

Por último se estimó la incertidumbre asociada a la cuantificación de sulfatos en muestras de agua siguiendo los pasos que propone el Comité Conjunto de Guías en Metrología (JCGM: 2008) y finalmente se realizó la aplicación del método.

## II. INTRODUCCIÓN

El agua constituye una sustancia esencial para el desarrollo de la vida, es la sustancia más abundante en los seres vivos. En todos los continentes existen masas de agua dulce más o menos extensas que forman los lagos, lagunas, ríos, riachuelos y barrancos. Las aguas dulces constituyen un hábitat donde viven y se desarrollan cantidad y variedad de seres vivos, los cuales dependen del agua para su subsistencia.

El contenido de sulfatos es de gran importancia ya que desde su formación en el ciclo del azufre, puede llegar a formar compuestos químicos altamente tóxicos con el medio ambiente que los contiene. Los sulfatos se presentan en sistemas naturales tanto como en aguas claras como en aguas residuales llegando a causar la proliferación de gases y ácidos totalmente tóxicos para la salud humana. La importancia de los sulfatos, a nivel sanitario, es debida a que un alto contenido puede provocar trastornos intestinales en personas no acostumbradas a su ingesta. Sus sales cálcicas producen incrustaciones muy duras y difícilmente pueden ser eliminadas. Un alto contenido también puede ser un factor de corrosión en tuberías de cobre. El límite máximo recomendable para aguas de consumo humano es de 250 mg/L. [1]

Uno de los métodos recomendados para el análisis de agua potables y residuales en la determinación del contenido de sulfatos es por el método de turbidimetría, el cual es aplicable a las aguas con un contenido de sulfatos entre 1 ppm y 40 ppm [2]. Debido a que en el laboratorio de instrumental de química de la Facultad de Ciencias y Tecnología cuenta con un turbidímetro HCH 2100 N que se utiliza en la prácticas instrumentales pues es necesaria la calibración del mismo. Si bien se sabe que en Nicaragua no se encuentra muy desarrollada la metrología química, pues se realiza la verificación de la señal del equipo (turbidímetro) al igual que la que la realizan los demás laboratorios de Nicaragua utilizando el material de referencia disponible.

### **III. OBJETIVOS**

#### **III.1. Objetivo General**

- ◆ Validar el método turbidimétrico para la determinación de sulfatos en muestras de Aguas.

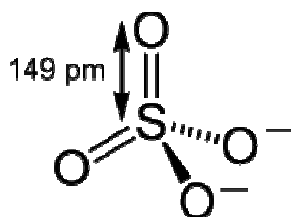
#### **III.2. Objetivos Específicos**

- ◆ Verificar la lectura del turbidímetro utilizando un material de referencia.
- ◆ Evaluar algunos parámetros de validación del método tales como: linealidad, precisión, exactitud, límite de detección, límite de de cuantificación y selectividad.
- ◆ Estimar la incertidumbre en la determinación de sulfatos en aguas por el método turbidimétrico.
- ◆ Aplicar el método y estimar la incertidumbre asociada a la cuantificación.

## IV. MARCO TEÓRICO

### IV. 1. Generalidades del Sulfato

Los **sulfatos** son las sales o los ésteres del ácido sulfúrico. Contienen como unidad común un átomo de azufre en el centro de un tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno.



Los sulfatos se pueden clasificar como sulfatos inorgánicos y orgánicos.

Los sulfatos inorgánicos son las sales del ácido sulfúrico. En la naturaleza se encuentran en forma de yeso, o aljez, (sulfato de calcio dihidratado  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), baritina (sulfato de bario) o sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Por oxidación se forma de los sulfuros de muchos elementos cuando estos entren en contacto con el oxígeno del aire. [3]

La mayor parte de los sulfatos se genera a partir de una base y del ácido sulfúrico o por reacción del ácido sulfúrico con el metal esto puede generar trasplantes en el átomo de oxígeno.

En la mayor parte de las aguas subterráneas existen sulfatos, comúnmente se encuentran como sulfatos alcalinos (de sodio y potasio), pero no es raro encontrarlos como sulfato de magnesio. Si esta sal se encuentra en cantidades muy elevadas le confiere al agua sabor desagradable.

Los sulfatos alcalinos y alcalino-térreos son muy estables. Los sulfatos alcalinos son sustancias iónicas con altos puntos de fusión y bastante solubles en agua. En la siguiente tabla se pueden observar algunos sulfatos inorgánicos más comunes y los sulfatos orgánicos. [4]



**Tabla No. 1. Sulfatos comunes y sus características**

<b>Sulfatos más comunes</b>	<b>características</b>
Sulfato de sodio	Su forma $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (sal de Glaubert) se utiliza en la fabricación de vidrio. Si se calienta a 32 °C, es decir, a temperatura ambiente un poco alta, se disuelve en las aguas de cristalización. El proceso absorbe una gran cantidad de calor debido a su elevado calor latente de fusión. Esto permite utilizarlo como una forma de almacenar el calor generado por el sol. El calor diurno se puede utilizar para disolver el sulfato que cuando recristaliza por la noche libera ese calor. La forma anhidra se utiliza como desecante.
sulfato de magnesio	Se utiliza como laxante. Previene la absorción de agua en el cuerpo. Al haber más agua de lo normal en los intestinos se produce esa acción laxante. En su forma deshidratada es un poderoso desecante
Sulfato cálcico	. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ conocido vulgarmente como yeso. Las famosas rosas del desierto son cristales de sulfato de calcio cristalizado. Por calentamiento a 150 °C pierde parte del agua de cristalización convirtiéndose en el hemihidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ , que es el constituyente del material de construcción (al recuperar las moléculas de agua se endurece en el fenómeno denominado fraguado). Una de las formas del yeso es el alabastro que es relativamente blando lo que lo convierte en un excelente material para hacer esculturas.

Sulfato de cobre	<p>El sulfato de cobre cristaliza en unos cristales de un color azul intenso. Se puede obtener haciendo reaccionar ácido sulfúrico con carbonato de cobre:</p> $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{ac}) + \text{CuCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4 (\text{ac}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ <p>Se utiliza ampliamente como fungicida. Se utilizaba antiguamente para prevenir la putrefacción de las semillas antes de que pudieran ser utilizadas. Previene la formación de verdina en las piscinas. La forma deshidratada (de color blanco) se utiliza como agente desecante.</p>
Los tiosulfatos	<p>El anión tiosulfato <math>\text{S}_2\text{O}_3^{-2}</math> recuerda al sulfato, excepto que un oxígeno se ha sustituido por un S (<i>tio</i> significa azufre). Los dos átomos de S están en <i>entornos</i> químicos diferentes, uno es central y el otro terminal. El más utilizado de todos los tiosulfatos es el <b>tiosulfato sódico</b>: <math>\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3</math></p>
Sulfatos orgánicos	<p>Los sulfatos orgánicos son ésteres del ácido sulfúrico con la fórmula genérica <math>\text{R-O-SO}_2\text{-O-R}'</math>. Se pueden formar directamente del alcohol correspondiente y del ácido sulfúrico o del trióxido de azufre o a partir del alcohol y el cloruro de sulfurilo (<math>\text{Cl}_2\text{SO}_2</math>) en presencia de una base. Se trata de sustancias probablemente cancerígenas. El sulfato orgánico más conocido es el sulfato de dimetilo <math>(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4</math> que se utiliza en algunas reacciones de metilación.</p>

## IV.2 Importancia de los sulfatos en la ingeniería ambiental.

- La presencia de sulfatos es ventajosa en la **industria cervecera**, ya que le confiere un sabor deseable al producto.
- En los sistemas de agua para uso doméstico, los sulfatos no producen un incremento en la corrosión de los accesorios metálicos, pero cuando las concentraciones son superiores a 200 ppm, se incrementa la cantidad de plomo disuelto proveniente de las tuberías de plomo.
- En el **concreto** influye de manera directa, ya que esta es susceptible a sufrir daños por efecto del ataque de los sulfatos de ahí la necesidad de usar cementos especiales resistentes a sulfatos.
- El contenido alto de sulfatos es importante porque las aguas con altas concentraciones tienden a formar incrustaciones en las **calderas** y los **intercambiadores de calor**.
- En **aguas residuales** la cantidad de sulfatos es un factor muy importante para la determinación de los problemas que pueden surgir por olor y corrosión de las alcantarillas.

## IV.3 Sulfatos presentes en las aguas.

Con las denominaciones de Agua potable de suministro público y Agua potable de uso domiciliario, se entiende la que es apta para la alimentación y uso doméstico: no deberá contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radioactivo que la hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente.

El agua potable de uso domiciliario es el agua proveniente de un suministro público, de un pozo o de otra fuente, ubicada en los reservorios o depósitos domiciliarios.

Al igual que los cloruros, el contenido en sulfatos de las aguas naturales es muy variable y puede ir desde muy pocos miligramos por litro hasta cientos de miligramos por litros.

Los sulfatos pueden tener su origen en que las aguas atraviesen terrenos ricos en yesos o a la contaminación con aguas residuales industriales.

Los sulfatos se encuentran en las aguas naturales en un amplio intervalo de concentraciones. Las aguas de minas y las descargas industriales contienen grandes cantidades de sulfatos provenientes de la oxidación de la pirita y del uso de ácido sulfúrico.

El contenido de sulfatos no suele presentar problema de potabilidad a las aguas de consumo pero, en ocasiones, contenidos superiores a 300 mg/l pueden ocasionar trastornos gastrointestinales en los niños. Se sabe que los sulfatos de sodio y magnesio pueden tener acción laxante, por lo que no es deseable un exceso de los mismos en las aguas de bebida.

Los estándares internacionales para agua potable tienen un límite de máximo de 250 ppm de sulfatos, ya valores superiores presentan una acción purgante [5]. Los límites de concentración arriba de los cuales se percibe un sabor amargo en el agua son: para el sulfato de magnesio de 400 a 600 ppm y para el sulfato de calcio de 250 a 400 ppm.

#### **IV.4 Principales métodos recomendados para el análisis de sulfatos en aguas.**

La determinación del contenido de sulfatos puede hacerse por diferentes métodos dependiendo de la cantidad de sulfatos este presente en la muestra. Puede realizarse el análisis por cromatografía de iones, por métodos gravimétricos, método turbidimétrico y el método automatizado de metilminol (métodos normalizados).

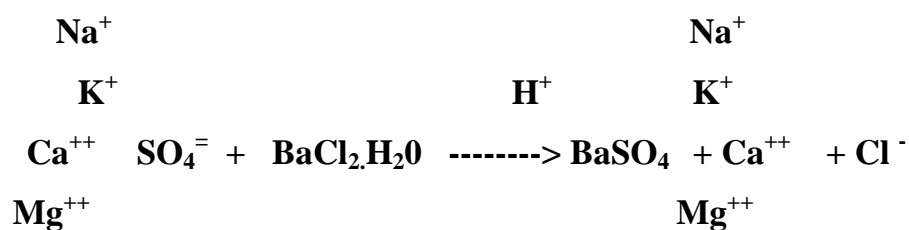
En el Método gravimétrico, el sulfato precipita en una solución de ácido clorhídrico como sulfato de Bario por adición de cloruro de bario, Donde la precipitación se realiza cerca de la temperatura de ebullición y tras un periodo de digestión, el filtrado se filtra se lava con agua hasta eliminar los cloruros, se somete a combustión seca y se pesa como sulfato de bario. Para este tipo de análisis hay que tomar en consideración las posibles interferencias que producen resultados elevados como son la materia en suspensión, Sílice, cloruro de bario precipitante, nitratos y sulfatos. También hay que tomar en consideración los interferentes que producen

resultados bajos como son los sulfatos de metales alcalinos. Este método es aplicable a concentraciones de sulfatos superiores a 0.1 ppm.

En el método automatizado del azul de metiltilmol se da la reacción del sulfato con cloruro de bario a pH bajos formándose el sulfato de bario. A pH altos el exceso de bario reacciona con azul de metilminol y produce un quelado de color azul. El azul de metanol sin complejar es de color gris. La cantidad de azul no complejado indica la concentración de sulfatos.

El Método nefelométrico, mediante turbidímetro nefelométrico, es menos preciso que el gravimétrico para concentraciones inferiores a 10 mg/l. Se recomienda, preferentemente, para la determinación de sulfatos en aguas con contenidos superiores a 60 mg/l y siempre que se disponga de turbidímetro. Este método no es recomendable para aguas con color, materias en suspensión o con elevado contenido en materias orgánicas.

El ión sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  precipita, en un medio de ácido acético, con el ión  $\text{Ba}^{2+}$  de modo que forma cristales de sulfato de bario  $\text{BaSO}_4$  de tamaño uniforme, los que deben mantenerse en suspensión homogénea durante un periodo de tiempo que resulte suficiente para medir la absorbancia que la misma produzca. El contenido de  $\text{SO}_4^{2-}$  de cada muestra se obtiene a partir de la curva de calibrado previamente obtenida.



#### *Formación del sulfato de Bario.*

En esta técnica interfieren fundamentalmente el color y la turbidez. Esta puede eliminarse por filtración o centrifugación. La interferencia del color puede evitarse utilizando la muestra coloreada como testigo, a la que o se le agrega reactivo de la disolución precipitante de bario,

o empleando como instrumento de medida un nefelómetro de doble posición de cubeta, con lo que elimina la influencia del color.

Otra interferencia es la materia suspendida en gran cantidad. Parte de la materia en suspensión puede ser eliminada por filtración. Interferirá también un exceso de sílice superior a 500 mg/l, y en las aguas con gran cantidad de materia orgánica puede no ser posible precipitar el BaSO<sub>4</sub> satisfactoriamente.

El Método volumétrico consiste en la determinación de los iones sulfatos por volumetría en presencia de sulfato de bario y en medio alcohólico. Este método es aplicable para la determinación de sulfatos en concentración inferior a 100 mg/l. El contenido de sulfatos se determina por valoración con sal sódica del EDTA, del cloruro de bario que no se utilizó en la precipitación de los sulfatos.

Este método es recomendable para los casos que no se disponga del equipo necesario para aplicar el método gravimétrico. [2]

En la siguiente tabla se puede resumir los métodos propuestos y el rango de aplicación.

*Tabla No. 2. Métodos para la determinación de sulfatos en aguas.*

<b>método</b>	<b>recomendaciones</b>
Método gravimétrico	Concentraciones de sulfatos superiores a 10 mg/L
método automatizado del azul de metiltimol	Para un gran número de muestras.
El Método nefelométrico	Concentraciones de sulfatos entre 1 a superiores a 40 mg/L

#### **IV.5 Fundamentos de la turbidimetría y nefelometría.**

La turbidimetría y la nefelometría son dos técnicas relacionadas en las que la fuente de radiación incidente sufre una dispersión elástica ejercida por una suspensión de partículas coloidales.

En la turbidimetría el detector se coloca en línea con la fuente radiación y se mide la disminución de la potencia transmitida de la radiación.

En la nefelometría, la radiación dispersada se mide en un ángulo de noventa grados en relación con la fuente de radiación. La similitud de las medidas de la turbidimetría con la absorbancia y de la nefelometría con la fluorescencia resulta evidente en los diseños de los aparatos. [6]



*Figura No 1. Turbidímetro HC2100N.*

La elección entre turbidimetría y nefelometría depende de dos factores:

- El más importante es la intensidad de la radiación transmitida o dispersada en relación con la intensidad de la radiación procedente de la fuente. Cuando la concentración de partículas dispersantes presentes en la solución es pequeña, la intensidad de la radiación transmitida ( $I_T$ ), será muy similar a la de la fuente de radiación ( $I_0$ ) lo cual nos llevaría a una notable incertidumbre. Por tanto, la mejor elección cuando la muestra contiene pocas partículas dispersantes es la nefelometría, por lo contrario la

turbidimetría es una técnica mejor para las muestras que contienen concentraciones elevada de partículas dispersantes.

- La segunda consideración a tener en cuenta para la elección entre la turbidimetría y nefelometría es el tamaño de las partículas. En el caso de la nefelometría. La intensidad de la radiación dispersada a  $90^0$  será mayor si las partículas son lo bastante pequeñas para que se produzca una dispersión Rayleigh (dispersión de la luz o cualquier otra radiación electromagnética por partículas mucho menores que la longitud de onda de los fotones dispersados). Si las partículas son mayores la intensidad de la dispersión a  $90^0$  disminuirá. [7]

El tamaño de las partículas dispersantes es menos importante en la turbidimetría, en la que la señal consiste en la disminución relativa de la radiación transmitida.

La determinación de la concentración mediante turbidimetría y nefelometría se pueden ver a través de las siguientes ecuaciones:

Turbidimetría	$\longrightarrow$	$A = -\log T = \frac{I_T}{I_o} k l C$
Nefelometría	$\longrightarrow$	$I_s = K_s I_o C$

*Donde:*

*A: absorbancia.*

*T: transmitancia.*

*I<sub>T</sub>: Intensidad de la transmitancia.*

*I<sub>o</sub>: Intensidad de la transmitancia inicial.*

*K: constante que depende de varios factores.*

*I<sub>s</sub>: Intensidad de la radiación dispersada.*

*C: concentración.*



## **IV 5. 1 Selección de la longitud de onda.**

La selección depende principalmente de la necesidad de reducir al mínimo las posibles interferencias. En el caso de la turbidimetría en que la radiación incidente se transmite a través de la muestra, hay que evitar la radiación absorbida por otros componentes de la muestra utilizando para ello un filtro o monocromador para una selección correcta de la longitud de onda. En el caso de la nefelometría no, la absorción de la radiación incidente no constituye un problema, a menos que la muestra induzca fluorescencia. Si la muestra no es fluorescente, no será necesario seleccionar una longitud de onda determinada y podrá usarse una fuente de luz blanca como radiación incidente. Cuando se usa un filtro o un selector monocromático, otros factores a tomar en cuenta son la dependencia de la intensidad de la dispersión, la sensibilidad de l transductor y la intensidad de la fuente de radiación en la longitud de onda. Por ejemplo muchos transductores convencionales de fotones son mas sensibles a la radiación de 400 nm que a los 600 nm.

## **IV.6 Validación de métodos.**

### **IV.6.1 Validación:**

La validación 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:

- Métodos no normalizados.
- Métodos desarrollados por el laboratorio.
- Métodos normalizados que han sido modificados.

Un Procedimiento normalizado se puede definir como un protocolo establecido por el laboratorio, optimizado, validado, revisado y aprobado por las personas autorizadas. Presenta una identificación única. Deben especificarse los parámetros que caracterizan el desempeño del método o verificación de que el método es apto para el ensayo requerido por el cliente. [8] Este debe ser implementado en el laboratorio por el personal autorizado, competente, con el instrumental calibrado y las condiciones ambientales óptimas.

Dependiendo del tipo de método utilizado se puede seleccionar los parámetros de validación evaluar, esto se presentan en la tabla siguiente:

**Tabla No. 3. Tipos de Métodos que se validan en los laboratorios.**

<b>Método utilizado</b>	<b>Parámetros a evaluar.</b>
Método normalizado.	Comprobación que el laboratorio domina el ensayo y lo utiliza correctamente.
Método normalizado modificado	Comprobación que la repetibilidad, reproducibilidad, PI, y exactitud del método original no dependen de la modificación introducida y que el laboratorio domina el ensayo y lo utiliza correctamente.
Métodos desarrollados y no normalizados.	Comprobación de que el método tiene la repetibilidad, reproducibilidad, PI, y la exactitud suficientes para el objetivo de la aplicación y que el laboratorio domina el ensayo y lo utiliza correctamente

Hay que tomar en consideración que es lo que debe validar y cumplir con las exigencias de la norma ISO 17025 la cual dice en uno de sus numerales que el laboratorio debe utilizar los métodos de ensayo o de calibración, incluidos los de muestreo, que satisfagan las necesidades del cliente y que sean apropiados para los ensayos o las calibraciones que realiza. Además se deben utilizar preferentemente los métodos publicados como normas internacionales, regionales o nacionales. El laboratorio debe asegurarse de que utiliza la última versión vigente de la norma, a menos que no sea apropiado o posible. Cuando sea necesario, la norma debe ser complementada con detalles adicionales para asegurar una aplicación coherente. [9]

### **IV.6.2 Grado de validación**

Un laboratorio debe establecer el grado de validación requerido de acuerdo con las necesidades del cliente, con las políticas de calidad, con la naturaleza de los cambios realizados a un método previamente validado, o con las metas de calidad que se haya trazado como parte de los procesos de mejoramiento continuo del sistema de calidad.

El laboratorio debe decidir qué parámetros de rendimiento del método debe caracterizar, teniendo en cuenta las limitaciones de tiempo y costos, además de los requerimientos del cliente, la experiencia con el método y si el método será de aplicación rutinaria o no. Por ejemplo, si un método se aplica solo en casos esporádicos, puede ser mejor subcontratar ese análisis antes que incurrir en los gastos que la validación representa.

La validación del método es un requisito importante en la práctica del análisis químico, de manera que el desempeño del método debe ser válido, y de igual manera, deberá estimarse la incertidumbre del resultado y analizar las muestras adecuadas.

### **IV.6.3 Parámetros de validación.**

- Precisión: en términos de repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad.
- Exactitud. Distinguiendo entre veracidad y bias.
- Límite de detección.
- Límite de cuantificación.
- Especificidad / selectividad.
- Linealidad y rango.
- Robustez.
- Incertidumbre.

### IV.6.3.1 Precisión.

Este parámetro de validación se puede evaluar de tres maneras las cuales son:

- **Repetibilidad:** Precisión esperada bajo las mejores condiciones a intervalos de cortos de tiempo (en un mismo día), un mismo laboratorio, mismo operador. mismo instrumento.
- **Precisión intermedia:** Grado de dispersión de resultados obtenidos en diferentes tiempos ( diferentes días ) de un ensayo o análisis , efectuado por el mismo operador y el mismo instrumento
- **Reproducibilidad:** Precisión esperada para la medición de un analito en una muestra, efectuada en diferentes laboratorios, a diferentes tiempos, por diferentes operadores y con diferentes instrumentos.

### IV.6.4.Exactitud.

La exactitud, que es la cercanía de un resultado al valor verdadero, se evalúa en la validación por comparación con los valores de referencia de un material caracterizado (material de referencia, MR), o con valores tomados de otro método caracterizado. Los valores de referencia deberían ser trazables a las normas internacionales; los materiales de referencia certificados (MRC) generalmente se aceptan como trazables. Es ideal que el MR sea de matriz natural lo más similar posible a las muestras de interés. En caso contrario los MR pueden ser: preparados por adiciones de MRC puro u otros de pureza y estabilidad adecuadas a muestras típicas, o muestras típicas bien caracterizadas, controladas para verificar su estabilidad y pasadas por un proceso interno de control de calidad.

Usualmente la aplicación de un método involucra un sesgo combinado: el sesgo del método que surge de errores sistemáticos inherentes a él (sin importar el laboratorio que aplica el método), y el sesgo del laboratorio que surge de errores sistemáticos característicos del laboratorio. El sesgo obtenido en una validación debe compararse con el sesgo reportado para el método y el obtenido por varios laboratorios que utilicen el mismo método.

#### IV.6.5.Límite de detección y límite de cuantificación.

El límite de detección se define como la concentración mínima de analito que produce una señal ( $Y_d$ ) significativamente distinta del promedio de señales del blanco. ( $Y_b$ )

El límite de cuantificación se define como la concentración mínima que se puede cuantificar, cuando la razón entre la señal y el ruido es mayor o igual a 10.

Utilidad:

1. Si se conoce de antemano la Concentración del analito, se seleccionar el método adecuado.
2. Comparar métodos.
3. Interpretar correctamente los resultados.

Los cálculos para el límite de detección y de cuantificación pueden efectuarse de tres maneras:

- A partir de la CCN. Se prepara una serie de estándares de concentraciones próximas al blanco y se valúan los parámetros de regresión.

$$L_d = \frac{3.29Sb_0}{b_1}$$

$$L_C = \frac{10Sb_0}{b_1}$$

- A partir de la CCN de la serie de patrones que se utiliza para la cuantificación del analito., se utiliza la desviación residual.

$$L_d = \frac{3.29S_{x/y}}{b_1}$$

$$L_C = \frac{10S_{x/y}}{b_1}$$

- A partir de lecturas del blanco y un estándar diluido.

Se realiza las lecturas al blanco y de un estándar diluido donde la señal es aproximadamente tres veces mayor que la del ruido.

$$Ld = \frac{3.29S_{yb}}{y_d - y_b} * C_E \quad y_A = y_d - y_b$$
$$LC = \frac{10S_{yb}}{y_d - y_b} * C_E$$

#### IV.6.6.Selectividad

La selectividad se establece cuando la señal producida en la etapa de medición puede ser atribuida únicamente al analito y no a la presencia de algo similar o la coincidencia. La selectividad y la especificidad evalúan la confiabilidad de las mediciones ante la presencia de interferencias; la segunda se considera por lo general como un 100% de selectividad. Las interferencias pueden disminuir o aumentar la señal atribuida al analito.

Estos parámetros no requieren mayor validación cuando se utilizan procedimientos normalizados para una matriz específica, puesto que el trabajo ya lo han adelantado quienes desarrollaron y validaron el método. En estos casos se deben tener muy en cuenta las especificaciones sobre posibles interferencias y la manera de suprimirlas, si existen. Sin embargo, el laboratorio debe considerar el estudio de las interferencias en la validación si las matrices de las muestras que analiza son muy variadas y si en alguna de ellas los interferentes se encuentran en niveles muy altos que pueden no ser suprimidos por los procesos recomendados. Este sería un caso de ampliación del alcance del método para nuevas matrices.

La selectividad de un método se estudia adicionando de manera deliberada a una muestra las interferencias que se crea tengan mayor probabilidad de estar presentes en las muestras. Si no

se conoce a ciencia cierta la existencia de interferencias, se puede valorar la selectividad del método por comparación con la aplicación de otro método. La selectividad también puede estar afectada por la existencia del analito en una muestra en más de una forma, como libre o enlazado, o en diferentes estados de oxidación.

#### **IV.6.7. Robustez del método**

Capacidad de reproducir resultados exactos en presencia de pequeños cambios o factores de las condiciones experimentales factibles de producirse durante la realización del procedimiento.

Es una medida de qué tan bien responde un método analítico ante una implementación no tan perfecta, ya que si ciertas etapas del método no se implementan con el suficiente cuidado, tendrán un efecto severo sobre la efectividad del método. Generalmente este parámetro aplica para métodos desarrollados por el laboratorio, en los cuales se realizan variaciones deliberadas en el método y se cuantifica el efecto en el rendimiento, antes de entrar en estudios de colaboración. Por lo tanto es una variable que no necesariamente debe ser objeto de la validación cuando se utilizan métodos normalizados.

La robustez puesta en práctica en tres niveles depende del cambio que se realicen en las prácticas experimentales, esto se pueden ver más claramente en la siguiente tabla:

**Tabla No. 4. Tipo de nivel dado el grado de robustez**

<b>Niveles de robustez</b>		
<b>NIVEL I</b>	<b>NIVEL II</b>	<b>NIVEL III</b>
Cambios menores en las condiciones operacionales del medio ambiente: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura.</li> <li>• pH.</li> <li>• Reactivos diferentes.</li> <li>• Tiempo de reacción.</li> <li>• Reproducibilidad de otro analista.</li> </ul>	Cambios más severos: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Uso de columnas cromatograficas de diferentes proveedores.</li> <li>• Sustitución de diferentes equipos.</li> <li>• Efectuar el experimento en otro laboratorio.</li> </ul>	Estudio colaborativo con al menos 8 laboratorios.

#### **IV.7 Incertidumbre de medición.**

La evaluación de la incertidumbre en las medidas representa un reto que no resulta nuevo en metrología, pero que hace poco no existían procedimientos estandarizados disponibles para llevarlo a cabo.

Los beneficios de dicha evolución pueden ser una mejora para la comprensión de la lectura, oportunidad de trabajar sobre los costos, generar información para hacer juicios de valores sobre las medidas, aumentar la aceptabilidad de los resultados, permitir evaluar la calidad de los resultados y por tanto capacitar al usuario a hacer evaluaciones objetivas de su fiabilidad.

En términos metrológicos un análisis químico puede considerarse como un tipo especial de medición en la que: como en cualquier proceso de medidas se obtiene un resultado que define el valor de una propiedad de una muestra (mensurando), que se obtiene siguiendo un



determinado procedimiento (caracterizado por una serie de etapas) y que implica el uso de un equipo de medida.

El resultado obtenido viene siempre acompañado de una cierta incertidumbre que viene a poner de manifiesto la existencia de factores incontrolables que hacen que no se repita el valor obtenido de una medida a otra.

La incertidumbre en análisis cuantitativo se define como: un parámetro asociado con el resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando. (Propiedad a ser medida).

La incertidumbre del resultado de una medición generalmente se forma de varias componentes que son agrupadas en dos categorías que dependen de la forma en que se evalúan: tipo A y tipo B.

- **Incertidumbre tipo A:** Método de evaluación de la incertidumbre mediante análisis estadístico de observaciones (generalmente utilizando la desviación estándar) obtenida en el curso de la medición.
- **Incertidumbre tipo B:** Método de evaluación de la incertidumbre por medios distintos al análisis estadístico de observaciones u obtenidas a partir de valores “históricos” o proporcionados por el fabricante. [10]

A partir de las incertidumbres antes mencionadas se encuentra la incertidumbre Estándar, la cual se expresa como desviación estándar.

Luego se calcula la incertidumbre Estándar Combinada, la cual es obtenida por combinaciones de incertidumbres estándares de otras variables, a través de la propagación de la incertidumbre. En esta misma ley de propagación del error hay que tomar en consideración si las variables están correlacionadas o no.

Cuando las variables no están correlacionadas se utiliza la siguiente la siguiente formula:

$$u_y^2 = \sum_1^n c_i^2 u_{x_i}^2$$

Donde  $c_i$  es el coeficiente de sensibilidad de cada variable es decir, la derivada parcial con respecto al mensurando.

Cuando se sabe que las variables están correlacionadas en cierto grado, es decir si depende una de la otra de alguna manera tiene que considerarse la covarianza asociada a las dos variables, por tanto tiene que considerarse como una contribución adicional a la incertidumbre. La ecuación pasa a ser la siguiente:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=i+1}^N c_i c_k u(x_i, x_k)$$

- **Incertidumbre Expandida**

Cantidad que define un intervalo alrededor de una medición dentro del cual puede esperarse que se encuentre una fracción grande de la distribución de valores que razonablemente pudieran ser atribuidos al mensurando.

$$U_{EXP} = K * U_C$$

El factor de cobertura es un factor numérico usado como multiplicador de la incertidumbre normal combinada con el propósito de obtener una incertidumbre expandida.

- **Incertidumbre estándar relativa.**

Se denota por %DES o por %CV (porcentaje del coeficiente de variación) y se obtiene dividiendo la media de la incertidumbre combinada con respecto a la media poblacional de los factores multiplicado por 100.

$$\%CV = \frac{U_c}{X}$$

#### IV.8 Procedimiento general para la estimación de la Incertidumbre.

El procedimiento general para estimar la incertidumbre se presenta en la siguiente figura de acuerdo a las directrices existentes para la estimación de la incertidumbre

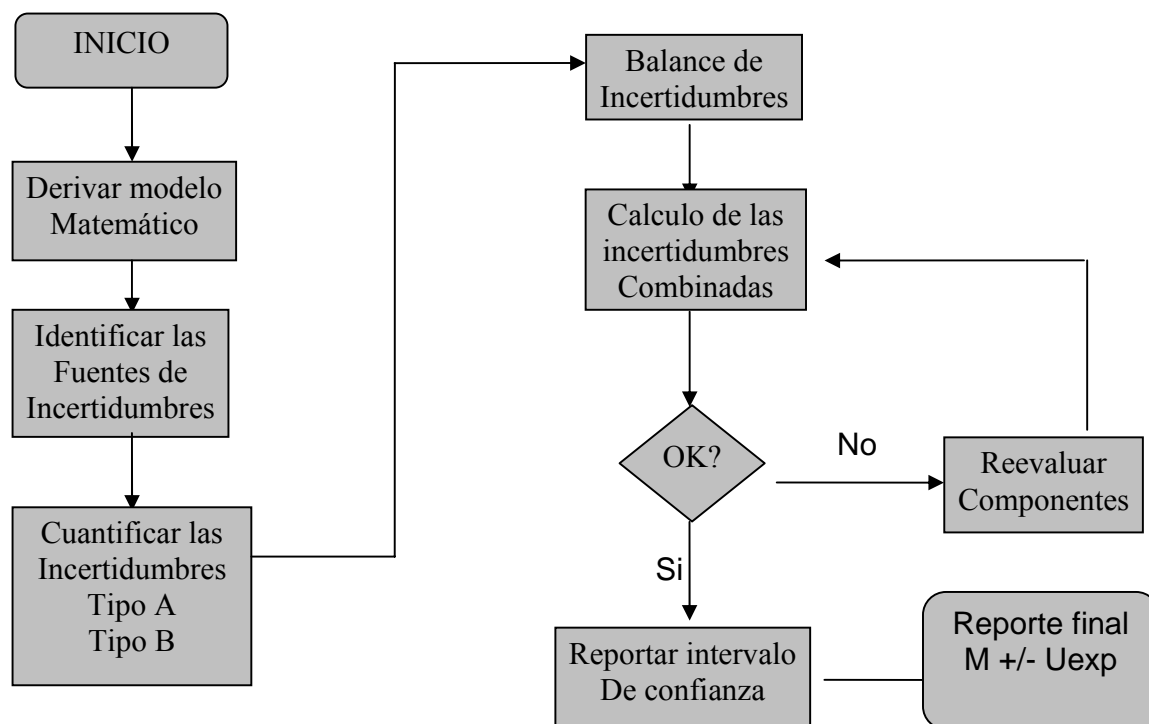


Figura 2. Diagrama de flujo representando el procedimiento para la estimación de la incertidumbre.

En primer lugar se deriva el modelo matemático, se identifican las fuentes de incertidumbres a través del diagrama causa / efecto (Ishikawa), se cuantifican las incertidumbres (las de tipo A o las de tipo B), se hace un balance de las incertidumbres. Se combinan las incertidumbres a través de la ley de la propagación del error, se revisa si no hay incongruencia para reevaluar los componentes de la incertidumbre, se calcula el intervalo de confianza especificando el factor de cobertura y finalmente se reportan los resultados con el número de cifras significativas correcto. [11]

## V. PARTE EXPERIMENTAL

### V.1 Equipos y Materiales

*Tabla No. 5. Equipos utilizados.*

Equipo	Marca	Modelo
Balanza Electronica Analítica (120 g)	SARTORIUS	AC 2105
TURBIDIMETRO	HACH	2100N
Agitador magnético	TACUSSEL	AGIMAX

Pipeta de 10 ml

Matraz de 50 ml.

Celdas para turbidimetro 2.5 cm.

Espátulas.

Pizetas.

Matraz de 1000ml.

### V.2 Reactivos

Sulfato de hidracina

Hexametilentetramino

Sulfato de sodio anhidro (MERK)

Cloruro de magnesio hexahidratado. (MERK)

Acetato de sodio hexahidratado. (MERK)

Nitrato de potasio (MERK)

Ácido acético glacial (FISHER).

Cloruro de Bario.

Agua desmineralizada.

## **V.3 Procedimientos**

### **V.3.1 Preparación de soluciones**

#### **V.3.1.1 Solución de formazina de 4000 NTU**

Se toma 1 gramo de sulfato de hidracina ( $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ ) y se disuelve a en 100 mililitros de agua desmineralizada.

Se toman 10 gramos de hexametilentetramino y se disuelve en 100 mililitros de agua desmineralizada. Luego de preparar las soluciones antes mencionadas se procede a mezclar equitativamente y se deja reposar por 24 horas para que se produzca la turbidez la cual tendrá una turbidez de aproximadamente 4000 NTU la cual es estable para aproximadamente 1 año.

#### **V.3.1.2 Sulfato de sodio anhidro de 100 ppm**

Se toman 0.1479 gramos de sulfato de sodio anhidro y se afora a 1000 mililitros  $1ml=10\mu g$  de  $SO_4^{2-}$  la cual tendrá una concentración de 100 ppm de  $SO_4^{2-}$ .

#### **V.3.1.3 Solución Buffer**

Se disuelven 30g de cloruro de magnesio  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; 5 g de acetato de sodio  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ; 1g de nitrato de potasio  $KNO_3$ , y 20ml de ácido acético  $CH_3COOH$  en 500 ml de agua destilada y se completa a 1000 ml.

#### **V.3.1.4 Calibrado interna**

A partir de la solución de formazina de 4000 NTU se preparan diluciones de 0, 20, 200, 1000 y 4000 NTU. [12]

#### **V.3.1.5 Tratamiento de la muestra**

Se miden 10 ml de muestra y se lleva a dilución a 50 ml con agua desmineralizada luego se transfieren a un erlenmeyer de 125 ml y se añade 10 ml de solución buffer mezclándose bien con un agitador, mientras se agita se añade una pequeña cantidad de cristales de cloruro de Bario y se agita durante 60 segundos ( $\pm 2S$ ). luego se vierte la solución en la cubeta del turbidímetro y se realiza la medición en 5 minutos ( $\pm 0.5$  minutos).

### **V.3.2 Estudio de los parámetros de validación**

#### **V.3.2.1 Estudio de la linealidad de la curva de calibración normal**

Se tomaron 9 matraces volumétricos de 50 mL, limpios y secos, posteriormente se les agregaron a cada alícuotas del estándar de sulfato de 100 ppm y luego se trató de la misma manera de la muestra, para obtener una concentración final de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 ppm de sulfato, luego se realiza la lectura en el turbidímetro también de la misma manera de la muestra. Este procedimiento se realizó durante 5 días consecutivos.

#### **V.3.2.2 Repetibilidad del método turbidimétrico**

Se prepararon dos soluciones estándar de 5 y 20 ppm de sulfato a partir de la solución madre de 100ppm de sulfatos y se les realizó 5 replicas durante tres días consecutivos.

#### **V.3.2.3 Exactitud del método**

Se tomaron 5 matraces volumétricos de 50 mL, limpios y secos, a cada uno se le agregaron 10 ml de muestra, luego se les agregaron a cada alícuotas del estándar de sulfato de 100 ppm y luego se trató de la misma manera de la muestra, para obtener una concentración final de 0, 5, 10, 15 y 20, ppm de sulfato, luego se realiza la lectura en el turbidímetro también de la misma manera de la muestra.

#### **V.3.2.4 Límite de detección y de cuantificación**

Se tomaron 9 matraces volumétricos de 50 mL, limpios y secos, posteriormente se les agregaron a cada uno alícuotas del estándar de sulfato de 100 ppm y luego se trató de la

misma manera de la muestra, para obtener una concentración final de 0, 3, 5, 7, 9, y 11 ppm de sulfato, luego se realiza la lectura en el turbidímetro también de la misma manera de la muestra.

#### **V.3.2.5 Aplicación del método y estimar la incertidumbre asociada a la cuantificación**

Se realizó la medición de una muestra y se cuantificó a partir de los parámetros de la curva de calibración normal. La evaluación se realizó siguiendo el procedimiento que propone la JCGM: 2008 a como se detalla a continuación:

- Deducir el modelo matemático.
- Identificar las posibles fuentes de incertidumbre de cada variable.
- Evaluar cada uno de las incertidumbres estándares.
- Calcular la incertidumbre combinada y expandida.
- Evaluar la contribución de cada una de las variables.



El flujograma de la preparación de la muestra y sus fuentes de incertidumbre es el siguiente:

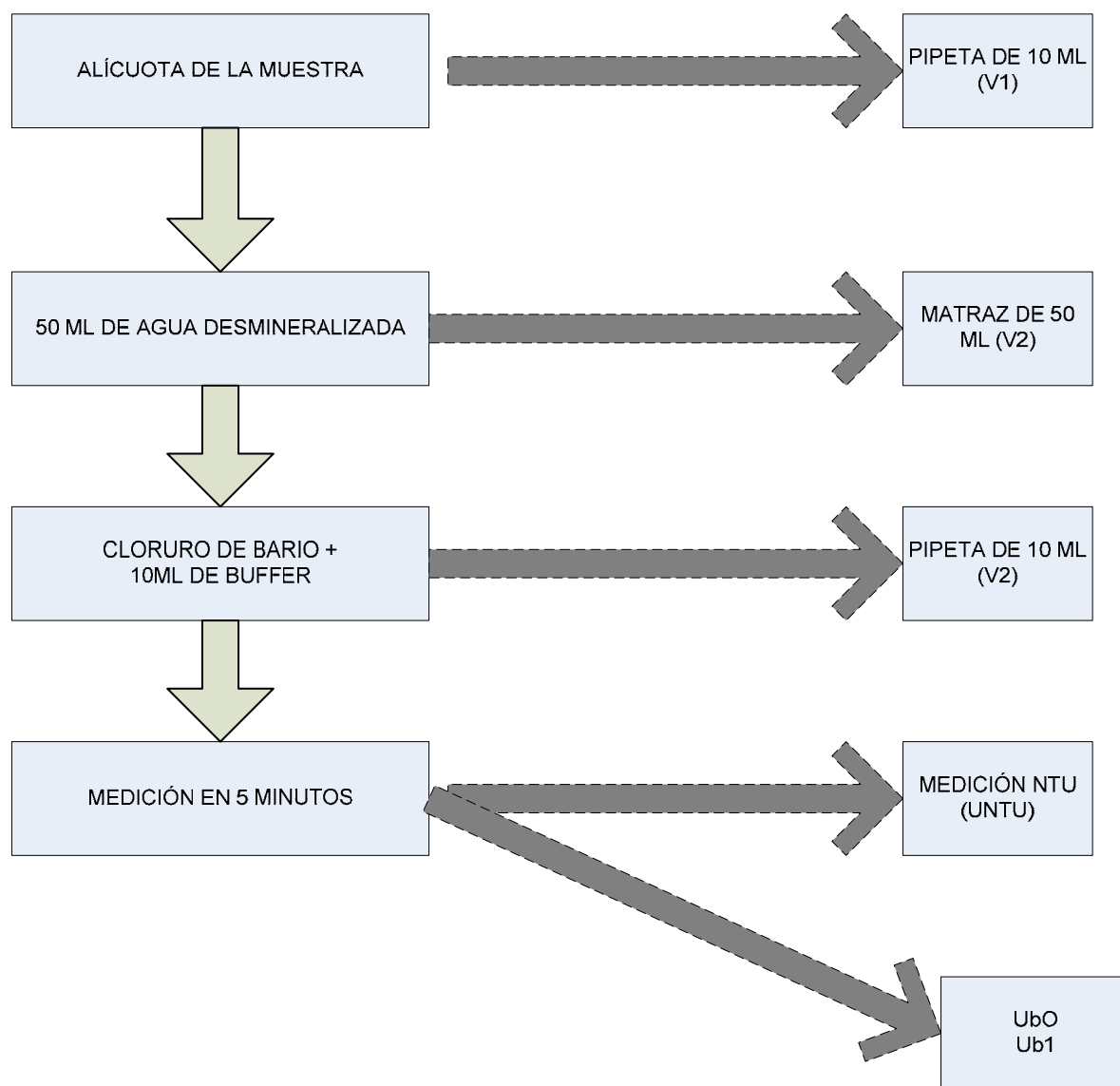


Figura 3. Diagrama de flujo representando el procedimiento para la estimación de la incertidumbre.

## V.I ANALISIS DE RESULTADOS

### VI.1 Verificación de la lectura del turbidímetro.

Para verificar la veracidad de la señal del turbidímetro es necesario utilizar un estándar primario de formazina en el cual ya se conocen los valores de referencias correspondientes a cada solución, para ello se prepararon soluciones de formazina que reportaran lecturas de 0, 20, 200, 1000 y 4000 unidades nefelométricas de turbidez. Si bien en el turbidímetro se realiza la calibración automáticamente al realizar la lectura de cada solución. Se verificó la validez de los resultados anotando los valores en NTU de cada solución y se comparó con los valores de referencias. Las soluciones fueron preparadas y leídas durante cinco días consecutivos. Los valores de referencias y los valores experimentales se presentan en la siguiente tabla:

*Tabla No. 6. Señales en NTU de los estándares de formalina.*

Valor de referencia (NTU)	Valores experimentales para cada día (NTU)				
	día-1	día-2	día-3	día-4	día-5
0	0.162	0.128	0.116	0.135	0.135
20	20.1	20.4	20.3	20.2	20.4
200	204	203	193	201	201
1000	999	1002	1007	998	1006
4000	4002	3992	4001	3996	3999

Una forma de verificar la exactitud de la lectura es por medio de la *t* de student, tanto para el intercepto como para la pendiente, ya que el valor del intercepto debe dar cero y el valor de la pendiente debe dar 1 cuando los resultados son exactos.

Para realizar esta comparación se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$t_{cb0} = \frac{(b_0 - 0)}{S_{b0}} \quad Y \quad t_{cb1} = \frac{(b_1 - 1)}{S_{b1}}$$

Los resultados de los parámetros de regresión de la curva de calibración y los valores calculados de t de student se presentan en la tabla 7:

**Tabla No. 7. Valores de los parámetros de regresión en la verificación de la señal.**

Parámetros/ días.	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
b <sub>0</sub>	0.8445	1.9205	-0.4489	0.2312	1.7226
b <sub>1</sub>	1.0002	0.9977	1.0007	0.9989	0.9996
S <sub>b0</sub>	1.2141	1.1687	3.0192	0.4739	1.6507
S <sub>b1</sub>	0.0007	0.0006	0.0016	0.0003	0.0009
t <sub>cb0</sub>	0.6956	1.6433	-0.1487	0.4880	1.0436
t <sub>cb1</sub>	0.3028	3.6539	0.4288	4.3443	0.4453

Como se puede observar tanto para el t calculado del intercepto como de la pendiente estos valores son menores que el valor de tabla a un nivel de confianza del noventa y cinco por ciento (3.18) por lo que se puede afirmar que los valores del intercepto son iguales a cero y los valores de las pendientes son iguales a 1 por lo que podemos concluir que el turbidímetro presenta lecturas exactas al compararlas con las de referencia.

Esto lo podemos confirmar por medio de los gráficos de los límites de confianza tanto del intercepto como de la pendiente presentes en el gráfico No. 1

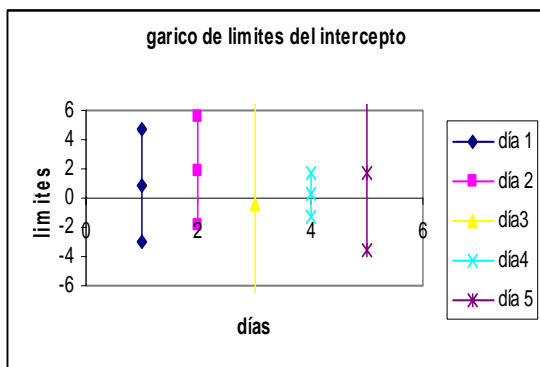
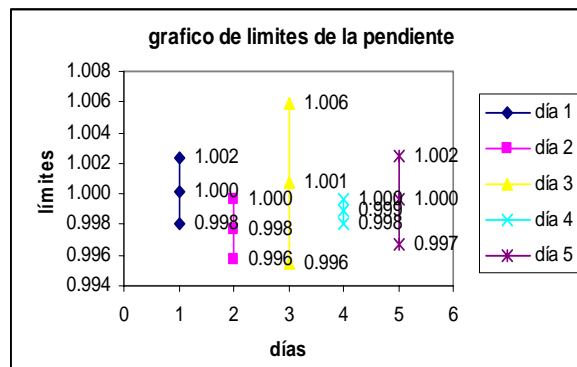


Gráfico No. 1.a) límites del intercepto



b) límites de la pendiente.

Como se puede observar el intercepto de la curva de cada día pasa por el cero, de la misma manera la pendiente de cada curva pasa por 1 para todos los días por lo que confirmamos la exactitud de la medición del turbidímetro.

## VI.2 Linealidad.

Para evaluar la linealidad del método se prepararon una serie de soluciones estándar de sulfatos en un rango de concentraciones de 0 a 40 ppm, estas soluciones fueron preparadas durante cinco días consecutivos y realizados sus lecturas en un turbidímetro.

Los resultados de las lecturas de estas soluciones se presentan en la siguiente tabla:

**Tabla No. 8. Resultados de la lectura de los estándares de la ccn.**

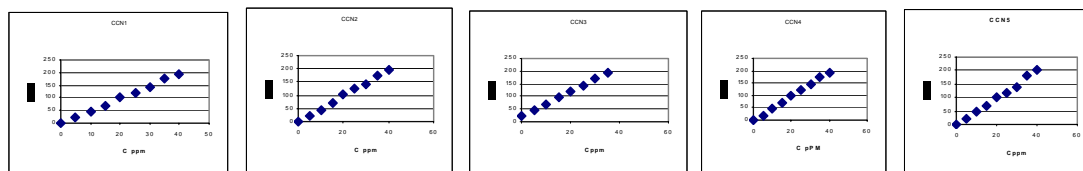
	DIA-1	DIA-2	DIA-3	DIA-4	DIA-5	
CONC/ppm	NTU	NTU	NTU	NTU	NTU	NTUPROM
0	0	0	0	0	0	0
5	20.098	22.128	20.632	19.956	21.786	20.92
10	45.698	45.928	47.132	47.156	45.586	46.3
15	70.198	70.328	66.032	69.356	70.586	69.3
20	100.798	100.728	97.032	99.256	98.986	99.36
25	118.798	123.728	119.632	120.756	118.686	120.32
30	141.798	142.728	139.632	142.756	140.686	141.52
35	173.798	173.728	170.632	172.756	178.686	173.92
40	193.798	195.728	192.632	194.756	199.686	195.32

Con el fin de verificar si existe una relación lineal entre las concentraciones de los estándares preparadas, esta se evalúa a través de los resultados obtenidos de los parámetros de regresión (tabla No 9), las grafica de las curvas de calibración y el comportamiento de los residuales. [12]

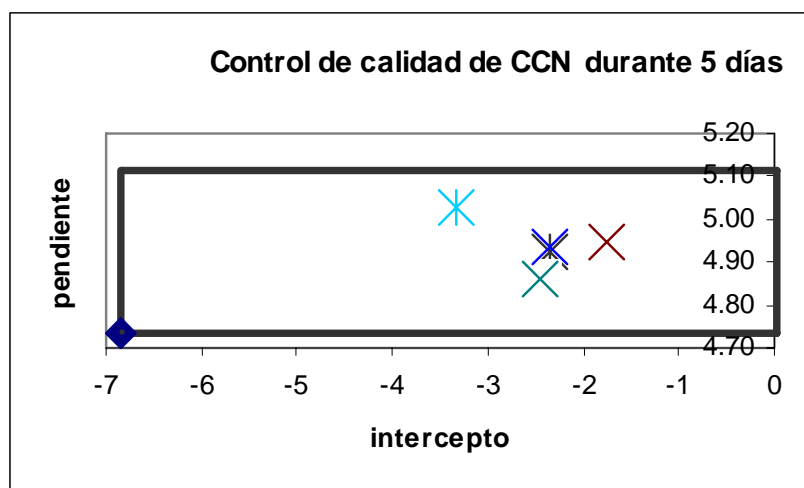
**Tabla No. 9. Resultados de los parámetros de la ccn.**

Parámetros de regresión	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	promedio
Coefficiente de regresión (r2)	0.9982	0.9987	0.9984	0.9989	0.9969	0.9985
Intercepto (b0)	-2.3635	-1.7559	-2.4579	-2.3629	-3.3287	-2.4538
Pendiente (b1)	4.9236	4.9490	4.8638	4.9334	5.0258	4.9391
Desvío intercepto (sb0)	1.9001	1.6153	1.7483	1.4592	2.5282	1.5065
Desvío pendiente (sb1)	0.0798	0.0679	0.0734	0.0613	0.1062	0.0633
Desviación residual (Sx/y)	3.0914	2.6281	2.8444	2.3741	4.1134	2.7585

Como se puede observar en los coeficientes de regresión todos presentan un valor próximo a la unidad por lo que podemos afirmar que existe una relación lineal entre las concentraciones de los estándares de sulfatos y las respuestas en unidades nefelométricas de turbidez (NTU). También se observa en los gráficos de las curvas de calibración normal (grafico No 2) como se encuentra prácticamente los puntos experimentales sobre la recta de mejor ajuste al mismo tiempo en se observa en la misma curva que los residuales encuentran distribuidos aleatorios y con residuales prácticamente de valores bajos, todo esto nos ayuda a confirmar la excelente relación lineal entre las dos variable mencionadas.

**Grafico No.2. Curvas de calibración normal.**

Para el control de calidad de las curvas de calibración se toma como referencia la curva de calibración del primer día y se grafican los límites de confianza superior e inferior del intercepto en función de los límites inferior y superior de la pendiente con el cual se elabora un grafico de control (cuadro), luego se grafican los parámetros de cada curva (pendiente e intercepto) y estos deben caer dentro del cuadro para verificar la repetibilidad de las curvas de calibración. Al tomar como referencia la curva de calibración normal del primer día y graficar los restante parámetros de la curva se observa que todos los puntos caen dentro del grafico de control por lo cual podemos afirmar que existe una buena repetibilidad de las curvas de calibraciones preparadas cuando se realizan en días diferentes.



*Grafico No.3. Control de calidad de las curvas de calibración.*

Los valores de cada punto dentro de la carta de control corresponde a: ccn 1(-2.36, 4.92), ccn 2(-1.76, 4.95), ccn 3(-2.46, 4.86), ccn 4(-2.36, 4.93) y ccn 5(-3.33, 5.03).

### **VI.3 Repetibilidad de la señal del turbidímetro.**

Para evaluar la repetibilidad de la respuesta del turbidímetro se realizaron las lecturas de dos estándares de concentración diferente de sulfato, una de 5 ppm y la otra de 20 ppm, para las cuales se prepararon las soluciones durante tres días consecutivos y se les realizó las lecturas

en el equipo. Las respuestas en unidades nefelométricas de turbidez se presentan en la siguiente tabla:

**Tabla No. 10. Repetibilidad de la lectura de los estándares de sulfato de 5 y 20 ppm.**

Estándar de 5 ppm					Estándar de 20 ppm		
	de sulfato				de sulfato		
replicas/ días	día 1	día 2	día 3		día 1	día 2	día 3
1	19.9	19.8	19.8		99.1	101.8	101
2	20.9	20.1	19.2		99.6	102.7	101.9
3	20.7	19.4	20.4		101.5	100.9	102.9
4	19	19.4	21.2		98.8	101.4	101.1
5	20.2	19.5	19.7		101.2	98.8	102.8
<i>promedio</i>	<i>20.1</i>	<i>19.6</i>	<i>20.1</i>		<i>99.8</i>	<i>101.7</i>	<i>101.7</i>
desviación	0.750	0.305	0.767		1.234	1.455	0.902

Para comprobar la repetibilidad de los resultados utilizamos como herramienta el análisis de varianza de un factor (variación día) apoyándonos en la hoja de calculo de Excel.

Los resultados del Análisis de varianza para los datos del estándar de 5 ppm de sulfatos nos da un valor de Fisher calculado de 0.87 que comparado con el valor de tablas a un nivel de confianza del 95 % el cual es de 4.75 nos indica que las varianzas debido a la variación dentro de los días (dentro de una misma columna) y la varianza residual (debido a la variación entre los días) son iguales; esto nos infiere que los resultados de los promedios obtenidos del turbidímetro durante los tres días, no difieren significativamente; motivo por el cual podemos afirmar que los promedios son iguales. Además con los resultados obtenidos de la varianza debido a la repetibilidad (0.60) nos proporciona un porcentaje de desviación estándar relativa de un 3.01 %, el cual es un valor bajo aceptable para este tipo de instrumento utilizado.

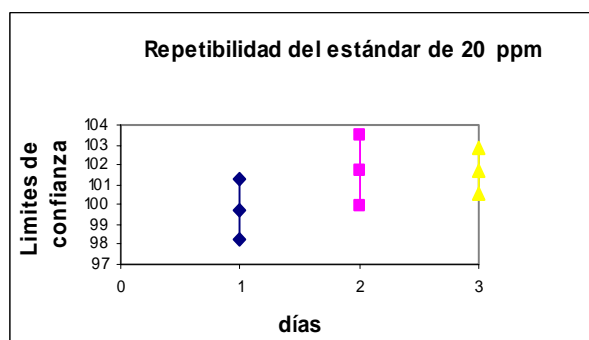
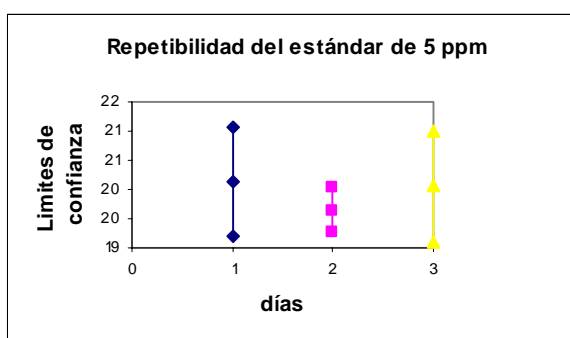


Por otra parte para los resultados del Análisis de varianza para los datos del estándar de 20 ppm de sulfatos nos da un valor de Fisher calculado de 3.06 que comparado con el valor de tablas a un nivel de confianza del 95 % el cual es de 4.75 nos indica las varianzas son iguales; esto nos infiere que los resultados de los promedios obtenidos del turbidímetro durante los tres días, no difieren significativamente motivo por el cual podemos afirmar los promedios son iguales. Además con los resultados obtenidos de la varianza debido a la repetibilidad (2.13) nos proporciona un porcentaje de desviación estándar relativa de un 2.11 %, el cual es un valor bajo aceptable para este tipo de instrumento utilizado.

Otra manera de evaluar la repetibilidad es graficando los límites de confianza de los resultados de cada día y para cada estándar. Los resultados de los límites de confianza se presentan en la tabla No.10 y los gráficos de los mismos se observan en gráficos No. 4

**Tabla No. 10 Límites de la lectura de los estándares de sulfato de 5 y 20 ppm.**

Estándar de 5 ppm de sulfato				Estándar de 20 ppm sulfato		
límites	día 1	día 2	día 3	día 1	día 2	día 3
LI	19.21	19.26	19.11	98.22	99.89	100.60
LC	20.14	19.64	20.06	99.75	101.70	101.73
LS	21.07	20.02	21.01	101.28	103.51	102.85



**Gráfico No.4. Límites de la lectura de los estándares**

Como se puede observar en los gráficos control que las respuestas para el estándar de sulfato de 5 ppm los límites de los tres días presentan puntos en comunes por lo que nos confirma que los promedios de las lecturas para los diferentes días son iguales, lo mismo podemos afirmar para las graficas de control del estándar de 20 ppm ya que también presentan puntos en comunes.

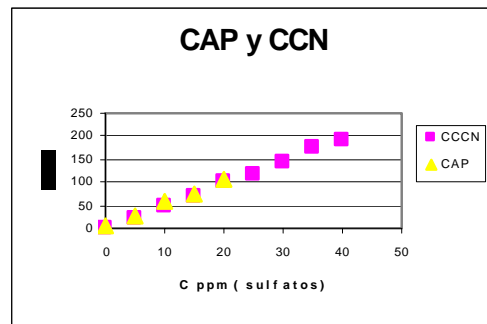
#### VI. 4 Selectividad

Para evaluar la selectividad lo que se pretende es verificar si existen otras sustancias pertenecientes a la matriz que puedan interferir en la lectura del turbidímetro ya sea intensificando la señal o disminuyéndola, que es lo que se conoce como efecto de matriz, para verificar si existe o no efecto de matriz se prepara una serie de adiciones estándar a una muestra y se realiza la comparación de la pendiente de la misma con la pendiente de una curva de calibración normal. Los valores de las respuestas con sus parámetros de regresión para cada curva se presentan en la siguiente tabla:

**Tabla No. 11. Respuesta de la CCN y la CAP. Con sus parámetros de regresión-**

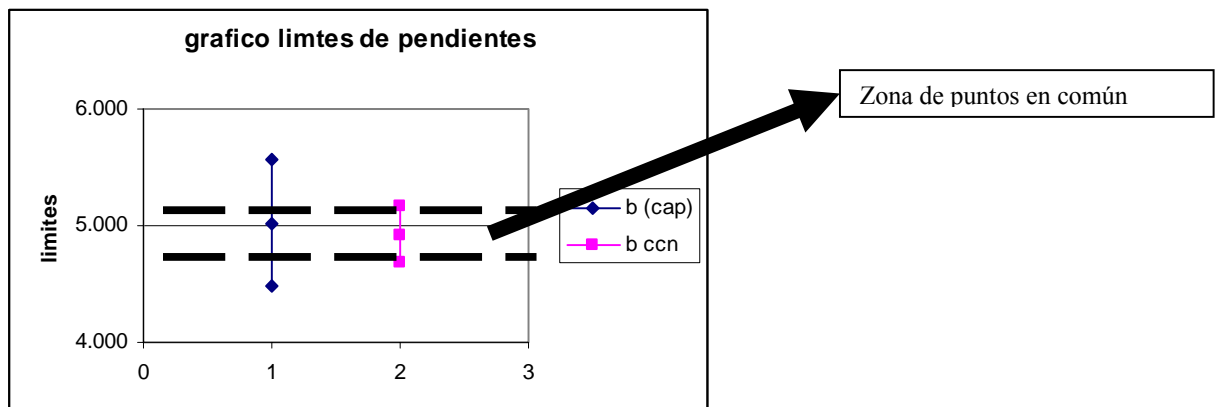
Curva de adición patrón		Curva de calibración normal	
CONC/ppm		CONC/ppm	
sulfatos	NTU	sulfatos	NTU
0	5.55	0	0
5	27.70	5	20.10
10	56.50	10	45.70
15	77.00	15	70.20
20	106.5	20	100.8
bCAP	5.02	25	118.8
SbCAP	0.17	30	141.8
		35	173.8
		40	193.8
		bCCN	4.92
		SbCCN	0.08

Al graficar las dos curvas en mismo grafico (gráfico No 5) podemos observar que las rectas prácticamente son paralelas por lo que podemos afirmar que las pendientes de la curva de adición patrón con la pendiente de la curva de calibración normal son iguales, es decir no existe efecto de matriz.



*Gráfico No.5. Curva de calibración normal y curva de adición patrón.*

Otra manera de verificar si existe efecto de matriz es por medio del gráfico de las pendientes con sus límites, es decir se grafica el limite inferior y superior de la pendiente de las curva de calibración normal y la de la curva de adición patrón a como se muestra en el gráfico No.6



*Gráfico No.6. Límites de la pendiente de la CCN y la pendiente de la CAP.*

Como se puede observar en la zona de las líneas discontinuas estas pendientes presentan puntos en común lo que nos confirma que las pendientes de la curva de calibración normal y

la pendiente de la curva de adición patrón son iguales por lo cual podemos concluir que no existe efecto de matriz por lo tanto el método es selectivo.

### VI.5 Exactitud del método

Para llevar a cabo el estudio de la exactitud del método se utilizó la pendiente de la curva de adición patrón (adición de concentración conocida a la muestra) y la pendiente de la curva de calibración normal, la cual se realiza el cálculo mediante la siguiente ecuación:

$$\%RC = \frac{b_{1CAP}}{b_{1CCN}} * 100 \quad \text{con su incertidumbre} \quad U\%RC = \sqrt{ub_{1CAP}^2 + ub_{1CCN}^2}$$

Los valores de las pendientes y sus desviación estándar fueron tomadas de los parámetros de la curva de adición y curva de calibración normal obteniéndose un porcentaje de recuperación de 102.1 +/- 1.7, próximo a 100, lo cual nos confirma que el método presenta muy buena exactitud.

### VI.6 Límite de detección y de cuantificación.

Existen varias formas para determinar el límite de detección cuando se utilizan técnicas instrumentales, en este estudio el límite de detección se evaluó por medio de los parámetros de regresión de una curva de calibración de estándares de sulfatos de concentraciones diluidas, esto nos permite trabajar con concentraciones cercanas a los niveles de ruido. El rango de la curva de calibración fue de 3 a 11 ppm de sulfatos, los datos de las lecturas de cada estándar se presentan en la tabla No 11.

**Tabla No. 11. Respuesta de la CCN de estándares de sulfatos diluidos.**

C ppm	
Sulfatos	NTU
0	0
3	9.5
5	17.7
7	27.1
9	34.2
11	41.2

Para el cálculo del límite de detección y el límite de cuantificación se usaron las siguientes ecuaciones:

$$LD = \frac{3.29 \times Sb_0}{b_1}$$

$$LC = \frac{10 \times Sb_0}{b_1}$$

Donde:

$S_{b0}$  (0.757) es la desviación estándar del intercepto de la curva de calibración normal

$b_1$  (3.85) es la pendiente de la curva de calibración normal.

Los resultados obtenidos para el límite de detección y de cuantificación fueron de 0.65 y 1.97 ppm respectivamente la cual nos muestra que son valores relativamente pequeños.

## VI.7 Evaluación de la incertidumbre:

Para evaluar la incertidumbre de una medición turbidimétrica para el contenido de sulfatos en muestras de agua se realizó la medición de una muestra de aguas y se calculó su concentración a partir de los parámetros de la curva de calibración normal.

### VI.7.1 Identificación del modelo matemático y las fuentes de incertidumbre.

Para el cálculo de un ejemplo de la evaluación de la incertidumbre en una muestra primeramente se encontró el modelo matemático que se utiliza para calcular la concentración. El modelo matemático es el siguiente:

$$C_{SO_4^{2-}} = \left( \frac{NTU_m - b_0}{b_1} \right) * \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

*Donde:*

*NTU<sub>m</sub>: La lectura en unidades nefelométricas de turbidez de la muestra.*

*b<sub>0</sub>: Intercepto de la curva de calibración normal.*

*b<sub>1</sub>: Pendiente de la curva de calibración normal.*

*V<sub>1</sub>: volumen de alícuota de la muestra 10 ml.*

*V<sub>2</sub>: volumen de dilución de la muestra de 60 ml.*

A partir del modelo matemático se identificaron las fuentes de incertidumbre para cada componente a través del diagrama causa/ efecto. Cada uno de estos componentes principales tiene otras fuentes de incertidumbre los cuales se detallan en el diagrama que se presenta en la figura

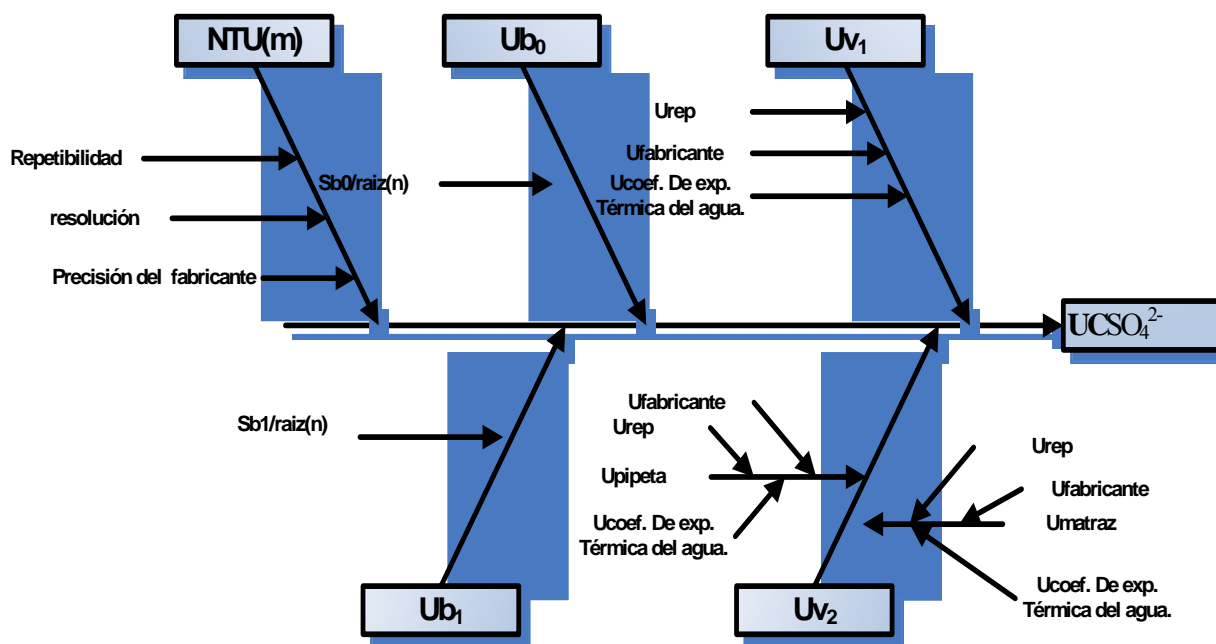


Gráfico No 7. Diagrama de causa-efecto para los componentes de la incertidumbre.

Existen cinco principales componentes que influyen en la incertidumbre de la concentración de sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ) los cuales son: **Incertidumbre** debido a la lectura de muestra ( $U_{NTU}$ ), incertidumbre del intercepto ( $\mu_{b0}$ ), incertidumbre de la pendiente ( $\mu_{b1}$ ), Incertidumbre de la pipeta volumétrica de 10 ml ( $\mu_{v1}$ ), incertidumbre debido a la dilución de la muestra ( $\mu_{v2}$ ).

A partir de estas fuentes de la incertidumbre obtenidas del modelo matemático y representado en el diagrama de causa y efecto, se evalúan cada una de ellas.

## VI.7.2 Cuantificación de los componentes de la incertidumbre.

### VI.7.2.2 Cálculo de la incertidumbre de medición de las unidades nefelométricas de la muestra.

Sobre la incertidumbre de la medida de las unidades nefelométricas de la muestra ( $U_{NTU}$ ) en un turbidímetro contribuyen tres componentes:

- Las repetibilidad de las mediciones de la muestra ( $U_{rep}$ )
- La resolución de la lectura del instrumento ( $U_{res}$ )
- La precisión de las medidas del instrumento de la especificación del fabricante ( $U_{prec}$ ).

La expresión de estas contribuciones se resume en la siguiente ecuación:

$U_{NTU} = \sqrt{U_{rep}^2 + U_{res}^2 + U_{prec}^2}$  y desarrollando la ecuación tenemos lo siguiente:

$$U_{NTU} = \sqrt{(S_{replicas} / \sqrt{n})_{rep} + (a / 2 * \sqrt{3})_{res} + (a / 2 * \sqrt{3})_{prec}}$$

Sustituyendo los datos tenemos:

$$U_{NTU} = \sqrt{(0.06 / 5)^2 + (0.001 / 2 * \sqrt{3})^2 + (1/100 / 2 * \sqrt{3})^2} = 0.0282$$

#### VI.7.2.2 Cálculo de la incertidumbre debido al intercepto:

$$Ub0 = \frac{S_{b0}}{\sqrt{n}} = \frac{1.900}{\sqrt{9}} = 0.634$$

#### VI.7.2.3 Cálculo de la incertidumbre de la pendiente:

$$Ub1 = \frac{S_{b1}}{\sqrt{n}} = \frac{0.0798}{\sqrt{9}} = 0.0267$$

#### VI.7.2.4 Cálculo de la incertidumbre de la pipeta de 10 ml.

La pipeta contiene tres posibles fuentes de incertidumbres: La incertidumbre del fabricante, la incertidumbre debido a la repetibilidad y la incertidumbre debido a la expansión térmica del solvente. La incertidumbre de la pipeta la podemos calcular con la siguiente ecuación:



$$\mu_{pipeta} = \sqrt{\mu_{rep}^2 + \mu_{fab}^2 + \mu_{exp}^2}$$

$\mu_{rep}$ : Es la desviación obtenida en la calibración de la pipeta con el volumen vertido sobre el número de replicas.

$\mu_{fab}$ : Es la incertidumbre que se enmarca dentro de los límites de su distribución triangular.

$\mu_{exp}$ : Esta incertidumbre es debida al volumen, variación de temperatura y el factor del coeficiente de expansión térmica del agua.

donde :

$$\mu_{rep} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.03393}{\sqrt{10}} = 0.01073$$

$$\mu_{fab} = \frac{a}{\sqrt{6}} = \frac{0.030}{\sqrt{6}} = 0.01223 \quad (\text{Ver anexo})$$

$$\mu_{exp} = \frac{v * \partial T * \alpha}{2 * \sqrt{3}} = \frac{10 * 8 * 2.07 * 10^{-4}}{2 * \sqrt{3}} = 0.00485$$

Sumando la contribución de las tres fuentes de incertidumbre tenemos:

$$\mu_{pipeta} = \sqrt{(0.01073)^2 + (0.01223)^2 + (0.00485)^2}$$

$$\mu_{pipeta} = 0.01700$$

### VI.7.2.5 Cálculo de la incertidumbre de la dilución de la muestra (Volumen 2)

En este componente de la incertidumbre vamos en consideración que la muestra se afora a 50 ml y que luego se agrega 10 ml del cloruro de Bario con una pipeta volumétrica de 10 ml. Dando como resultado un volumen de dilución de 60 ml donde se utilizaron el matraz de 50 ml y la pipeta de 10 ml por el cual hay que tomar en consideración estas dos fuentes de incertidumbre.

$$UV_2 = \sqrt{U_{pipeta}^2 + U_{matraz}^2}$$

Para la pipeta de 10mL el cálculo se realiza de la misma manera que la primera pipeta utilizada

$$\mu_{pipeta} = \sqrt{(0.01075)^2 + (0.01223)^2 + (0.00485)^2}$$

$$\mu_{pipeta} = 0.01700$$

Al igual que la pipeta el matraz volumétrico de cincuenta mililitros contiene tres posibles fuentes de Incertidumbres: La incertidumbre del fabricante, la incertidumbre debido a la repetibilidad y la incertidumbre debido a la expansión térmica del solvente.

La incertidumbre del matraz la podemos calcular con la siguiente ecuación:

$$U_{balón} = \sqrt{\mu_{rep}^2 + \mu_{fab}^2 + \mu_{exp}^2}$$

$\mu_{rep}$ : Es la desviación obtenida en la calibración del balón con el volumen vertido.

$\mu_{fab}$ : Es la incertidumbre que se enmarca dentro de los límites de su distribución triangular.

$\mu_{\text{exp}}$ : Esta incertidumbre es debida al volumen, variación de temperatura y el factor del coeficiente de expansión térmica del agua.

$$\mu_{\text{rep}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.026}{\sqrt{10}} = 0.0822$$

$$\mu_{\text{fab}} = \frac{a}{\sqrt{6}} = \frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.02041$$

$$\mu_{\text{exp}} = \frac{v \cdot \partial T \cdot \alpha}{2\sqrt{3}} = \frac{50 \cdot 8 \cdot 2.07 \cdot 10^{-4}}{2\sqrt{3}} = 0.00485$$

Sumando la contribución de las tres fuentes de incertidumbre tenemos:

$$U_{\text{balón}} = \sqrt{0.0822^2 + 0.02041^2 + 0.00485^2} = 0.02253$$

Seguidamente sumamos los dos componentes de la incertidumbre del volumen de dilución ( $V_2$ )

$$UV_2 = \sqrt{0.01700^2 + 0.02253^2} = 0.02823$$

### VI.7.3 Cálculo de la incertidumbre combinada.

El cálculo de la incertidumbre se calcula a partir del modelo matemático y se le aplica la ley de propagación del error cuando existe correlación entre las variables; esto es debido a que la cuantificación se realizó a partir de la curva de calibración normal. La ecuación para este cálculo es la siguiente:

$$U_{CM} = \sqrt{\left( U_{NTU}^2 * C_{NTU}^2 \right) + \left( U_{bo}^2 * C_{bo}^2 \right) + \left( U_{V1}^2 * C_{V1}^2 \right) + \left( U_{b1}^2 * C_{b1}^2 \right) + \left( U_{V2}^2 * C_{V2}^2 \right) + \left( 2 * C_{bo} * C_{b1} * U_{bo} * U_{b1} * r \right)}$$

Donde:

$U_{CM}$ : Es la incertidumbre combinada de la muestra..

$U_{NTU}$ : Es la incertidumbre de la medición de la muestra.

$C_{NTU}$ : Coeficiente de sensibilidad de la medición de la muestra.

$U_{bo}$ : Es la incertidumbre del intercepto.

$C_{bo}$ : Coeficiente de sensibilidad del intercepto.

$U_{V1}$ : Incertidumbre del volumen de la pipeta de 10mL.

$C_{V1}$ : Coeficiente de sensibilidad de la pipeta de 10 mL.

$U_{b1}$ : Es la incertidumbre de la pendiente.

$C_{b1}$ : Coeficiente de sensibilidad de la pendiente.

$U_{V2}$ : Es la incertidumbre del volumen de aforo.

$C_{V2}$ : Coeficiente de sensibilidad del volumen dos.

A cada uno de los coeficientes de las variables se les aplica su derivada parcial con respecto a la concentración de sulfatos en la muestra, los valores de cada variable y las derivadas con sus valores se presentan a continuación:

$$C_{NTU} = \left( \frac{\partial C_m}{\partial NTU} \right) = \frac{V_2}{b_1 * V_1} = 1.2186$$

$$C_{b_0} : \left( \frac{\partial C_m}{\partial b_0} \right) = - \frac{V_2}{b_1 * V_1} = -1.2186$$

$$C_{V_2} : \left( \frac{\partial C_m}{\partial V_2} \right) = \frac{(NTU - b_0)}{b_1 * V_1} = 0.8604$$

$$C_{V_1} : \left( \frac{\partial C_m}{\partial V_1} \right) = - \frac{(NTU - b_0) * V_2}{b_1 * V_1^2} = 5.1625$$

$$C_{b_1} = \left( \frac{\partial C_m}{\partial b_1} \right) = - \frac{(NTU - b_0) * V_2}{b_1^2 * V_1} = -10.485$$

Donde  $NTU = 40.00$ ,  $b_0 = -2.36$ ,  $b_1 = 4.92$ ,  $V_2 = 60$  y  $V_1 = 10$

Sustituyendo los valores de las incertidumbres, los valores de los coeficientes de cada variable y el valor de  $r$  (-0.09335) obtenemos la siguiente incertidumbre combinada:

$$U_{C_m} = \sqrt{\left(0.0282^2 * 1.2186^2\right) + \left(0.634^2 * -1.2186^2\right) + \left(0.01700^2 * -5.1625^2\right) + \left(0.0267^2 * -10.485^2\right) + \left(0.02823^2 * -0.8600^2\right)} = 0.8017$$

El valor de la incertidumbre expandida a un nivel de confianza de 95.45 de probabilidad es de:  $U_{exp} = 2 * U_c = 2 * 0.8017 = 1.65 = 1.7$  El valor de la concentración con su incertidumbre expandida es:

$$C_{SO_4^{2-}} \pm U_{exp} = 51.6 \pm 1.7 \text{ ppm}$$

Otro de los aspectos que recomienda la Guía para la incertidumbre de las mediciones (GUM) es la evaluación de la contribución de cada variable, expresado como índice de contribución a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Ind}\% = \frac{(\mu_i * C_j)^2}{\sum(\mu_i * C_j)^2} * (100)$$

En la tabla N° 12 se resumen todos los parámetros que intervienen en la evaluación de la Incertidumbre de la concentración de sulfatos en una muestra de agua donde se muestran los valores de las variables  $x_i$  del modelo matemático, el valor correspondiente de las incertidumbres ( $\mu_i$ ), los coeficientes de sensibilidad de cada variable ( $C_i$ ), el producto de  $\mu$  y su coeficiente, el índice de contribución (% Ind.) calculado a partir de la ecuación anterior.

**Tabla No. 12. Parámetros de cada variable y su porcentaje de contribución.**

parámetro	$x_i$	$U_i$	$C_i$	$(\mu_i * C_i)^2$	% Ind.
NTU	40	0.02820	1.2186	0.00118	0.2
b0	-2.3635	0.63337	-1.2186	0.59572	87.2
b1	4.9236	0.02661	-10.4850	0.07783	11.4
V1	10	0.01699	5.1625	0.00769	1.1
V2	60	0.02823	0.8604	0.00059	0.1
			suma	0.6830	100%

Como se puede observar, para la medición de la concentración de sulfato en un turbidímetro las mayores contribuciones en la incertidumbre la tienen el intercepto (87.2%) y la pendiente (11.4) y un pequeño porcentaje de contribución para las demás variables; esto se puede observar más claramente apoyándonos en el diagrama de Pareto en el gráfico No 8

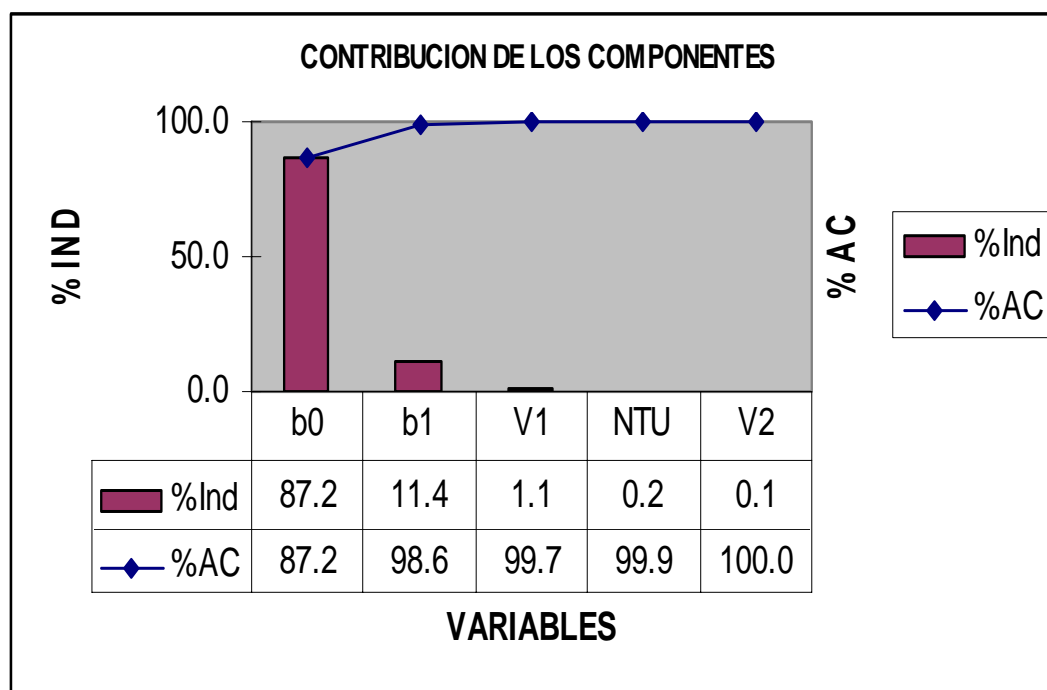


Gráfico No 8. Diagrama de Pareto para la contribución de cada variable.

Donde se observa nuevamente que las variables que más contribuyen son las de los parámetros de regresión con un porcentaje de acumulado del 98.6% y que las otras variables apenas un 2.4 %

## VI 8. Aplicación a muestras de aguas.

Para aplicar el método se tomaron dos muestras de aguas de diferentes sitios y se les realizó la medición con diez replicas para cada una y se les realizó la medición turbidimétrica las cuales presentaron un promedio de 122.3 NTU con una desviación estándar de 1.9 para la muestra I y 10.4 NTU con una desviación estándar de 0.11 para la muestra II. A cada una de la muestra se les aplicó la ley de propagación del error obteniéndose valores de concentración con sus incertidumbres es de:

M I: 151.9 ppm  $\pm$  2.52 ppm y para M II: 15.33 ppm  $\pm$  1.5 ppm, lo cual demuestra la aplicabilidad del método a los niveles de concentración de 0 a 40 ppm de sulfatos.

## VII. CONCLUSIONES

En la verificación de la señal del turbidímetro se pudo observar que al comparar los valores de referencias con los valores experimentales del estándar de formazina, los resultados demostraron que el equipo presentó muy buena exactitud obteniéndose valores del intercepto igual a cero y una pendiente igual a 1.

Existe buena linealidad (entre la concentración de sulfatos y la respuesta en NTU) en un buen rango de aplicación, desde 0 mg/L a 40 mg/L para concentraciones de sulfatos, obteniéndose valores de coeficiente de regresión de  $r^2 = 0.997$ .

El método presentó muy buena precisión para la determinación de sulfatos en muestras de aguas, obteniéndose valores de %RSD menores del 3% y 2%.

Con respecto a la selectividad se demostró que el método no presentó efecto de matriz a través de las pendientes de la curva de calibración normal y la pendiente de la curva de adición patrón las cuales resultaron iguales, es decir el método es selectivo, confirmando la buena selectividad que presentan las técnicas turbidimétricas.

El método analítico presentó muy buena exactitud, este se evaluó mediante la relación de pendiente de la curva de adición patrón y la pendiente de la curva de calibración normal lo cual nos reportó un porcentaje de recuperación del  $102.1 \pm 1.7$  próximo a 100 %.

Se logró determinar el Límite de Detección y límite de cuantificación valores de 0.65 ppm y 1.97 ppm respectivamente.

Se realizó la cuantificación de la concentración de sulfatos en muestras de agua y se estimó la incertidumbre asociada, obteniéndose resultados aceptables para el porcentaje de error: menor del 3.5 %. ( $51.6 \pm 1.74$  ppm de sulfatos)



## VIII RECOMENDACIONES

- Evaluar la exactitud del método utilizando un material de referencia certificado.
- Realizar un estudio con un mayor número de muestras.
- Evaluar en la incertidumbre otros parámetros instrumentales tales como luz difusa, ruido etc.

## IX BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. García Acevedo, J.A. Rodríguez. “Determinación de sulfatos en aguas y su importancia en la Ingeniería ambiental “ Facultad de Ingeniería civil. Mexico-Diciembre 2006.
- [2] APHA,AWWA, WPCF, “ Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales” Díaz de Santos XVII edición. 1992.
- [3] sulfatos . [http://www.bvsde.paho.org/CD-GDWQ/docs\\_quimicos/Sulfato.pdf](http://www.bvsde.paho.org/CD-GDWQ/docs_quimicos/Sulfato.pdf)
- [4] Los sulfatos <http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/azufre/sulfatos>.
- [5] J.A. Romero Rojas “ Calidad del agua “, escuela colombiana de Ingeniería, Colombia 1999.
- [6] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, “Principios de Análisis Instrumental”. Quinta edición. McGraw-Hill/Interamericana de España S.A. 2001.
- [7] David Harvey. “Química analítica Moderna ”. MacGraw-Hill Higher Education. 2000.
- [8] Gustavo Delgado. “Principios de estadística y técnicas de validación”. UNAN-León. 1999.
- [9] ISO/IEC 17025 “Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración” segunda edición 2005.
- [10] EURACHEM/CITAC Guide CG4. “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”. Second Edition. 2000.
- [11] JCGM 100:2008 “Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement” I edition 2008.
- [12] Manual de instrucciones del turbidímetro de laboratorio modelo 2100 N.
- [13] Miller.J. Millar, J. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4ª edición, Ed. Prentice Hall, 2002

**X ANEXOS.**




Tabla No 1. Resultados de calibración de la pipeta de 10 ml.

pipeta10ml		
m	mvacio	V
9.7096	9.7096	9.74359
9.7946	9.8047	9.83903
9.7938	9.8039	9.83823
9.8084	9.8185	9.85289
9.7628	9.7729	9.80708
9.8241	9.8342	9.86866
9.7937	9.8038	9.83812
9.7764	9.7865	9.82075
9.7866	9.7967	9.83099
9.7953	9.8054	9.83973
	S	0.03393

Tabla No 2. Resultados de calibración del matraz de 50 ml.

matraz1(50ml)	
mvacio	vol
49.7184	49.8788603
49.7154	49.8758506
49.7412	49.9017339
49.6875	49.8478606
49.6777	49.8380289
49.6852	49.8455531
49.6801	49.8404367
49.6547	49.8149547
49.7081	49.8685271
49.6763	49.8366244
S	0.02572

Tabla 3. Preparación de la curva de calibración de estándar de formazina

Standards	Paso 1	Paso 2	Paso 3
			
20 NTU	Añadir 100 ml de agua de dilución para limpiar un matraz aforado de 200 ml de la categoría A.	Con una pipeta "TenSette", añadir 1,0 ml de solución a granel de formazina 4000 NTU bien mezclada al matraz de 200 ml.	Diluir hasta la marca con agua de dilución. Taponar y mezclar.
200 NTU	Añadir 50 ml de agua de dilución a un matraz aforado limpio de 100 ml de categoría A.	Con una pipeta "TenSette", añadir 5,0 ml de solución a granel de formazina 4000 NTU bien mezclada al matraz de 100 ml.	Diluir hasta la marca con agua de dilución. Taponar y mezclar.
1000 NTU	Añadir 50 ml de agua de dilución a un matraz aforado limpio de 100 ml de categoría A.	Con una pipeta "TenSette", añadir 25,00 ml de solución a granel de formazina 4000 NTU bien mezclada al matraz de 100 ml.	Diluir hasta la marca con agua de dilución. Taponar y mezclar.
4000 NTU	Transferir aproximadamente 30 ml de solución a granel de formazina 4000 NTU bien mezclada a una celda de muestras limpia. No es preciso diluir.		

\* Puede utilizarse una pipeta volumétrica de categoría A, en vez de la pipeta TenSette.