

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA-LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



MAESTRÍA EN QUÍMICA ANALÍTICA

DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMETRÍA DE CROMO EN AGUAS  
RESIDUALES DE TENERÍAS: VALIDACIÓN Y APLICACIÓN

PRESENTADO POR:  
DINA ANGÉLICA HENRÍQUEZ DE GUIDOS

TUTOR:  
MSc. AMADA CARRASCO

LEÓN, MAYO DEL 2003

## ÍNDICE

CONTENIDO	PAGINA
I. Resumen.....	1
II. Introducción.....	2
III. Objetivos . .....	4
IV Marco Teórico.....	5
4.1 Generalidades.....	5
4.2 Propiedades Redox del Cromo.....	10
4.3 Método Espectrofotométrico para determinar cromo.	13
4.3.1 Error fotométrico. ....	14
4.3.2 Curvas de Calibrado .....	14
4.3.3 Adición Patrón.....	14
4.4 Validación de métodos analíticos.....	16
4.4.1 Validación de métodos.....	16
4.4.2 Estimación de la incertidumbre de medidas.....	17
4.4.3 Trazabilidad de las medidas.....	17
4.4.4 Definiciones.....	17
4.4.4.1 Calibración.....	17
4.4.4.2 Exactitud de medidas.....	18
4.4.4.3 Incertidumbre de medida.....	18
4.4.4.4 Intervalo de confianza.....	18
4.4.4.5 Límite de cuantificación.....	18
4.4.4.6 Límite de detección.....	19
4.4.4.7 Linealidad.....	19
4.4.4.8 Precisión.....	19
4.4.4.9 Repetibilidad.....	19

4.4.4.10 Reproducibilidad.....	20
4.4.4.11 Selectividad.....	20
4.4.4.12 Sesgo.....	20
4.5 Evaluación de la incertidumbre en las mediciones analíticas.....	20
5.5.1 Incertidumbre de mediciones.....	21
4.5.2 Incertidumbre estándar.....	21
4.5.3 Incertidumbre estándar compuesta o cambiada....	21
4.5.4 Incertidumbre expandida.....	21
4.6 Incertidumbre en mediciones de masa y volumen....	23
4.7 Calibración de equipo volumétrico (vidriaría).....	24
4.8 Calibración por pesada.....	27
4.9. Determinación de la incertidumbre expandida.....	30
4.10 Calibración de cristalería.....	30
4.11 Análisis de las fuentes de incertidumbre.....	30
4.12 Parámetros a determinar .....	32
V. Parte Experimental.....	33
5.1 Materiales y reactivos.....	33
5.2 Procedimiento.....	34
5.2.1 Limpieza de cristalería.....	34
5.2.2 Preparación de soluciones.....	34
5.2.3 Calibración espectrofotómetro UV/V.....	36
5.2.4 Selección de la longitud de onda analítica.....	36
5.2.5 Preparación de la curva de calibración.....	37
5.2.6 Preparación curvas de adición patrón.....	37
5.2.7 Preparación de muestras.....	37
VI. Resultados y discusión.....	40
6.1 Calibración del equipo UV/Visible.....	40
6.2 Límite de detección.....	41
6.3 Linealidad y rango.....	

6.4 Evaluación de precisión o repetibilidad de la curva normal.....	43
6.4.1 Control de calidad de la curva de calibración.....	44
6.5 Sensibilidad.....	46
6.6 Estudio de repetibilidad o precisión.....	46
6.7 Estabilidad.....	50
6.8 Eficiencia de Oxidación.....	52
6.8.1 Evaluación de Repetibilidad de las Curvas de Eficiencia de Oxidación.....	54
6.8.2 Determinación de la pureza de Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O....	55
6.9 Evaluación del efecto de matriz.....	56
6.9.1 Porcentaje de recuperación.....	59
6.9.2 Evaluación de Precisión de la curva de Adición Patrón.....	61
6.10 Concentración de Cromo en la muestra .....	63
VII . Conclusiones.....	65
VIII. Bibliografía.....	67
Anexos	



## I. RESUMEN

En el presente trabajo se hace el estudio de un método Espectrofotométrico para determinación de cromo en aguas residuales provenientes de la curtición del cuero, el cual se basa en la medición de la absorción de radiación por el cromato, medida a una longitud de onda de 370 nm.

Dado que las tenerías arrojan los desechos de cromo en forma de cromo (III), se comprobó la eficiencia de oxidación de cromo (III) a cromo (VI) por peróxido de hidrógeno en medio básico. También se investigo el efecto de matriz.

Se determinaron los siguientes parámetros de validación: límite de detección, límite de cuantificación, repetibilidad, rango, linealidad, cuyos resultados muestran que este método puede ser aplicado para la determinación de cromo total en aguas residuales.



## II. INTRODUCCIÓN

En El Salvador la industria de la tenería reviste una considerable importancia; entre las de mayor relevancia están: la tenería Salvadoreña , la tenería de la Empresa ADOC (Industria de Cueros y Calzado) y además existen otras más pequeñas, de las cuales la mayoría son artesanales.

Estas industrias utilizan entre otras materias primas, sales de cromo en el proceso de curtido del cuero,

Se ha realizado un estudio de evaluaciones de contaminantes por metales tóxicos en agua superficiales y sedimentos<sup>[1]</sup>, considerando plomo y arsénico pero no cromo.

Un estudio de la calidad química del agua de San Salvador aplicada a diferentes industrias, hace un análisis físico-químico de las aguas en pozos particulares de algunas industrias, no determina metales tóxicos.

Otro estudio es la contaminación del río San Antonio en Nejapa, mediante análisis físico-químico y microbiológico.<sup>[2]</sup>

Una investigación<sup>[3]</sup> de la situación de los recursos hídricos en las cuencas Sucio, Acelhuate y Cuaya.

En el proyecto de investigación aplicado sobre el impacto ambiental de la contaminación del agua y sensibilización social de la problemática, se encontró en las aguas que recorren la subcuenca del Río Acelhuate que es el que recorre toda la ciudad de San Salvador, presencia de concentraciones significativas de Cromo VI.



El cromo en este estado de oxidación es considerado como altamente dañino a la salud.

Debido al impacto social que provoca la contaminación de las tenerías en la salud y en el medio ambiente, se hace una necesidad importante la determinación, cuantificación y la necesidad de un método de validación de cromo que nos dé confiabilidad en los resultados de los análisis en las aguas residuales de la Industria de las Tenerías en El Salvador, pues los últimos estudios realizados reflejan la presencia de este metal en la subcuenca del río Acelhuate.

### III. OBJETIVOS



## OBJETIVOS GENERALES

- Determinar Espectrofotométricamente cromo total contenidos en aguas residuales de tenerías.
- Validar un método espectrofotométrico para la determinación de cromo total en aguas residuales de tenería.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar los parámetros analíticos de validación: Precisión, Límite de detección, Límite de Cuantificación, Linealidad, Rango, Sensibilidad.
- Aplicar la técnica validada para determinar cromo total en aguas residuales de tenería.

## IV. MARCO TEÓRICO

### 4.1 Generalidades





En la industria la composición de los líquidos residuales varía con el tipo de industria y con el tipo de proceso que se lleva a cabo. El agua se utiliza como materia prima, como medio de producción, para enfriamiento o para el lavado. A medida que el agua utilizada recorre el proceso de producción se va cargando de contaminantes que pueden ser incompatibles con el destino final del agua residual.

La cantidad de agua residual que proceden de diferentes industrias, como también las fluctuaciones diarias y horarias tienen variadas causas como pueden ser: diferentes tipos de industrias, diferentes procesos de fabricación, tamaño de la planta, modo de operación (un turno de trabajo o varios) actividades temporales (industrias que tienen mayor producción en tiempo de cosecha) y variación de producción<sup>[4]</sup>.

En los procesos asociados a la producción de pieles curtidas, por ejemplo se generan residuos líquidos y sólidos. En lo que respecta a residuos líquidos, éstos contienen restos de materia prima utilizada y de insumos químicos, el uso del agua es intensivo. La cantidad de agua necesaria puede variar entre 25 y 80 litros por Kg de piel según investigación hecha en Guatemala<sup>[5]</sup>.

La cantidad de residuos y contaminación generada por la industria de elaboración de cuero es sorprendente. Residuales de una curtiduría también contienen grandes cantidades de otros contaminantes como proteínas, pelo y sal<sup>[6]</sup>.

No obstante las ventajas industriales que presenta el proceso existe una contraparte de gran importancia; ésta consiste en la elevada toxicidad del cromo,

el cual se encuentra presente en El Salvador en las aguas de desecho no tratadas de muchas tenerías ya que no existe una legislación que haga una adecuada regulación.



La curtición al cromo se desglosa en 3 pasos<sup>[7]</sup>:

1) **Piquelado**: Se efectúa haciendo actuar un ácido sobre la piel siendo absorbido por ésta. (pH= 2.5-3)

2) **Curtición**: Se cree que el proceso del curtido es de índole físico-químico verificándose en dos fases distintas: En la primera se produce el fenómeno físico de la absorción y penetración de la materia curtiente en los poros de la piel, gracias a la acción capilar, la difusión y la ósmosis, después la materia curtiente se combina lentamente con las sustancias constitutivas de la piel; formando compuestos complejos como productos de condensación, produciéndose una serie simultánea de fenómenos que van sucediéndose y progresando hacia las capas interiores de la piel, hasta que ésta queda completamente combinada con la materia curtiente. Por esta causa el curtido es cada vez más lento a medida que se aproxima a su término, y muchas pieles industrialmente perfectas pueden contener pequeñas porciones que todavía se encuentran sin curtir o imperfectamente curtidas<sup>[7, 8]</sup>.

EL curtido al cromo comprende dos clases de procedimiento: El baño sencillo y el baño doble; en el primero se forma en el baño una sal básica de cromo que es absorbida directamente por la piel, mientras que en el segundo las pieles se saturan con el compuesto crómico y la sal básica se forma en un segundo baño, dentro de las fibras mismas de la piel, gracias a las propiedades reductoras de este baño.(pH= 3.8-4)

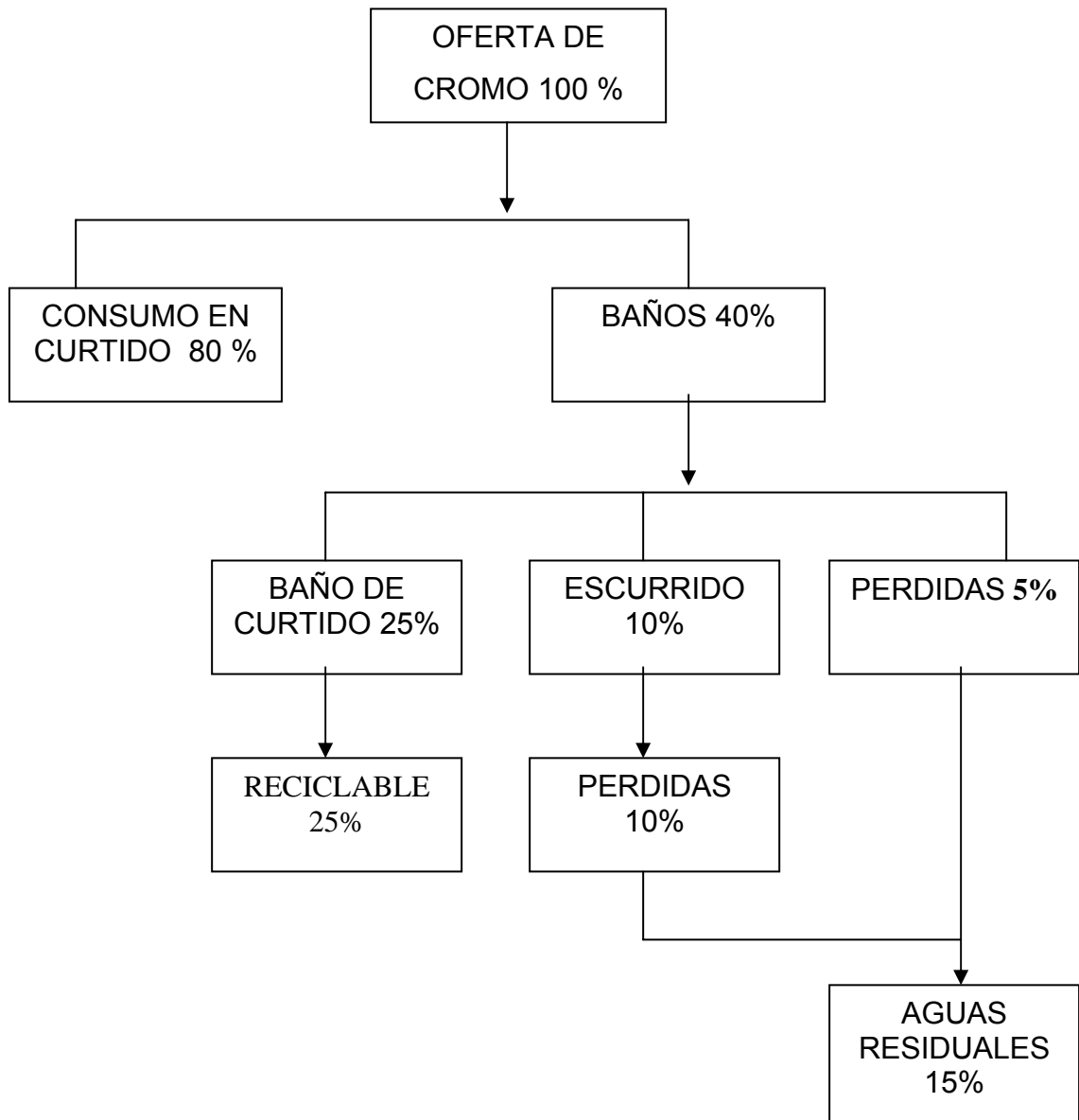
3) **Basificación**: Se añaden 2 kilos de Bicarbonato de sodio o Bórax para la debida neutralización de la piel. (pH entre 8-9). La bayer tiene diferentes



formulaciones para racionalizar más la curtición al cromo con una gasificación que tiene lugar de forma automática, uno de ellos es el BAYCHROM F<sup>[7, 8]</sup>.

La dificultad que presenta el uso de sales de cromo en el curtido es la gran cantidad de curtiente que no se fija y que permanece en los reflujos y en el barro de depuración, lo cual impide la utilización de los materiales residuales en la agricultura. Un estudio hecho en Uruguay indica que la concentración de cromo en los baños residuales de curtido es relativamente constante, oscilando entre 6-7 g/l (expresada como óxido de cromo trivalente)<sup>[9]</sup>.

Un estudio del Balance de Cromo en un Proceso Tradicional del Curtido en Uruguay<sup>[10]</sup> es el siguiente:



Otros datos de esta misma referencia refleja que la contaminación de las aguas residuales en distintos procedimientos de curtición al cromo es:



CONTAMINACION DE LAS AGUAS RESIDUALES EN DISTINTOS PROCEDIMIENTOS DE CURTICION AL CROMO			
Procedimiento	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aplicado	Kg Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Residual/ton.cuero	Mg/L de Cr en aguas residuales
Convencional	2	6 – 6.5	48 – 84
Reciclado de baños	2 – 2.4	2	14 – 27
Agotamiento mejorado	1.8	2.5	17 – 35
Agotamiento completo	1.5	0.25	1.7-3.4
Precipitación de cromo	2 – 2.4	0.2	1.5 - 3

Se ha investigado, que aún eliminando totalmente el cromo que contiene el agua embebida, sobrepasa en un factor 20 a 30 la cantidad máxima de cromo que permiten las autoridades de las aguas residuales: 4mg/L Cr = 6 mg/L Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[7]</sup>.

En El Salvador, el parámetro sobre valores permisibles para aguas residuales descargadas a un cuerpo receptor de cromo es para cromo hexavalente 0,1mg/L y cromo total 1 mg/L. Según Norma Salvadoreña NSR 13.07.03: 00 CONACYT<sup>[11]</sup>.

El cromo puede causar daños en la salud, es un cancerígeno, causa problemas gastrointestinales, es corrosivo para los tejidos, provoca dermatitis, Nefrotoxicidad; hepatotoxicidad; cáncer de pulmón<sup>[12]</sup>. Por estos efectos es importante hacer algo



para disminuir el grado de contaminación que ocasiona el uso de este metal en cualquier tipo de aplicación.

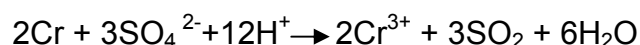
Es indiscutible que para no contaminar el agua por las descargas de aguas residuales y si hubiese una verdadera vigilancia de los organismos encargados, el costo de producción del cuero en este caso se elevaría.

#### 4.2 Propiedades Redox del Cromo

El sistema Cr(II)/Cr es bastante reductor, lo que condiciona que el metal se disuelva fácilmente en ácido clorhídrico, concentrado y diluido, con desprendimiento de hidrógeno. En ausencia de aire (atmósfera inerte) se obtiene  $\text{Cr}^{2+}$ , y en presencia de aire,  $\text{Cr}^{3+}$  o mezcla de  $\text{Cr}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ .

El ácido sulfúrico diluido ataca lentamente al cromo, con desprendimiento de hidrógeno y formación de  $\text{Cr}^{+2}$ , ó  $\text{Cr}^{+3}$ , según o no exista, oxígeno presente.

El ácido sulfúrico concentrado y caliente disuelve fácilmente al cromo originando  $\text{Cr}^{+3}$  y desprendiendo  $\text{SO}_2$ :



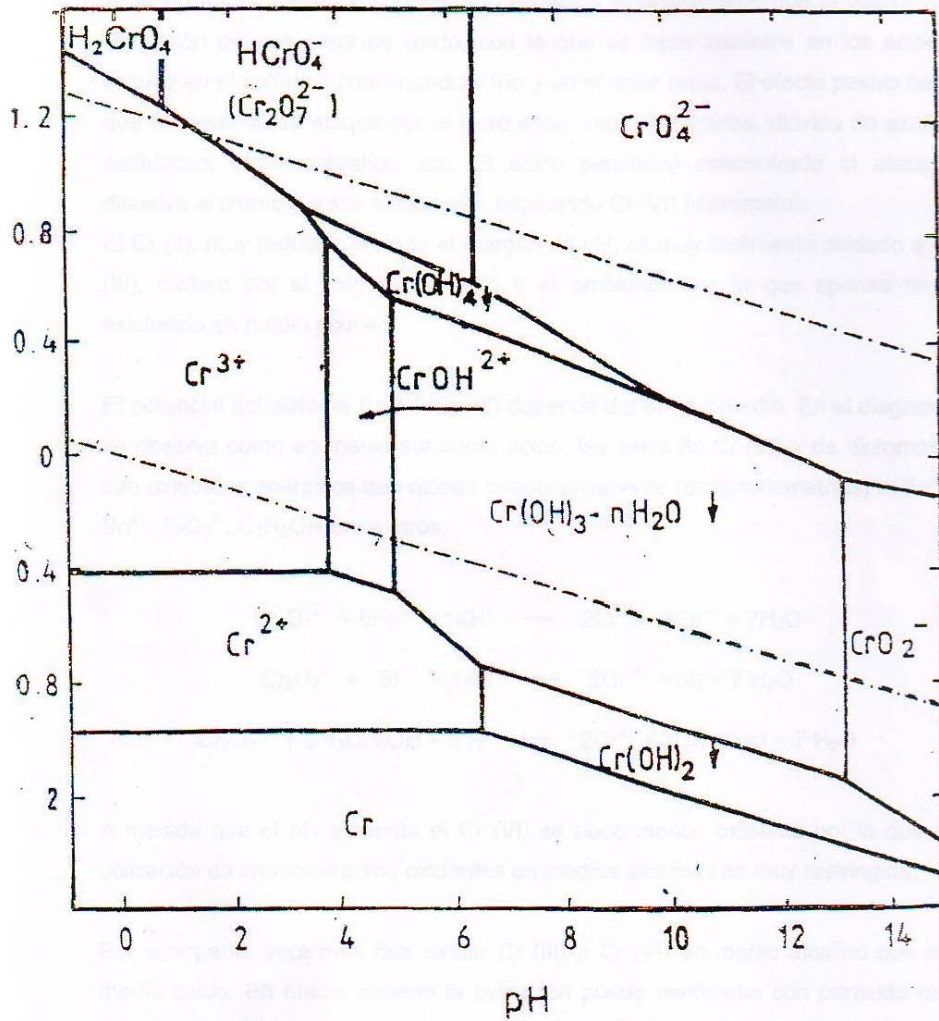


Figura 1: Diagrama Potencial-pH del cromo en presencia de cloruros.  $C = 10^{-2} M$  [12]

Figura 1: Diagrama Potencial pH del cromo en presencia de cloruros  $C=10^{-2} M$  [13]



**Figura 1: Diagrama Potencial pH del cromo en presencia de cloruros  $C=10^{-2} M$  [13]**

El ácido nítrico diluido o concentrado no ataca al cromo, sino que lo pasiva por formación de una capa de óxido, con lo que se hace insoluble en los ácidos, incluso en el sulfúrico concentrado y frío y en el agua regia. El efecto pasivo hace que el metal no se ataque por el cloro seco, vapores nitrosos, dióxido de azufre,

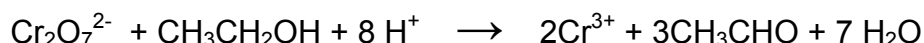
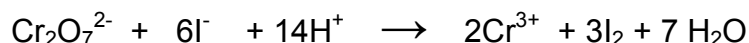
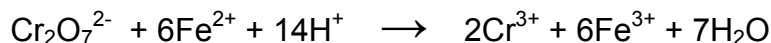




sulfhídrico, álcalis cáustico, etc. El ácido perclórico concentrado sí ataca y disuelve al cromo y a sus aleaciones, originando Cr (VI) (dicromato).

El Cr (II), muy reductor en todo el margen de pH, es muy fácilmente oxidado a Cr (III), incluso por el oxígeno disuelto o el ambiental por lo que apenas tiene existencia en medio acuoso.

El potencial del sistema Cr (VI)/Cr (III) depende del pH del medio. En el diagrama se observa como en medio suficiente ácido, las sales de Cr (VI) y de dicromato, son oxidantes enérgicos que oxidan cuantitativamente (dicromatometrías) al  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  entre otros.



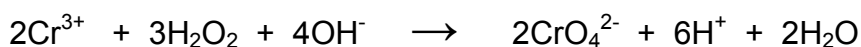
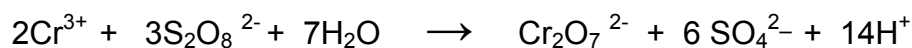
A medida que el pH aumenta el Cr (VI) se hace menos oxidante por lo que la utilización de cromatos como oxidantes en medios alcalinos es muy restringida.

Por otra parte, será más fácil oxidar Cr (III) a Cr (VI) en medio alcalino que en medio ácido. En medio alcalino la oxidación puede verificarse con peróxido (en frío; en caliente puede haber violentas proyecciones), peróxido de hidrógeno, perborato sódico, halógenos, hipohalogenitos, ferricianuro potásico o dióxido de plomo.

Por vía seca las sales crómicas se oxidan a cromato por fusión con carbonato sódico, e hidróxido sódico y un oxidante ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  ó  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ).



Para verificar esta oxidación en medio ácido se necesitan oxidantes enérgicos cuyo potencial normal supere 1,30 V que suele alcanzar el sistema Cr(VI) / Cr(III) en dicho medio. A continuación se exponen algunos ejemplos de estas oxidaciones:



Algunos compuestos de cromo se atacan por una mezcla de los ácidos sulfúrico y clorhídrico concentrado en caliente dando lugar al cloruro de cromilo,  $\text{Cl}_2\text{CrO}_2$ .

Los grados de oxidación Cr(IV) y Cr(V) se forman como intermediarios (no estables) en las reacciones redóx en que interviene el sistema Cr(VI)/Cr(III)<sup>[13]</sup>.

### 4.3 Método espectrofotométrico para determinar cromo

La espectrofotometría ultravioleta-visible es una técnica analítica cuantitativa interesada en la absorción ultravioleta (180-390) nm o visible (390-790) nm.

La absorción de radiación por moléculas se usa frecuentemente para el análisis cuantitativo debido a la relación directa existente entre la absorción y la concentración como lo describe la ley Lamber-Beer, esta ley establece que la absorbancia es proporcional a la concentración de las especies absorbentes  $A=abC$  en donde  $a$ = absortividad  $b$ = longitud del trayecto óptico y  $C$ = concentración de la muestra.

La absorbancia  $A$  es el logaritmo base 10 del recíproco de la transmitancia  $T$ .

$$A = \log 1/T = -\log T.^{[1]}$$



### 4.3.1 Error Fotométrico

La expresión matemática para sacar el error espectrofotométrico es:

$\Delta C/C / T = 0.4343/T \log T$ , donde  $\Delta C/C$  es el error relativo en la concentración que corresponde a  $\Delta T=0.01$ , es decir una diferencia de 1%, en la transmitancia; puede calcularse el error relativo del análisis  $\Delta C / C$  para cualquier valor de  $T$ .<sup>[14]</sup>

### 4.3.2 Curvas de Calibrado

Después de determinar la longitud de onda a la cual deben de realizarse las medidas, se calibra el método, lo que incluye el instrumento que se ha de utilizar, midiendo una serie de patrones del constituyente estudiado. Con los datos de transmitancia o absorbancia para las diferentes concentraciones de las series patrón se construye una curva de calibrado representando las absorbancias en las ordenadas y las concentraciones en las abscisas, por intrapolación se determinan las concentraciones de las muestras desconocidas.

### 4.3.3 Adición Patrón

Uno de los principales problemas en las determinaciones de los analitos en las muestras es el efecto de matriz, la cual se define como las interferencias de los diferentes componentes de la muestra en la determinación del componente principal. Esto significa que la señal detectada será una respuesta que no es solamente del componente principal (o analito) sino debido a otros componentes de la matriz. El efecto de matriz puede aumentar o disminuir la verdadera señal, lo que significa un error sistemático en la determinación analítica.

Para minimizar las interferencias de la matriz, se utiliza la curva de calibración por el método de adición patrón.<sup>[14]</sup>



La Adición Patrón se necesita para ganar seguridad en la utilización de las rectas de calibrado, o sea una correcta similitud en el comportamiento de patrones y problemas.

Las dudas se presentan en los sistemas analíticos complejos o para las muestras con matrices difícilmente reproducibles en los patrones, como en el caso de alimentos, muestras biológicas o del medio ambiente, y evidentemente cuando ocurren las dos circunstancias. La duda se presenta cuando las muestras no tienen la misma matriz, pero sin contaminación del metal, para preparación de los patrones de calibración. Una solución es preparar los patrones con la misma muestra. Para ello se toman varios volúmenes iguales de la dilución a analizar añadiendo a algunas de ellas cantidades conocidas de la especie química a determinar y todas las alícuotas se enrasan al mismo volumen. Con esto se dispone de una serie de preparaciones que contienen, además de la cantidad problema (no conocida), las cantidades adicionadas, incluyendo la adición cero y valores que cubren el margen de linealidad.

El método de las adiciones estándares se apoya en dos premisas no siempre validas; una suposición es que en el sistema analítico los patrones adicionados se comportan de la misma forma que lo hace la sustancia contenida en la muestra, pues no se puede asegurar que correspondan a la misma especie o combinación química (estado de oxidación o de complejación, etc.).

Otra suposición es que la relación señal/concentración mantiene la misma función lineal (concretamente la misma pendiente) fuera del margen calibrado, pues se deduce la concentración por extrapolación.

Si con el método de la adición patrón se detecta interferencias, se recomienda modificar las condiciones experimentales o utilizar modificaciones de matriz para eliminar o reducir al mínimo la interferencia.



## 4.4 Validación de métodos analíticos

Según la nueva ISO/IEC 17025:1999 para los laboratorios de ensayo y calibración, los requisitos técnicos, la nueva norma hace gran énfasis a los aspectos siguientes:

### 4.4.1 Validación de métodos

Se define como la confirmación mediante exámen y la aportación de evidencias objetivas que demuestren el cumplimiento de ciertos requisitos para el uso específico previsto. Se establece el requisito de validación de métodos cuando se trate de:

- a) Métodos no normalizados.
- b) Métodos diseñados/ desarrollados internamente.
- c) Métodos normalizados utilizados fuera de su campo de aplicación.
- d) Ampliaciones, modificaciones de métodos normalizados.

Las técnicas utilizadas para determinar el funcionamiento de un método deberían ser las siguientes:

- a) Calibración utilizando patrones de referencia o materiales de referencia
- b) Comparación de los resultados seguidos con otros métodos.
- c) Intercomparación de laboratorios
- d) Evaluación sistemática de los factores que influyen en los resultados.
  
- e) Estimación de la incertidumbre de los resultados basada en el conocimiento científico de los principios teóricos del método y experiencia práctica.

### 4.4.2 Estimación de la incertidumbre de medida



Se establece la necesidad de disponer y aplicar un procedimiento para estimar la incertidumbre de medida, se sugiere la Norma ISO 57725 y la GUÍA para la expresión de la incertidumbre.

#### **4.4.3 Trazabilidad de las mediadas**

Establece que todos los equipos para ensayo y/o calibraciones, incluyendo los equipos para realizar mediciones secundarias, que tengan un efecto significativo en la exactitud o validez de los resultados de ensayos calibraciones o muestreos, deben ser calibrados antes de ponerse en funcionamiento.

#### **4.4.4 Definiciones**

##### **4.4.4.1 Calibración:**

Conjunto de operaciones que permiten establecer, en condiciones específicas, la relación entre los valores indicados por un instrumento de medida o un sistema de medida, o los valores representados por una media de material o un material de referencia, y los valores correspondientes a una magnitud obtenidos mediante un patrón de referencia [IOMEC GUIDE 25,3.4:90].

##### **4.4.4.2 Exactitud de medida**

Grado de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado. El término “exactitud” cuando se aplica a un conjunto de resultados de mediciones implica la combinación de los componentes aleatorios y de un error



sistemático común o de un componente del sesgo. [ISO 5725-1,3.6:94] [ISO 3534-1,3.11:93].

#### 4.4.4.3 Incertidumbre de medida

Estimación que caracteriza el intervalo de valores en el que se sitúa, generalmente con una alta probabilidad dada, el valor de la magnitud medida. [UNE-EN 30012-1,3.7:94].

El concepto de incertidumbre la guía ISO 3534-1[ISO 1993], define incertidumbre como “una estimación unida al resultado de un ensayo que caracteriza el intervalo de valores dentro de los cuales se afirma que está el valor verdadero”

#### 4.4.4.4 Intervalo de trabajo

El intervalo de trabajo de un método es el intervalo de concentración en el que puede obtenerse una exactitud y precisión adecuadas al objetivo del método.

#### 4.4.4.5 Limite de Cuantificación

Es la concentración mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión. Se establece examinando una muestra o material de referencia apropiado., de acuerdo a las normas ISO y IUPAC, es:

$LDC = 10 S_{b_0} / b_1$ , donde  $S_{b_0}$  es la desviación estándar del blanco y  $b_1$  pendiente.

#### 4.4.4.6 Limite de Detección



Menor magnitud que puede examinarse de un analito en una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto, según la norma ISO Y IUPAC[ ] el  $LD = 3.29S_{b0} / b_1$ , donde  $S_{b0}$  es la desviación estándar del blanco y  $b_1$  pendiente.

#### 4.4.4.7 Linealidad

Es la relación entre la concentración de analito y la respuesta del método. Esta relación, denominada comúnmente curva patrón o curva de calibración, no tiene porqué ser lineal para que el método sea eficaz. Cuando no sea posible la linealidad para un método, se deberá encontrar un algoritmo adecuado.

#### 4.4.4.8 Precisión

Grado de concordancia entre resultados de mediciones obtenidas independientemente bajo condiciones establecidas.[ISO 5725-1,3.12:94][ISO GUIDE 30,3.5:92]. La precisión depende sólo de la distribución de errores aleatorios y no tiene ninguna relación con el valor verdadero o el valor especificado.

#### 4.4.4.9 Repetibilidad

Precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método con el mismo operador, utilizando el mismo instrumento de

medida y durante un corto intervalo de tiempo.[ISO 5725-1 3.13,3.14:94] [ISO 3534-1,3.15 3.16:93].

#### 4.4.4.10 Reproducibilidad





Precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, sobre el mismo mensurando, con diferentes operadores, diferentes equipos de medida, en diferentes laboratorios, etc. [ISO 5725-1, 3.17,3.18:94].

#### **4.4.4.11 Selectividad**

El grado por el cual un método puede determinar un analito particular dentro de una mezcla compleja, sin ser interferido por otros componentes de la mezcla.[WELAC/EURACHEM:93].

#### **4.4.4.12 Sesgo**

Diferencia entre la esperanza matemática de los resultados de una medición y el valor de referencia aceptado.[ISO 5725-1, 3.8:01994]. El sesgo es un error sistemático total en contraposición al error aleatorio.

### **4.5 Evaluación de la incertidumbre en las mediciones analíticas**

Definiciones: La evaluación de la incertidumbre esta basada en las leyes de la probabilidad y son cuantificadas por medio del análisis estadístico de series de observaciones.

En 1993, la ISO propuso definiciones más generales de incertidumbre que pueden aplicarse no solamente a métodos que no se basan en observaciones.

#### **4.5.1 Incertidumbre de medición**



Es un parámetro asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que pudieran razonablemente ser atribuidos a la medición (cantidad sujeta a medición: temperatura, mol, volumen, corriente, absorbancia, etc.)

#### **4.5.2 Incertidumbre estándar**

Cuando se expresa como desviación estándar.

#### **4.5.3 Incertidumbre estándar compuesta o combinada**

Cuando los resultados son obtenidos por combinación de incertidumbre estándares de otras variables.

#### **4.5.4 Incertidumbre expandida**

Es la fracción en la cual está comprendido el resultado de una medida, donde se distribuyen los valores que pueden atribuirse al midiendo con un alto grado de confianza.

La incertidumbre estándar de un parámetro (Ej. Concentración molar de un ácido) que depende de varias observables (masa del estándar primario, pureza, volumen del estándar, peso formula del estándar primario), se obtiene por combinación de las incertidumbres estándares de las diferentes observaciones através de la ley de la propagación de la incertidumbre o (propagación de errores).

La aplicación de esta ley se puede ver en los siguientes casos:

- a) Sea  $Y$  un parámetro con dos observables  $O$  y  $P$ , que obedece a la siguiente expresión:



$Y = O + P$ , la incertidumbre en  $Y$  se calcula aplicando la expresión de Taylor para diferencias finitas  $\delta_y$  que representa el error en  $Y$ . Transformando los errores en forma de varianza se tiene las siguientes expresiones:

$$\text{var}(y) = \frac{1}{n} \sum_1^n \delta y^2$$

$$\text{var}(y) = \left(\frac{\delta y}{\delta o}\right)^2 \text{var}(o) + \left(\frac{\delta y}{\delta p}\right)^2 \text{var}(p) + Co \text{var}(o, p)$$

La incertidumbre estándar de  $Y$  es la raíz cuadrada de la varianza.

$$u(y) = \sqrt{\text{var}(y)}$$

En términos de las incertidumbres estándares y considerando que  $O$  y  $P$  no está correlacionada, la incertidumbre combinada para  $Y$  es:

$$u(y) = \sqrt{u(o)^2 + u(p)^2}$$

**b)** Si el parámetro  $Y$  obedece a la siguiente expresión:

$$y = \frac{op}{qr}$$

La incertidumbre estándar de  $Y$  será función de las incertidumbres estándares relativos. Aplicando la ley de propagación de la incertidumbre la expresión para la incertidumbre relativa de  $Y$  es:

$$\frac{v(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{v(o)}{o}\right)^2 + \left(\frac{v(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{v(q)}{q}\right)^2 + \left(\frac{v(r)}{r}\right)^2}$$

Se puede ver que en expresiones que involucran multiplicación y/o divisiones, la incertidumbre estándar del parámetro se puede expresar en función de las incertidumbres estándares relativos de las observables.



- c) Al analizar un parámetro que es función exponencial de las observables su incertidumbre estándar se evalúa aplicando la propagación de la incertidumbre.

Por ejemplo, la transmitancia T en función de la absorbancia.

Liberalizando se tiene:  $A = -\log T$ ,  $T = 10^{-A}$

La incertidumbre de la absorbancia,  $u(A)$ , se expresa como función de la incertidumbre de la transmitancia.

$$u(A) = \frac{1}{\ln} u(T)$$

#### 4.6 Incertidumbre en mediciones de masa y volumen

La incertidumbre absoluta ( $a$ ) de una balanza analítica o de un material volumétrico tales como: Balones de aforo, buretas, pipetas, etc. Es especificada por el fabricante. Para la balanza analítica  $a$  es 0.1 mg ó 0.0001g y para una bureta de 50 ml clase A, la incertidumbre especificada es 0.05 ml. Como no se conocen los intervalos de confianza la incertidumbre tiene una distribución triangular y la incertidumbre estándar se calcula dividiendo  $a$  por la raíz de 6.

$$U(b) = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

Durante el proceso de calibración de la balanza analítica, se determina la repetibilidad en la pesada, expresada como desviación estándar ( $S$ ) y la incertidumbre combinada  $U_c$  se obtiene tomando en cuenta  $U(b)$  y 2 veces la varianza ( $S^2$ ), el factor 2 indica doble pesada por diferencia.



$$U_c = \sqrt{U(b) + 2S^2}$$

La incertidumbre expandida, tomando en cuenta que obedece a la distribución normal con un 95% de nivel de confianza, se expresa como:  $U_e = 1.96 \cdot U_c$

Aplicando este concepto al caso de la balanza, se puede determinar la cantidad mínima que se debe pesar en la balanza analítica para obtener un error máximo de 0.1%.

$$M \geq \frac{U}{0.1} 100$$

#### 4.7 Calibración de equipo volumétrico (vidriería)

La tolerancia del equipo volumétrico depende del cuidado con que se calibra en la fábrica y de la correcta manipulación del mismo (uso, limpieza etc.).

Cuando en alguna determinación se ha de utilizar cristalería volumétrica, como pipetas, buretas, balones aforados, etc., el analista debe estar completamente seguro del volumen que estos instrumentos contienen o entregan.

Es por ello, que se deben realizar pruebas para comprobar si existen errores en el material volumétrico.

En el comercio, se ofrecen principalmente tres tipos de cristalería volumétrica. La cristalería certificada, se vende acompañada de un certificado que garantiza su calibración, la cristalería tipo A, se calibra en la fábrica con la misma tolerancia que la anterior, pero se distribuye sin el certificado de calibración. Este último



material de vidrio, es de alta calidad y por lo general, se utiliza en labores de investigación y en laboratorios analíticos que siguen un programa de garantía de calidad de sus datos.

También se ofrece en el mercado, la cristalería tipo B. Esta vidriería se calibra en las fábricas con tolerancias del doble de la vidriería tipo A, es la más utilizada en los laboratorios de enseñanza debido a su precio.

Las líneas o divisiones en la vidriería se graban con ácido fluorhídrico, con sistemas abrasivos o con pinturas permanentes. El ancho de las líneas no debe sobre pasar los 0.4 mm para vidriería con divisiones múltiples o los 0.6 mm para aquellas en que solo aparece una marca. Además, la vidriería ha de traer marcada la capacidad, la temperatura a la cual debe usarse y si la pieza fue calibrada para verter TD (To Deliver) o par contener TC (To contain). De esta forma, TD a 20°C indica que la marca corresponde al volumen de agua destilada libre de aire a 20 °C, que la pieza entregada cuando se vacía.

El método general de calibración para la vidriería volumétrica, consiste en medir la masa de volumen de agua destilada que él, aparato contiene o entrega. A partir de la densidad del agua a la temperatura de medición, se calcula el volumen real que el instrumento mide. La diferencia entre el volumen real y el marcado en el instrumento define el error introducido en la medida.

Para calibrar la vidriería volumétrica se utiliza una temperatura estándar. El instituto Nacional y Tecnología (NIST) de los Estados Unidos recomienda que se utilice 20°C como temperatura estándar.

Esta misma temperatura se emplea en los países comunitarios europeos y en la mayoría del resto del mundo, incluyendo en ella a nuestro país.



Como la temperatura del laboratorio no siempre es de 20°C y la capacidad de unos recipientes varía en función de la temperatura se debe corregir la lectura de volumen en concordancia con la expansión o concentración del vidrio.

Estas correcciones en la mayoría de los casos no son importantes, habida cuenta que se produce un error de 5 partes por diez mil por cada 5 grados de variación en la temperatura, por debajo o por encima de los 20°C. Por otra parte, los cambios de temperatura afectan mayormente al volumen de la disolución; una variación de 5°C produce un cambio en el volumen del orden de una parte por mil.

En el cuadro I se dan las densidades absolutas del agua a varias temperaturas.

<b>Cuadro I</b>			
Densidad absoluta del agua a varias temperaturas			
<b>Temperatura °C</b>	<b>Densidad g/ml</b>	<b>Temperatura °C</b>	<b>Densidad g/ml</b>
18	0.998595	26	0.996783
19	0.998405	27	0.996512
20	0.998203	28	0.996232
21	0.997992	29	0.995944
22	0.997770	30	0.995670
23	0.997538	31	0.995360
24	0.997296	32	0.995050
25	0.997044	33	0.994730

#### 4.8 Calibración por pesada

Este método consiste en medir la masa de agua vertida o contenida por el equipo volumétrico. Es necesario corregir la masa medida, por el empuje del aire (Principio de Arquímedes) para obtener la masa en el vacío. Este efecto es muy



marcado cuando la densidad del líquido es muy diferente de la pesas. La siguiente ecuación permite hacer esta corrección:

Donde :

$M_{\text{vacío}}$  = masa del líquido en el vacío.

$M$  = masa del líquido sin corregir.

$D_{\text{xxx}}$  = densidades respectivamente, del aire, líquido y de las pesas.

$$M_{\text{vacío}} = m^* \left[ 1 + d_{\text{aire}} \left( \frac{1}{d_{\text{liq}}} - \frac{1}{d_{\text{pesas}}} \right) \right]$$

La densidad del aire se obtiene una vez que se conoce la presión barométrica y la temperatura del lugar donde se hizo la pesada, en el cuadro II aparece algunas densidades del aire en función de la presión barométrica.

Cuadro II								
Densidad del aire en g/cm <sup>3</sup>								
Presión baromet. mm Hg	18	20	22	24	26	28	29	30
760	0.00121	0.0012	0.0012	0.00119	0.00118	0.00117	0.00116	0.00116

Si se trabaja a una temperatura considerablemente diferente a la temperatura de calibración, de forma tal que se modifique el volumen del aparato, sería necesario hacer la corrección por la dilatación o concentración del vidrio, según sea necesario. Tal corrección se logra con la ecuación:





$$V_{20^{\circ}\text{C}} = V_T + 0.000010 (T-20) V_T$$

Donde:

$V_{20^{\circ}\text{C}}$  = volumen a la temperatura de calibración, 20°C.

$V_T$  = volumen a la temperatura de trabajo.

0.000010 = coeficiente de dilatación cúbica del vidrio de borosilicato.

Esta corrección es casi siempre despreciable, en cuyo caso, el volumen del aparato a la temperatura de calibración y a la de trabajo, sería el mismo.

Una vez que se obtiene la masa en el vacío del líquido contenido o vertido por el equipo volumétrico, se divide ésta entre la densidad absoluta del líquido a la temperatura de trabajo y con esto se obtiene el respectivo volumen de calibración.

En el cuadro III se ofrecen las tolerancias permitidas por ASTM para el equipo volumétrico clase A.

**Cuadro III**  
**Tolerancia establecidas por ASTM**  
**Para varios equipos volumétricos de vidrio clase A.**

Capacidad	Pipeta		Bureta	Balón para		Probeta
ml	De bulbo	Graduada		Contener	Verter	
	Determinación espectrofotométrica de cromo en aguas residuales de	0.006	0.01	0.015	-	-
2	0.006	0.01	-	0.015	-	-
3	0.01	-	-	0.015	-	-
4	0.01	-	-	-	-	-



#### 4.9. Determinación de la incertidumbre expandida

$$U_{(x)} = \frac{a}{\sqrt{6}}, U_{(z)} = S \quad , \quad U_{(x)} \text{ es la incertidumbre estándar}$$

$$U_{(c)} = \sqrt{U_{(x)}^2 + U_{(z)}^2} \quad , \quad U_{(c)} \text{ es la incertidumbre combinada}$$



$$U_{(e)} = 1.96 * U_{(y)} \quad , \pm Ue = \text{incertidumbre expandida a un 95\% de confianza}$$

#### 4.10 Calibración de cristalería

Los datos obtenidos en la calibración de las, pipetas volumétricas y graduadas, frascos volumétricos y buretas en la parte experimental, son mostrados en el anexo.

#### 4.11 Análisis de las fuentes de incertidumbres

El objetivo en esta etapa es listar todas las fuentes de incertidumbres para cada uno de los parámetros los cuales afectan el valor de la medición.

Pureza (p): La pureza del estándar primario es señalada en el certificado del distribuidor como %  $\pm$  incertidumbre porcentual, por lo tanto P es obtenido al dividir dichos valores entre cien.

Masa (m): La segunda etapa de la preparación involucra la pesada del estándar 1° para preparar 1000 ml de solución estándar.

Las pesadas relevantes son:

1. El peso del beaker con el estándar primario.
2. El peso del beaker sin el estándar primario.



Obteniendo el peso del estándar primario por diferencia de peso.

Las fuentes de incertidumbres para cada una de las pesadas son:

La variabilidad de una a otra y la contribución debido a la incertidumbre en la función de calibración en la escala. Esta función de calibración tiene dos fuentes potenciales de incertidumbre:

La sensibilidad de la balanza y su linealidad.

La sensibilidad puede ser despreciada ya que el peso por diferencia se hace en la misma balanza con un rango muy estrecho.

Volumen (V): El volumen de la solución contenida en el frasco volumétrico está sujeto a 3 mayores fuentes de incertidumbre:

1. La incertidumbre en el certificado del volumen interno del frasco.
2. La variación en el llenado del frasco a la marca.
3. La temperatura del frasco y la solución difieren de la temperatura a la cual el volumen del frasco fue calibrado.

Peso molecular (F): La incertidumbre en la fórmula molecular puede ser determinada por la combinación de las incertidumbres en, los pesos atómicos de cada elemento que la componen. El valor de la incertidumbre del peso atómico de un elemento es publicado por la IUPAC. <sup>[15, 16, 17]</sup><

#### **4.12 Parámetros a determinar**

Para demostrar que un método es adecuado para la aplicación que se pretende es preciso determinar mediante estudios de laboratorio sus características de funcionamiento (parámetros), que pueden incluir:



- a) Exactitud (Sesgo)
- b) Precisión ( Repetibilidad, Reproducibilidad)
- c) Selectividad
- d) Intervalo de trabajo/ rango
- e) Linealidad
- f) Límite de detección
- g) Límite de cuantificación
- h) Incertidumbre**

## V. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Materiales y Reactivos

#### Equipos



Espectrofotómetro UV/V Modelo 6105 Jewuy

pH-metro HANNA, modelo HI 931401

Balanza analítica Sartorius modelo BP 210 S

### **Materiales**

Bureta 50 ml

Pipetas volumétricas de 1 ml, 2 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml

Pipetas graduadas de 5 ml, 10 ml

Balones aforados de 25 ml, 100 ml, 250 ml y 1000 ml

Agitador de vidrio

Erlenmeyer de 250 ml

Vaso de precipitado de 30 ml, 50 ml, 250 ml, 600 ml

Goteros, pizetas, cocinas, espátulas

Termómetro

Frascos plásticos de 125 ml y 1 litro

Vidrio de reloj

### **Reactivos**

Cromato de Potasio (Merck), 99.9 %

Hidróxido de Potasio (Merck), GR

Hidróxido de sodio (Mallinckrodt), 98.7%

Peróxido de Hidrógeno 30 vol. (Merck)

Ácido Nítrico (Merck), GR

Nitrato de Cromo (III) Nonahidratado (Merck), 83.06%

Tiosulfato de sodio (Merck), 99.5%

Yodato de potasio (Merck), GR

Almidón (Fisher Chemical), GR

Ácido sulfúrico (Merck), GR



Ioduro de Potasio (Merck), GR

Ácido clorhídrico, (Merck), GR

## 5.2 Procedimiento

### 5.2.1 Limpieza de Cristalería

En el lavado de la cristalería se utilizaron soluciones de  $\text{HNO}_3$  al 20% y KOH al 12% en alcohol etílico. La cristalería ya limpia y seca se sumergió completamente en una solución de KOH etanólica durante 24 horas, luego se lavó con abundante agua de grifo para eliminar todo el residuo de KOH etanólica.

Se seco y posteriormente todo el material se colocó en solución de  $\text{HNO}_3$  al 20% durante siete días y se lavó con suficiente agua destilada y se seco<sup>[16]</sup>. Métodos para lavar equipo para análisis de trazas.)

### 5.2.2 Preparación de Soluciones

Solución de Hidróxido de potasio etanólica al 12%:

Hidróxido de potasio.....12g  
Alcohol a 95° hasta enrase .....100ml

Solución de ácido nítrico al 20%

Ácido nítrico.....20 ml  
Agua destilada hasta enrase.....100ml

Solución de Hidróxido de potasio 0.05N

Hidróxido de potasio.....0.2805g



Agua destilada.....100 ml

Solución de Cromato de potasio en Hidróxido de potasio 0.05N

Cromato de potasio.....0.004g

Solución de hidróxido de sodio.....100ml

Solución de Hidróxido de Sodio 0.1N

Hidróxido de sodio.....4g

Agua destilada.....1000ml

Solución 50 ppm de Cromato de Potasio en NaOH 0.1N

Cromato de potasio.....0.1867g

Solución de Hidróxido de sodio 0.1N.....1000ml

Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N

Disolver 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y agregar de 2-3 lentejas de NaOH en 600 ml de agua destilada caliente y aforar a 1 litro. Luego de preparada la solución estandarizarla frente a una solución patrón de yodato de potasio. Guardar en frasco color ámbar.

Estandarización de la solución de tiosulfato de sodio 0.1N con  $\text{KIO}_3$

Se disolvieron 0.075 g de  $\text{KIO}_3$  en un poco de agua destilada y se aforo a 100 ml, se tomaron alícuotas de 25 ml a las que se le agregaron 10 ml de KI al 10% y 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% para valorarse, obteniéndose una concentración de tiosulfato de sodio 0.11283N.

Solución de yoduro de potasio 10%





Disolver 100 g de KI en aproximadamente 600ml de agua destilada y luego aforar a 1 litro.

Solución de almidón 2%

Disolver 2 g de almidón calidad reactivo y 0.2 g de ácido salicílico como conservador, en 100 ml de agua destilada caliente, guardar en frasco color ámbar.

### 5.2.3 Calibración Espectrofotómetro UV/V

Se determinó la Longitud de onda en el máximo de absorción utilizando una solución de 40 ppm de cromato potásico en hidróxido de potasio 0.05N.

Se determinó la precisión de la absorbancia en el máximo de absorción midiendo el %T.<sup>[18]</sup>

### 5.2.4 Selección de la Longitud de Onda Analítica

Se determinó la Longitud de onda máxima de absorción utilizando la solución de 40 ppm de Cromato de potasio en hidróxido de sodio 0.1N variando la Longitud de onda desde 300 nm a 400nm y leyendo las absorbancias respectivas.

### 5.2.5 Preparación de la Curva de Calibración

Se preparó una solución madre de 50 ppm de Cromato de potasio en hidróxido de sodio 0.1N y luego se tomaron alícuotas de 4 ml, 8 ml, 12 ml, 16 ml, 20 ml y luego se aforó cada una a 100ml con hidróxido de sodio 0.1N obteniéndose respectivamente estándares de 2 ppm, 4 ppm, 6ppm, 8 ppm y 10 ppm de cromato de potasio.



### 5.2.6 Preparación Curvas de Adición Patrón

Se tomó 0.5 ml de muestra y luego se le añadieron 0, 4, 8, 12, 16 y 20 ml respectivamente de estándares de 0, 2, 4, 6, 8, y 10 ppm respectivamente y luego se aforó a 100 ml con NaOH 0.1N.

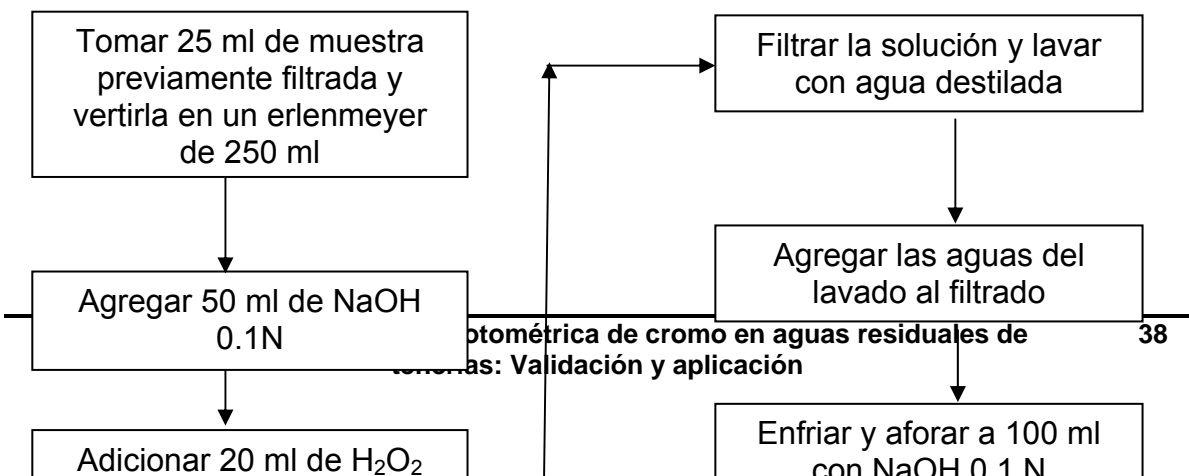
### 5.2.7 Preparación de Muestras

Se tomaron 25 ml de muestra (previamente filtrada) y se vertió en un erlenmeyer de 250 ml. Posteriormente se agregaron 50 ml de NaOH 0.1N y seguidamente se adicionaron 20 ml de peróxido de hidrógeno de 30 vol.

Esta solución fue calentada por 20-25 minutos, luego se agregó un clavo limpio de ½ pulgada y se continuó el calentamiento de 10-15 minutos hasta oxidación completa (solución se vuelve amarilla).

Se filtró la solución en caliente y se lavó el precipitado con agua destilada caliente y se agregaron las aguas de lavado al filtrado, luego se enfrió y se aforó a 100ml con NaOH 0.1N y se leyó absorbancia en espectrofotómetro.

### Flujograma Tratamiento de la muestra (Cr III a Cr VI)





### Flujograma: Método Cromato de Potasio (Cr VI)

(Preparación de la curva de calibrado)

Solución estándar 50 mg de Cr (VI)/L: Pesar 0.1869g de cromato y aforar a 1 litro con NaOH 0.1N

Tomar alícuotas del estándar de 50 mg de Cr (VI)/L de: 4, 8, 12, 16 y 20 ml respectivamente  
Determinación espectrofotométrica de cromo en aguas residuales de tenerías: Validación y aplicación



## VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Calibración del Equipo UV/Visible

El equipo se calibró con una solución de 40 ppm de Cromato de Potasio en Hidróxido de Potasio 0.05N, De acuerdo a la literatura <sup>[14]</sup> esta solución presenta dos picos de absorción, uno en la región UV a una longitud de onda de 275 nm y



otro en la región visible de 375 nm, con una absorbancia de 0.757 y 0.991 respectivamente.

El espectro obtenido experimentalmente corresponde a la región visible, mostrando un pico de absorción a 370 nm, con un valor de absorbancia de 1.10 9.

Para evaluar el error fotométrico se realizaron 30 lecturas (Transmitancia) en los máximos de absorción obteniéndose una desviación estándar de 0.02577 y un  $\Delta T$  de 0.02268.

Para encontrar el error relativo se utilizó la ecuación:

$$\Delta C/C = \Delta T \times 0.4343 / T \log T$$

Donde:

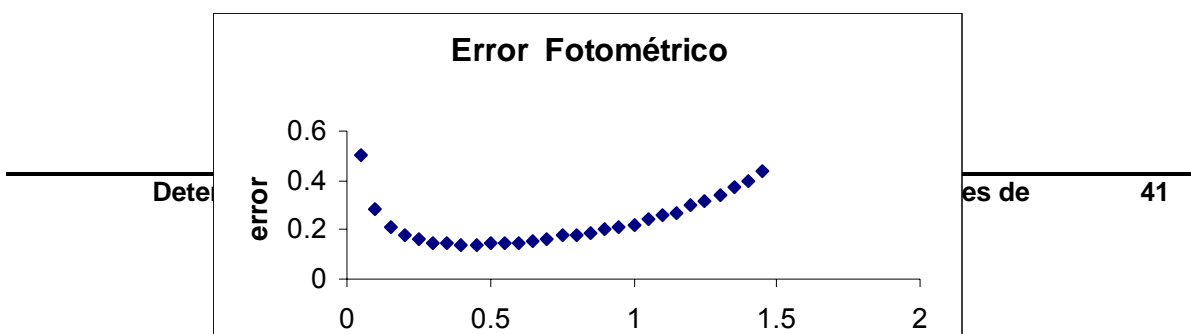
$\Delta T = 2S$  (dos veces la desviación estándar de las 30 lecturas de Transmitancia).

T= valores de Transmitancia teóricas.

Introduciendo valores de  $\Delta T$  y haciendo variar la transmitancia se obtiene la respectiva curva del error fotométrico que se muestra en la figura No 2. Error

fotométrico, se puede observar que para un intervalo de absorbancia entre 0.2 y 0.85 el error es menor que 0.2% .

**FIG No.2: Error Fotométrico**





Partiendo de la curva de calibrado procedimiento 5.2.5 se determinaron los siguientes parámetros de validación: límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, rango, repetibilidad.

## 6.2 Limite de detección

El límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) se determinó a partir del modelo de calibración de los datos de la tabla No 1. Datos concentración-absorbancia para límite de Detección (LD) y límite de cuantificación (LC).

**Tabla No 1: Datos concentración-absorbancia. Limite de Detección**



Concentración	Absorbancia
0	0.0339519
2	0.2266544
4	0.4058978
6	0.5947380
8	0.7749992
10	0.9600610

**Tabla No.2: Parámetros de regresión lineal LD-LC**

<b>b<sub>1</sub></b>	0.092348579
<b>b<sub>0</sub></b>	0.037641542
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9999
<b>Sb<sub>0</sub></b>	2.45E-03
<b>Sb<sub>1</sub></b>	4.04E-04

Con el parámetros de regresión lineal b<sub>1</sub> de la curva de calibración se pueden encontrar los límites de detección y cuantificación de Cr(VI) de acuerdo a las normas ISO Y IUPAC, la señal de detección se define como:

$LD = (3.29S_{b0} / b_1)$  y  $LC = (10S_{b0} / b_1)$ , donde  $S_{b0}$  es la desviación estándar de lecturas del blanco, obtenidas a partir de 20 lecturas del blanco y que tiene un valor de 0.0004 sustituyendo los valores se obtiene un  $LD=0.3931$  ppm y  $LC=0.3640$  ppm.

### 6.3 Linealidad y Rango

Para probar la linealidad se realizo una curva de calibración para cromo (VI) en un intervalo de concentraciones de 2 ppm a 10 ppm.



El valor del coeficiente de determinación “R<sup>2</sup>” para las curvas de Cromo (VI) se tomó del promedio de las curvas de calibración normal de ocho días consecutivos tabla No.3 y que tiene un valor de 0.9999, esto indica que en el rango de concentraciones de 2-10 ppm de cromato existe una buena linealidad.

#### 6.4 Evaluación de precisión o repetibilidad de la curva Normal

En la tabla siguiente se presentan las absorbancias de ocho días consecutivos con su respectivo promedio.

**Tabla No. 3: Promedio de las ocho curvas de calibración Normal**

	Promedio de las ocho curvas de calibración Cr (VI)								
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día7	Día 8	Promedio
ppm	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4	Abs 5	Abs 6	Abs 7	Abs 8	Media
0	0.0330	0.0330	0.0330	0.0340	0.0350	0.0350	0.0036	0.0330	0.0340
2	0.2257	0.2275	0.2270	0.2250	0.2272	0.2265	0.2275	0.2267	0.2267
4	0.4012	0.4070	0.4100	0.4030	0.4050	0.4070	0.4060	0.4080	0.4059
6	0.5935	0.5860	0.5980	0.5947	0.5957	0.5990	0.5940	0.5970	0.5947
8	0.7732	0.7740	0.7760	0.7750	0.7745	0.7765	0.7747	0.7760	0.7750
10	0.9610	0.9567	0.8600	0.9584	0.9595	0.9605	0.9617	0.9605	0.9600

Es importante comparar los resultados durante varios días para poder ver si hay repetibilidad en los resultados, para ello es necesario comparar las medias aplicando el análisis de varianza (ANOVA) de un factor. Primero se aplico el test

de Bartlett para verificar si hay homogeneidad en las varianzas. Los resultados de esta prueba son:  $X_c=0.0002$  (parámetro calculado) y  $X^2(0.95)=55.75$ , dado que  $X_c$  es menor que  $X^2_{0.95}$  se puede afirmar que las varianzas son homogéneas.





Una vez verificada esta homogeneidad se hizo el análisis de varianza cuyos resultados se muestran en la tabla No. 4

**Tabla No.4: Resultados de ANOVA 1F Curva Normal**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	GI	Cuadrática media
entre columnas	6.7634E-05	7	9.66199E-06
residual	3.98775314	28	0.142
total	3.98782077	35	

La razón entre la cuadrática media y la residual fue de 6.804E-05, comparándola con el valor de las tablas estadísticas a un nivel de confianza del 95 % ( $F_{0.95} = 2.36$ ) se puede decir que no hay diferencias significativas entre las medias. Esto confirma que hay repetibilidad en los resultados. La repetibilidad puede expresarse como el promedio de las varianzas y es de 0.1194 y la precisión intermedia que se expresa como: desviación de los promedios de cada día y tiene un valor de 1.7981E-06.

A partir de los resultados obtenidos en Bartlett y ANOVA, se ve que no hay diferencias significativas entre las varianzas ni las medias, por lo que podemos afirmar que el método es repetible, se dice que el método lineal es aceptable ya que las variaciones son debidas al modelo y no a los errores aleatorios.

#### **6.4.1 Control de calidad de la curva de calibración**

Para observar la repetibilidad en la curva de calibración se elaboro una carta de control con 10 puntos durante 8 días consecutivos, donde se presentan los límites de tolerancia de los parámetros de regresión. Los parámetros de regresión



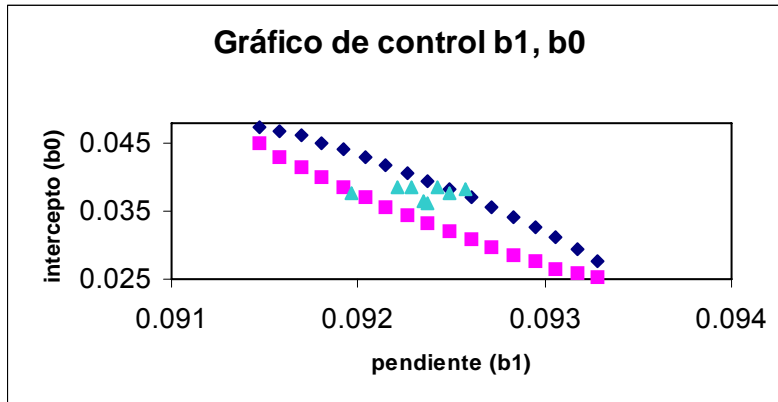
de las diferentes curvas de calibración para los diferentes días se muestran en la tabla No 5.

**Tabla No.5: Resultados de regresión lineal para cada una de las curvas**  
**DÍAS**

Parámetros	1	2	3	4	5	6	7	8
$b_1$	0.09249	0.09196	0.09257	0.09234	0.09221	0.09242	0.09228	0.09249
$b_0$	0.03547	0.03751	0.03814	0.03664	0.03842	0.03864	0.03854	0.03776
$Sb_0$	0.00294	0.00305	0.00309	0.00252	0.00271	0.00294	0.00221	0.00291
$Sb_1$	0.00486	0.00050	0.00051	0.00042	0.00044	0.00049	0.00036	0.00048
$R^2$	0.9999	0.9998	1.000	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999

Donde  $Sb_0$ = desviación estándar del intercepto y  $Sb_1$ = desviación estándar de la pendiente,  $b_1$ = pendiente,  $b_0$ = intercepto y  $R^2$ = coeficiente de determinación.

Si tomamos en cuenta que los parámetros de  $b_0$  y  $b_1$  están correlacionados, el modelo de correlación es una elipse por lo que, se puede afirmar que el modelo de calibración mantiene sus parámetros siempre y cuando los puntos estén en los límites establecidos dentro de la carta de control.

**Figura No 2 Carta de control de ocho días**

La construcción de esta Elipse se hizo a partir de los datos de la curva de calibración (anexos tabla No 12) para el primer día, tomando esta como referencia. Luego se comparan los parámetros de cada curva y se gráfica, donde cada punto pertenece a una curva de calibración a diferentes días. Como se puede observar todos los puntos caen dentro de la elipse, lo que nos confirma que existe repetibilidad en la curva de calibración normal al hacerlo en días diferentes.

### 6.5 Sensibilidad

El valor de la pendiente de  $b_1 = 0.0923$  nos proporciona información acerca de la sensibilidad del método, es el incremento de absorbancia por cada unidad de concentración.

### 6.6 Estudio de Repetibilidad o Precisión

La repetibilidad del método se realizó durante 4 días consecutivos utilizando el método (5.2.5) para un estándar de 5.36 ppm preparada una sola vez en el laboratorio y refrigerada a partir de un estándar de 50 ppm de cromo (VI).



Para evaluar la homogeneidad de las varianzas se utilizó el test de Bartlett, el cual consiste en comparar las varianzas entre el M calculado por Bartlett y la chi cuadrada de la tabla estadística ( $X^2$ ). El valor de M encontrado fue de 3.66 que al compararlo con la  $X^2$  al 95% de nivel de confianza que es de 16.92, por lo que se deduce que las varianzas son homogéneas.

Es importante comparar las medias entre los días, puesto que la muestra utilizada en la medición es la misma y no debe haber diferencias significativas entre ellas. Para saber si las medias son iguales fue necesario aplicar el análisis de varianza ANOVA de un factor.

**Tabla No.6: ANOVA 1 factor**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrática media
entre columnas	1.1267E-06	2	5.633E-07
residual	9.79E-06	9	0.000
total	1.0917E-05	11	

La razón entre la cuadrática media de la muestra y la residual es de 0.518 la cual al comparado con el valor encontrado de la tabla estadística a un nivel de confianza al 95% que es de 4.26 se puede deducir que no hay diferencias significativas entre las medias. El valor de repetibilidad es expresado como la raíz del promedio de las varianzas por día tiene un valor de 1.0878E-06 y el de precisión intermedia que se expresa como: Desviación de los promedios de cada día y tiene un valor de 1.4083E-07

A partir de los resultados obtenidos en Bartlett y ANOVA se puede decir que no hay diferencias significativas entre las varianzas ni las medias, por lo que se puede afirmar que el método es repetible.



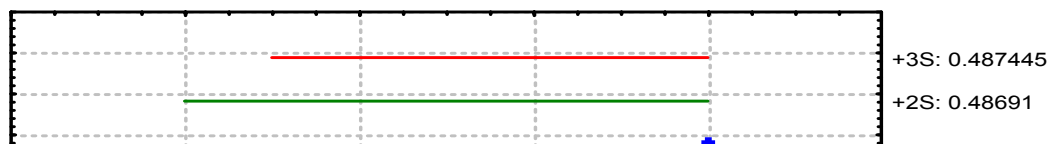
Para darle seguimiento al comportamiento de repetibilidad se realizaron cartas de control para cada estandar. Un diagrama de control es una gráfica en la que se presentan consecutivamente los valores de las medias muestrales de manera que se pueda tomar una acción correctora lo más rápido posible.

Se representa el valor de la media muestral  $\bar{X}$ , en función del tiempo y cuando el proceso esta bajo control de  $\bar{X}$  se distribuyen normalmente en torno al (promedio). Hay también dos pares de líneas horizontales en el diagrama: Las líneas de Alerta en  $\mu_0 \pm 2\sigma / \sqrt{n}$  ( $\mu_0 \pm 2S$ ) y las líneas de Acción en  $\mu_0 \pm 3\sigma / \sqrt{n}$  ( $\mu_0 \pm 3S$ ).

Entre los tres gráficos de control de repetibilidad se observa que las medias caen dentro del intervalo de las líneas de alerta y de acción por lo que tienen un comportamiento normal en torno a los promedios: para el estandar A con un promedio de 0.4858, estandar B con promedio de 0.4862 y estandar C con promedio de 0.4866 por lo que están bajo control y se considera que los tres estandares tienen una buena repetibilidad.

### Repetibilidad Submuestra A

Estandar de 5.36 ppm





## 6.7 Estabilidad

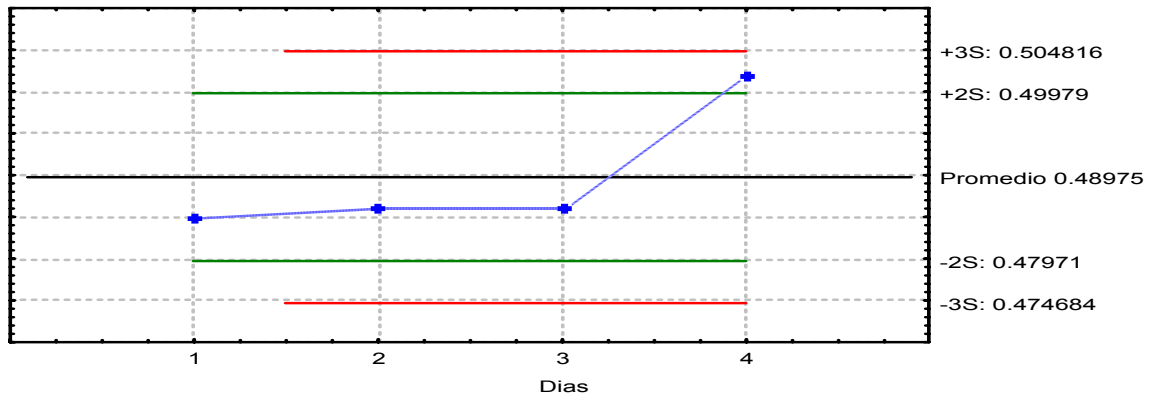


A partir de un estándar de 50 ppm de cromo (VI) preparado una sola vez el cual se dejó a temperatura ambiente en el laboratorio, se prepararon soluciones de 5.36 ppm por 4 días consecutivo utilizando el método (5.2.5).

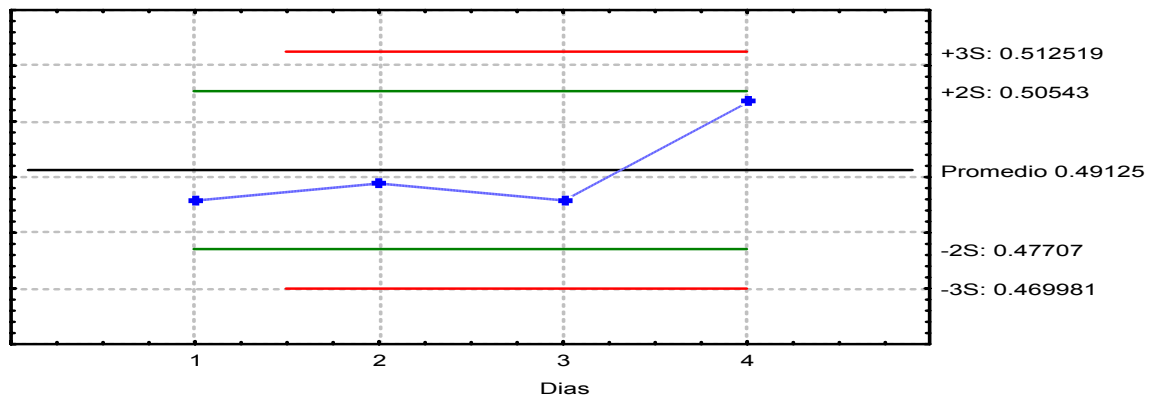
Para los estándares A, B y C se puede observar que los promedios respectivos son 0.4897, 0.4912, 0.4902 y que para el primero, segundo y tercer día la media aun se encuentra dentro de la zona de seguridad 2S, para los estándares A, B y C. Al cuarto día tienden a acercarse a la línea de alerta superior 3S los estándares A, B y C, estas se alejan del valor objetivo (promedio), por lo que indica que al cuarto día la solución cambia, aunque todavía se encuentra dentro de las líneas de alerta, para conocer con certeza si pierde estabilidad hay que prolongar el tiempo por más días.



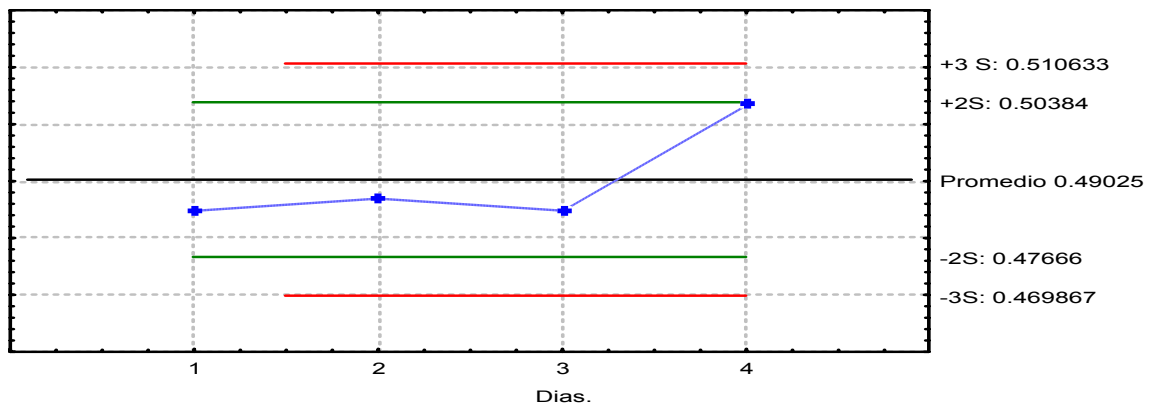
**Estabilidad. Submuestra A**  
*Estandar 5.36 ppm a temperatura Ambiente.*



**Estabilidad Submuestra B**  
*Estandar 5.36 ppm a temperatura ambiente.*



**Estabilidad Submuestra C**  
*Estandar 5.36 ppm a Temperatura ambiente*







## 6.8 Eficiencia de Oxidación

Debido a que el cromo presente en las aguas residuales se encuentra en estado de oxidación III y que en la metodología desarrollada se mide como cromo VI, se hace necesario someter la muestra a un proceso de oxidación; razón por la cual, debe ser evaluada la eficiencia de este proceso..

Para evaluar la eficiencia de oxidación de Cromo (III) a cromo (VI), se partió de una solución de 80 ppm de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Nitrato de Cromo (III) Nonahidratado) al cual se le determino la pureza (6.14), se prepararon estándares de 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm, y 10 ppm, a los que se hizo el tratamiento de oxidación (5.2.7).

Se obtuvieron los siguientes resultados de la tabla No 7:

**Tabla No 7: Eficiencia de Oxidación Cromo III a Cromo VI**

concentración	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia	Promedio Absorbancia
0	0.03674743	0.03724751	0.03774749	0.03724524
2	0.25224963	0.252	0.25	0.25141452
4	0.46617449	0.4602498	0.46349973	0.46182957
6	0.67674986	0.66732499	0.68274986	0.67757185
8	0.89449958	0.88474989	0.88949986	0.88957421
10	1.1	1.101	1.10449989	1.10183161

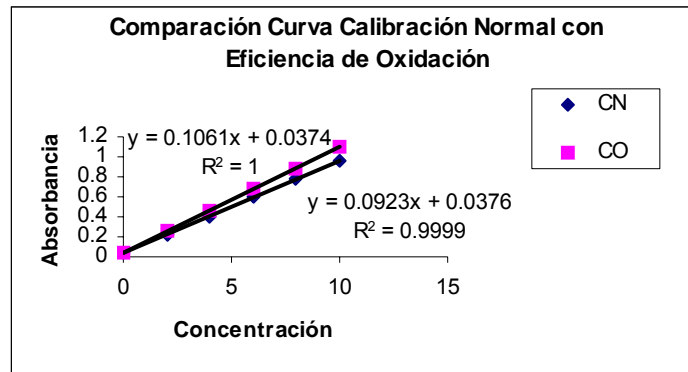
Los promedios de las absorbancias de la curva normal y eficiencia de oxidación se encuentran en tabla No 7 y la representación de esta curva de oxidación en el mismo gráfico con la curva normal se obtiene el gráfico No 1.



**Tabla No 8: Promedios de Absorbancia Curva normal-Eficiencia de Oxidación**

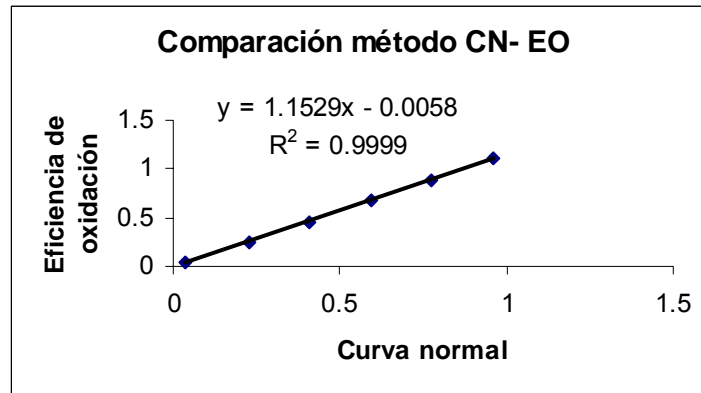
Curva normal	Efic. Oxidac.
0.03395192	0.03724524
0.22665437	0.25141452
0.40589782	0.46182957
0.59473795	0.67757185
0.77499923	0.88957421
0.960061	1.10183161

**Gráfico No.1. Comparación Curva Calibración Normal – Eficiencia Oxidación**



Al comparar la pendiente de la curva de eficiencia de oxidación ( $b_1=0.1061$ ) con la pendiente de la curva normal ( $b_1=0.0923$ ), se puede decir que se obtiene un 100% de eficiencia de oxidación ya que los valores no difieren mucho. La mayor pendiente se puede adjudicar a los diferentes errores sistemáticos del proceso de oxidación de la muestra.

Si se compara los dos métodos analíticos haciendo uso de las rectas de regresión lineal, graficando en el eje "X" la curva normal y en el eje "Y" la curva de oxidación se obtiene el gráfico No 2.

**Grafico No 2. Comparación método Curva CN-EO**

En donde nos muestra que el valor de  $R^2$  se aproxima a 1, por lo que los datos están correlacionados entre sí. Se confirma que el proceso de oxidación es eficiente.

### 6.8.1 Evaluación de Repetibilidad de las Curvas de Eficiencia de Oxidación

Al comparar los resultados durante los 3 días consecutivos para poder ver si hay repetibilidad de los resultados, fue necesario comparar las medias aplicando el análisis de varianza (ANOVA) de un factor. Primeramente se aplicó el test de Bartlett para verificar si hay homogeneidad en las varianzas. Los resultados de esta prueba son:  $X_c=0.00014$  (parámetro calculado) y  $X^2_{0.95} = 25$ . Dado que  $X_c$  es menor que  $X^2_{0.95}$  se puede afirmar que las varianzas son homogéneas.

Una vez verificada esta homogeneidad se procedió al análisis de varianza cuyos resultados se muestran en la tabla 9.

**Tabla No 9: Resultados de ANOVA – Eficiencia de Oxidación**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	GI	Cuadrática media
Entre columnas	3.32245E-0.5	2	1.662233E-0.5
Residual	2.44573499	15	0.163
Total	2.44576824	17	

La razón entre la cuadrática media y la residual fue de  $1.0197E-4$  comparándola con el valor de las tablas estadísticas a un nivel de confianza del 95% ( $F_{0.95} = 3.68$ ) se puede decir que no hay diferencia significativas entre las medias. Esto confirma que hay repetibilidad en los resultados. La repetibilidad puede expresarse como el promedio de las varianzas en este caso es de 0.1587, y el de precisión intermedia que se expresa como desviación de los promedios de cada día y tiene un valor de  $2.770E-06$ .

### 6.8.2 Determinación de la pureza de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Se peso 0.5001 g de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . y aforo a 25 ml, se le agrego 2 ml de NaOH 6M y 40 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30 %. Y se llevo a 100 ml con NaOH 0.1N.

A 25 ml de muestra se añadió unas gotas de HCl (c) y 10 ml de KI al 10%, se valoró con tiosulfato 0.1128 N.

Cálculos:

Para 25 ml de muestra, el contenido de cromo se calcula de la forma siguiente:

$$\text{mg Cr}_2\text{O}_7^{2-} = (V\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \times M\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) (215.992 \text{ mg}) \text{ Mn} / 6 \text{ meq/mM}$$

donde :



$V \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$  = volumen gastado de tiosulfato de sodio

$M \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$  = molaridad del tiosulfato de sodio

$\text{mg Cr}_2\text{O}_7^{2-} = (6.9 \text{ ml} \times 0.11283\text{N}) (215.992 \text{ mg/Mn}) / 6 \text{ meq/ mM}$

$\text{mg Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 28..0259 \times Fd$

Factor de dilución =  $100/25 = 4$

$\text{mg Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 112.1037$

$\text{g Cr}^{3+} = 0.1121 \text{ g Cr}_2\text{O}_7^{2-} \times 104 \text{ g Cr}^{3+} / 215.992 \text{ g Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

$\text{g Cr}^{3+} = 0.0539$

Gramos de  $\text{Cr}^{3+}$  experimental:

$0.0539 \text{ g Cr}^{3+} \times 400.15 \text{ g Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / 51.996 \text{ g Cr}^{3+} = 0.4153 \text{ g Cr}^{3+}$

Siendo el porcentaje de pureza de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  :

$\% \text{ pureza} = (0.4153 \text{ g experimental} / 0.5001 \text{ g pesado}) \times 100$

$\% = 83.06$

## 6.9 Evaluación del efecto de Matriz

Para estudiar el efecto de matriz se utilizó el método de adición patrón. Se trató una muestra según procedimiento (5.2.7), se hicieron 3 curvas de calibración durante 3 días consecutivos y luego se utilizó el análisis de regresión lineal simple, obteniéndose los resultados de la tabla No 10.

**Tabla No.10: Datos de curva de adición patrón**

Conc.Cr (VI) (ppm)	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia	Promedio Absorbancia
0	0.33250	0.3380000	0.338	0.33615569
2	0.53024982	0.5420000	0.52749976	0.53321296
4	0.7069997	0.7144998	0.7269931	0.71611682
6	0.9050000	0.9004999	0.9063499	0.90391321
8	1.0880000	1.0797497	1.07049988	1.07939284
10	1.2664999	1.2939961	1.26974993	1.27668996

El efecto de matriz se evalúa cuando se compara esta curva con la de calibración normal. Los resultados de los promedios de calibración normal se presentan en la tabla No 11.

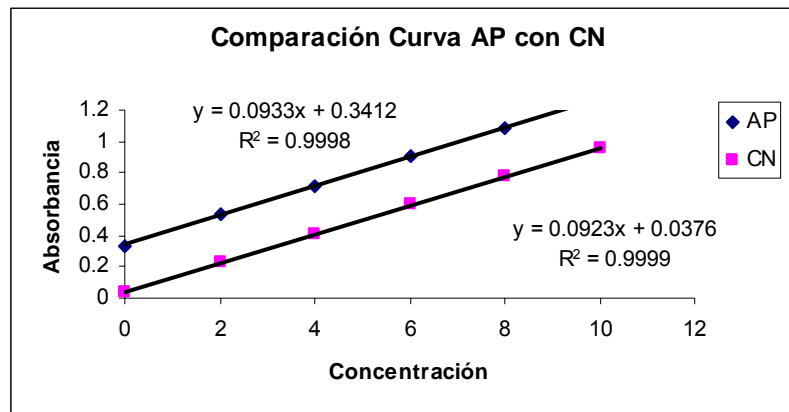
**Tabla No.11: Promedio de Curva de Calibración normal**

Concentrac.	Abs.Promedio
0	0.03395192
2	0.22665437
4	0.40589782
6	0.59473795
8	0.77499923
10	0.960061

Representando esta curva de adición patrón en el mismo gráfico con la curva normal se obtiene el gráfico No 3.

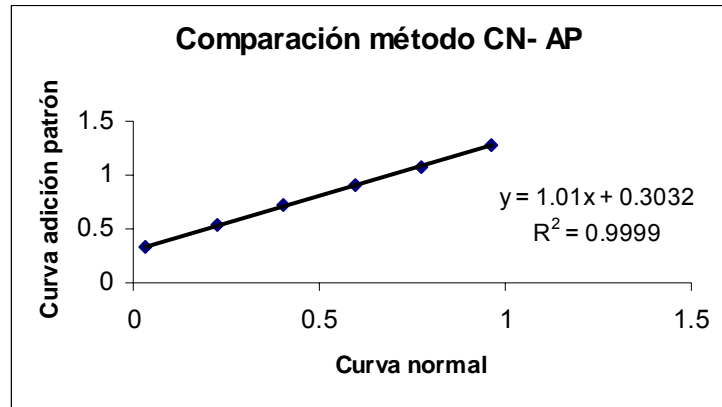


**Gráfico 3. Curvas de calibración para evaluar el efecto de matriz en la determinación de Cr total**



Al comparar las dos pendientes se obtiene para la curva AP una pendiente de 0.0933 y para la curva normal de 0.0923, por lo que se puede decir que ambas pendientes son casi iguales y son paralelas, lo que demuestra que la muestra en estudio no presenta efectos de matriz

Haciendo uso de las rectas de regresión lineal para comparar los métodos analíticos, al graficar los promedios de absorbancia de ambos resultados se obtiene la recta del gráfico No 4.

**Grafico No 4. Comparación método Curva calibración normal-adición patrón**

En donde nos muestra que el valor de  $R^2$  se aproxima a 1, por lo que los datos están correlacionados entre sí.

**6.9.1 Porcentaje de recuperación**

Los métodos analíticos no siempre miden todo el analito de interés presente en la muestra, de manera que debe evaluarse el con que esto se lleva a cabo.

Una forma de evaluar la eficiencia de la medición es adicionando a la muestra cantidades conocidas de analitos en diferentes niveles y evaluar estas cantidades mediante el método en cuestión, por consiguiente para evaluar el % R en la determinación, se realiza por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de recobro} = (b_1(\text{AP}) / b_1(\text{CN})) \times 100$$

Donde  $b_1(\text{AP})$  es la pendiente de la curva de adición patrón y  $b_1(\text{CN})$  es la pendiente de la curva de calibración normal o patrones puros (tabla No 3). Del gráfico No 2 se observa que  $b_1(\text{AP}) = 0.0933$  y  $b_1(\text{CN}) = 0.0923$ , siendo el % de





de recuperación  $\%R=99\pm 1.24$ , lo que confirma que la respuesta obtenida es toda del analito y que no existe efecto depresor o intensificador de la respuesta en este caso.

El intervalo de confianza se obtuvo a partir de la incertidumbre combinada, y de las incertidumbres relativas de cada curva. (calibración normal y curva de adición patrón).

Donde

$S_{b1} (AP)$  = Desviación estándar de la pendiente de curva de adición patrón

$S_{b1}(CN)$  = Desviación estándar de la pendiente de curva normal

$b_1(AP)$  = pendiente curva de adición patrón

$b_1(CN)$  = pendiente curva normal

$V (AP)$  = Incertidumbre relativa adición patrón

$V (CN)$  = Incertidumbre relativa curva normal

$V_C$  = Incertidumbre combinada de las dos rectas: AP y CN

$V_e$  = Incertidumbre expandida

Los valores de las respectivas incertidumbres son obtenidas a través de las siguientes ecuaciones:

$$V (AP) = \left( V_{sb1}/V_{b1} \right)_{AP}$$



$$V_{(CN)} = \left( V_{sb1}/V_{b1} \right)_{CN}$$

$$V_c = \% R \sqrt{\left( \frac{V_{sb1}}{b_1} \right)_{AP}^2 + \left( \frac{V_{sb1}}{b_1} \right)_{CN}^2}$$

$$V_c = 99 \sqrt{\left( \frac{0.0006}{0.0933} \right)_{AP}^2 + \left( \frac{0.0004}{0.0923} \right)_{CN}^2}$$

$$V_C = 0.0064 \times 99$$

$$V_e = 1.96 \times V_C$$

$$V_e = \pm 1.24$$

### 6.9.2 Evaluación de precisión o repetibilidad de la curva Adición Patrón

Es importante comparar los resultados durante varios días (tabla No 10, pág 58) para poder ver si hay repetibilidad en los resultados, para ello es necesario comparar las medias aplicando el análisis de varianza (ANOVA) de un factor. Primero se aplicó el test de Bartlett para verificar si hay homogeneidad en las varianzas. Los resultados de esta prueba son:  $X_c=0.3277$  (parámetro calculado)



y  $X^2(0.95)=21.03$ , dado que  $X_c$  es menor que  $X^2_{0.95}$  se puede afirmar que las varianzas son homogéneas.

Una vez verificada esta homogeneidad se hizo el análisis de varianza cuyos resultados se muestran en la tabla No. 12.

**Tabla No. 12: Resultados de Anova Adición Patrón**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrática media
entre columnas	0.01769263	2	0.008846317
residual	1.689337178	12	0.141
total	1.70706442	14	

La razón entre la cuadrática media y la residual fue de 0.063 comparándola con el valor de las tablas estadísticas a un nivel de confianza del 95 % ( $F_{0.95} = 3.89$ ) se puede decir que no hay diferencias significativas entre las medias. Esto confirma que hay repetibilidad en los resultados. La repetibilidad puede expresarse como el promedio de las varianzas y es de 0.1067, con una precisión intermedia que se expresa como: desviación de los promedios de cada día y tiene un valor de 0.0017

A partir de los resultados obtenidos en Bartlett y ANOVA, se ve que no hay diferencias significativas entre las varianzas ni las medias, por lo que podemos afirmar que el método es repetible.



## 6.10 Concentración de Cromo en la muestra

Se encontró la concentración de cromo en la muestra en base al análisis de regresión lineal simple de la curva de calibración normal a partir de la ecuación de la recta :  $A = b_1 C_x + b_0$  ,

despejando  $C_x$  se obtiene:

$$C_x = (A - b_0) / b_1$$

$$C_x = 2.141 - 0.3412 / 0.0933$$

$$C_x = 19.29 \text{ mg / L}$$

Donde la incertidumbre de

$$v(CX) = S^2_{xy} / b_1^2 [ 1/m + 1/n + (C_x - \hat{C})^2 / \sum(C_i - \hat{C})^2 ]$$

$$v(CX) = 0.0137$$

Siendo:

$$C_A = (A - b_0 / b_1) \times F_d$$

$$\text{Factor de dilución} = V_3 / V_0 = 100 / 25 = 4$$

$$C_A = 77.16 \text{ mg / L}$$



$$\frac{v(CA)}{CA} = \sqrt{\left(\frac{v(Cx)}{Cx}\right)^2 + \left(\frac{v(V3)}{V3}\right)^2 + \left(\frac{v(V0)}{V0}\right)^2}$$

Donde

$$v(V0) = 0.01224$$

$$V0 = 25 \text{ ml}$$

$$v(V3) = 0.03265$$

$$V3 = 100 \text{ ml}$$

$$v(CX) = 0.0137$$

$$CX = 19.29 \text{ mg}$$

$$v(CA) = 0.0670$$

$$C_A = 77.16 \text{ mg/L}$$

$$C_A \pm \Delta C_A, \text{ sustituyendo } \Delta C_A = t_{0.975} \times v(CA)$$

La concentración de cromo en la muestra es:

$$(77.46 \pm 0.1427) \text{ mg/L}$$



## VII. CONCLUSIONES

Se validó un método espectrofotométrico para la determinación de cromo total en las aguas residuales de las tenerías, dicho método está basado en la medición de la absorción de radiación por el cromo VI en medio básico.

Para este fin se estudió la estabilidad de las soluciones de cromato, utilizadas como patrones, siendo esta de tres días. Dado que el cromo presente en las aguas residuales se encuentra en estado de oxidación III y que en la metodología desarrollada se mide como cromo VI, se hace necesario someter la muestra a un proceso de oxidación; razón por la cual, debe ser evaluada la eficiencia de este proceso, utilizando peróxido como oxidante. Se comprobó que la eficiencia de la oxidación fue del 100%.

Fueron evaluados los diferentes parámetros que caracterizan el desempeño del método a una longitud de onda analítica de 370 nm y pH entre 12 y 13, siendo los siguientes los resultados:

Límite de detección = 0.3931 ppm,

Límite de cuantificación = 0.3640 ppm,

Linealidad:  $R^2 = 0.9999$ ,

Rango = 2ppm - 10 ppm

Sensibilidad 0.0923 A

Una desviación estándar de las réplicas en un mismo día, con valor de  $1.0878E-06$ , demuestra una repetibilidad del método ensayado.



Se elaboró una carta de control (elipse) de la curva de calibración durante 8 días consecutivos con los coeficientes del modelo y sus intervalos de confianza, en la cual los valores de  $b_0$  y  $b_1$  caen dentro de ella, lo que comprueba la repetibilidad de la curva de calibración en los 8 días consecutivos.

Se evaluó el efecto de matriz de la muestra analizada, comprobándose que no existía efecto matriz para dicha muestra.

Finalmente se aplicó el método para la cuantificación del cromo total en una muestra de agua residual proveniente de una tenería, considerando en el cálculo de la misma, las respectivas contribuciones para la incertidumbre reportada, siendo de  $77.46 \pm 0.1427$  mg/ L.



## VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Boyle Lemus W. A, Evaluación de la Contaminación por metales tóxicos en aguas superficiales y sedimentos de la cuenca Hidrográfica del río Acelhuate y zona Metropolitana, San Salvador, 1976.
2. García Hernández O. G., Estudio de la contaminación del río San Antonio en Nejapa mediante análisis fisicoquímico y microbiológico, Trabajo de Graduación, Facultad de Química y Farmacia, Universidad de El Salvador, El Salvador, 2001.
3. José Simeón Cañas Universidad Centroamericana. Situación Actual de los Recursos Hídricos en las Cuencas Sucio, Acelhuate y Cuaya, El Salvador, 1996-1997.
4. Efluentes Industriales,  
[www.ingenieroambiental.com/infuentesindustriales.htm](http://www.ingenieroambiental.com/infuentesindustriales.htm)
5. Casos exitosos de producción limpia, CNOI@intec.
6. El cuero y Las Pielas, [www.ivu.org./ave/.cuero..html\\*\\*](http://www.ivu.org./ave/.cuero..html**)
7. Bayer “Curtir-Teñir-Acabar”, División de colorantes, 5090 Lever Kuusen, Alemania.
8. Ramos V. E., Industria del Curtido de pieles. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, León, Nicaragua, 1962.





9. Proyecto Industria del Cuero en el Uruguay. Tratamiento del Cromo Residual, [www.cepis.ops.oms.org](http://www.cepis.ops.oms.org).
10. Balance de cromo en un proceso tradicional de curtido [www.cuernot.com/tecnica/balance de cromo](http://www.cuernot.com/tecnica/balance%20de%20cromo).
11. CONAYT. Norma Salvadoreña NSR 13.07.03:00. Aguas Residuales Descargadas a un cuerpo Receptor, adaptada a la de Octubre de 1996.
12. UNEP/IEO. Tanneries and the Environment, A Technical Guide, Francia, 1991.
13. Burriel L. Marti F., Lucerna Conde F., Arribas Jimeno, Hernández J. "Química analítica cuantitativa", 11<sup>va</sup> Ed., Paraninfo S.A, Madrid, 1983.
14. Harris Daniel, "Análisis Químico Cuantitativo", Ed. Iberoamericana, S.A de C.V, México, 1992.
15. Palaviccini Fabio/Carmona Víctor, "Evaluación de la incertidumbre en las mediciones analíticas para determinaciones volumétricas aplicadas al análisis de agua". UNAN, León, Nicaragua, 2001.
16. Delgado Gustavo, "Quimiometría", Departamento de Química, Facultad de ciencias, UNAN, León, Nicaragua, 2001.
17. Delgado Gustavo/Palaviccini Fabio, "Validación de la determinación de cromo en agua por polarografía de impulso", UNAN, León, Nicaragua



18. Delgado Gustavo/Zapata Benito, "Capacitación en el manejo del espectrofotómetro UV/V con arreglos de diodos acoplados a una computadora 486", Dpto. de Química, UNAN, León, Nicaragua, 1994.
19. Ramos V. E., Industria del Curtido de pieles. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, León, Nicaragua, 1962.
20. Carrasco Amada/Alegría Madrigal, "Estimación del grado de agotamiento de productos químicos en los procesos de pelambre y curtido de pieles", Departamento de Química, Unan-León, 1999.
21. Chacón Jorge, "Curso teórico-práctico en aspectos técnicos del control de calidad interno del laboratorio de análisis", Cira/Unan, Nicaragua, 1999.
22. Miller C.J. "Estadística para Química Analítica", 2ª Ed, A Dison-Wesley, Iberoamericana, S.A, México, 1993.
23. Rico Peña D. C., Uso de Enzimas Proteo líticas para El Depilado de Piel y su Incidencia en la Reducción de la Contaminación Producida por Tenerías, Universidad de El Salvador, Primera Conferencia Interamericana Sobre el Medio Ambiente, El Salvador, 1994.
24. UNEP/IEO. Tanneries and the Environment, A Technical Guide, Francia, 1991.

## PRUEBA DE REPETIBILIDAD

**Muestras refrigeradas (Preparadas desde el primer día) 5.36 ppm**

DÍA 1				DÍA 2		
A	B	C		A	B	C
0.485	0.485	0.485		0.487	0.485	0.489
0.485	0.49	0.485		0.485	0.485	0.488
0.487	0.485	0.484		0.486	0.486	0.488
0.485	0.485	0.485		0.486	0.485	0.486
0.485	0.485	0.486		0.486	0.485	0.486
0.4854	0.4860	0.4850	Media	0.4860	0.4852	0.4874
0.0008	0.0022	0.0007	Desv.est	0.0007	0.0004	0.0013
0.00000064	5E-06	5E-07	Varianza	5E-07	2E-07	1.8E-06

DÍA 3				DÍA 4		
A	B	C		A	B	C
0.488	0.486	0.485		0.486	0.486	0.488
0.485	0.487	0.486		0.486	0.486	0.488
0.485	0.487	0.485		0.487	0.487	0.488
0.485	0.487	0.486		0.487	0.487	0.489
0.485	0.487	0.486		0.486	0.488	0.489
0.4856	0.4868	0.4856	Media	0.4864	0.4868	0.4884
0.0013	0.0004	0.0005	Desv.est	0.0005	0.0008	0.0005
1.8E-06	2E-07	3E-07	Varianza	3E-07	7E-07	3E-07

## PRUEBA DE ESTABILIDAD

(Estándar 5.36ppm de Cr (VI) por 4 días consecutivos a T° ambiente preparada desde el primer día)

Día 1		
A	B	C
0.485	0.485	0.485
0.485	0.490	0.485
0.487	0.485	0.484
0.485	0.485	0.485
0.485	0.485	0.486

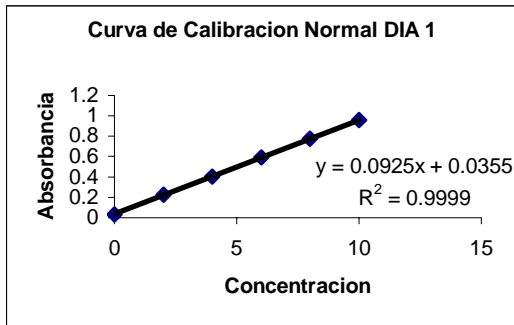
Día 2		
A	B	C
0.486	0.489	0.489
0.487	0.489	0.488
0.487	0.489	0.491
0.487	0.489	0.489
0.487	0.489	0.480

Día 3		
A	B	C
0.488	0.486	0.485
0.485	0.487	0.482
0.485	0.487	0.483
0.485	0.487	0.481
0.485	0.485	0.490

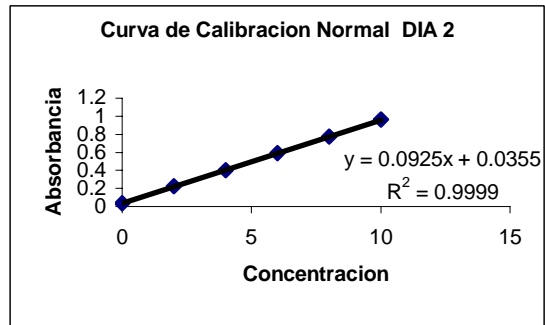
Día 4		
A	B	C
0.497	0.505	0.504
0.505	0.504	0.503
0.502	0.505	0.504
0.504	0.501	0.505
0.503	0.503	0.505

# Curva de Calibración Normal por 8 días consecutivos

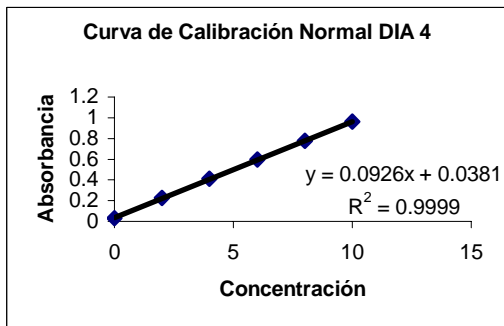
## DÍA 1



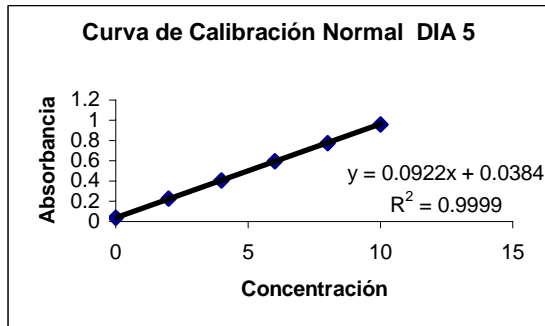
## DÍA 2



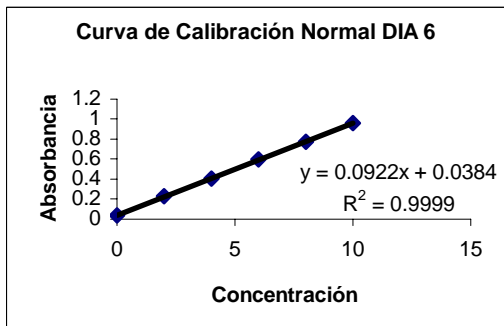
## DÍA 3



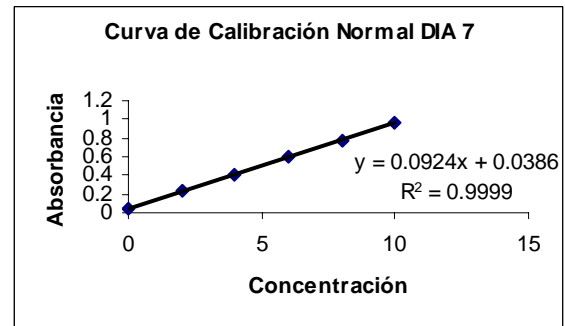
## DÍA 4



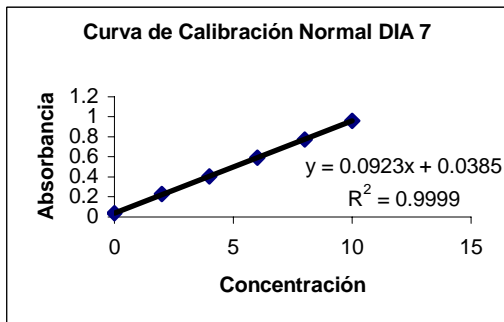
## DÍA 5



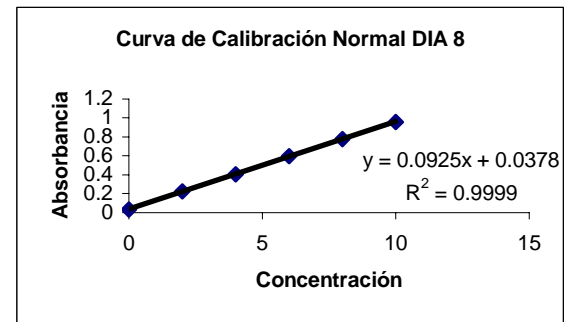
## DÍA 6



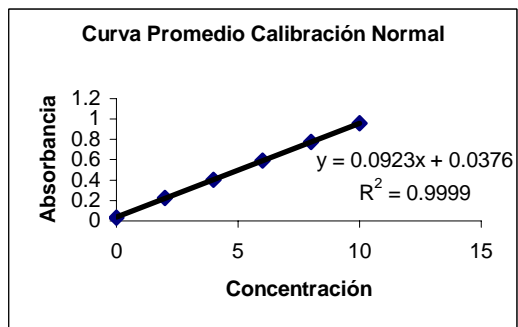
## DÍA 7



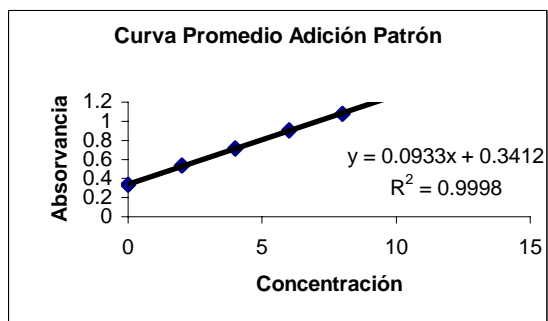
## DÍA 8



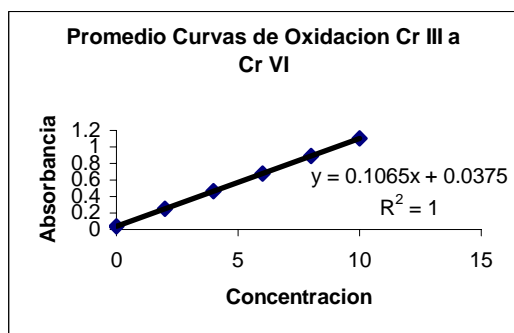
## EDIO CURVA DE CALIBRACIÓN NORMAL



## PROMEDIO CURVA DE ADICIÓN PATRÓN



## PROMEDIO CURVA DE OXIDACIÓN DE CROMO III A CROMO VI



DIA 1

**Curva Normal a partir del Estandar de 50 ppm de Cromato de Potasio**

0 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.033	0.225	0.402	0.593	0.773	0.961
0.033	0.226	0.401	0.593	0.773	0.961
0.033	0.226	0.401	0.594	0.773	0.961
0.033	0.226	0.401	0.594	0.774	0.961
0.033	0.22574958	0.40124977	0.59349979	0.77324988	0.961

DIA 2

**Curva Normal a partir del estandar de 50 ppm de Cromato de Potasio**

0 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.033	0.228	0.407	0.586	0.774	0.957
0.033	0.228	0.407	0.586	0.774	0.957
0.033	0.227	0.407	0.586	0.774	0.956
0.033	0.227	0.407	0.586	0.774	0.957
0.033	0.22749945	0.407	0.586	0.774	0.9567499

DIA 3

**Curva Normal a partir del estandar de 50 ppm de Cromato de Potasio**

0 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.033	0.227	0.41	0.598	0.776	0.962
0.033	0.227	0.41	0.598	0.776	0.962
0.033	0.227	0.41	0.598	0.776	0.962
0.033	0.227	0.41	0.598	0.776	0.962

DÍA 4

**Curva Normal a partir del estandar de 50 ppm de Cromato de Potasio**

0 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.034	0.225	0.403	0.595	0.775	0.959
0.034	0.225	0.403	0.595	0.775	0.959
0.034	0.225	0.403	0.595	0.775	0.958
0.034	0.225	0.403	0.594	0.775	0.958
0.034	0.225	0.403	0.59474984	0.775	0.95849987

DIA 5

**Curva Normal a partir del estandar de 50 ppm de Cromato de Potasio**

0 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.035	0.227	0.405	0.596	0.774	0.959
0.035	0.227	0.405	0.596	0.774	0.959
0.035	0.228	0.405	0.596	0.775	0.96
0.035	0.227	0.405	0.595	0.775	0.96
0.035	0.22724959	0.405	0.59574984	0.77449984	0.95949987

DIA 6

**Curva Normal a partir del estandar de 50 ppm de Cromato de Potasio**

0 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.035	0.226	0.407	0.599	0.776	0.96
0.035	0.226	0.407	0.599	0.776	0.96
0.035	0.227	0.407	0.599	0.777	0.961
0.035	0.227	0.407	0.598	0.777	0.961
0.035	0.22649945	0.407	0.599	0.77649984	0.96049987

DIA 7

**Curva Normal a partir del estandar de 50 ppm de Cromato de Potasio**

0 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.036	0.228	0.406	0.594	0.775	0.961
0.035	0.228	0.406	0.594	0.775	0.962
0.036	0.227	0.406	0.594	0.774	0.962
0.036	0.227	0.406	0.594	0.775	0.962
0.03574735	0.22749945	0.406	0.594	0.77474988	0.9617499

DIA 8

**Curva Normal a partir del estandar de 50 ppm de Cromato de Potasio**

0 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.033	0.226	0.408	0.597	0.776	0.96
0.033	0.227	0.408	0.597	0.776	0.96
0.033	0.227	0.408	0.597	0.776	0.961
0.033	0.227	0.408	0.597	0.776	0.961
0.033	0.22674959	0.408	0.597	0.776	0.96049987



DIA 1

**Eficiencia de Oxidacion Cromo III a Cromo VI, a partir de 80 ppm de Nitrato de Cromo Nonahi hidrat**

**Dia 1**

blanco	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8ppm	10 ppm
0.037	0.252	0.458	0.676	0.893	1.1
0.037	0.252	0.463	0.677	0.895	1.1
0.037	0.253	0.463	0.677	0.895	1.1
0.036	0.252	0.463	0.677	0.895	1.1
0.036747426	0.25224963	0.46174491	0.67674986	0.89449958	1.1

DIA 2

**Eficiencia de Oxidacion Cromo III a Cromo VI, a partir de 80 ppm de Nitrato de Cromo Nonahidratado.**

0 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.037	0.252	0.46	0.673	0.884	1.101
0.037	0.252	0.461	0.674	0.885	1.101
0.037	0.252	0.46	0.673	0.885	1.101
0.038	0.252	0.46	0.673	0.885	1.101
0.037247505	0.252	0.4602498	0.67324986	0.88474989	1.101

DIA 3

**Eficiencia de Oxidacion Cromo III a Cromo VI, a partir de 80 ppm de Nitrato de Cromo Nonahidratado.**

0 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.038	0.25	0.463	0.682	0.889	1.104
0.038	0.25	0.463	0.683	0.889	1.104
0.038	0.25	0.464	0.683	0.89	1.105
0.037	0.25	0.464	0.683	0.89	1.105
0.037747494	0.25	0.46349973	0.68274986	0.88949986	1.10449989

**Promedio de Curvas Eficiencia de Oxidacion de Cromo III a Cromo VI, a partir de 80 ppm de Nitrato de Cromo Nonahidratado.**

concentrac.	absorvancia	Absorvancia	absorvancia	Promedio Ab
0	0.03674743	0.03724751	0.03774749	0.03724524
2	0.25224963	0.252	0.25	0.25141452
4	0.46174491	0.4602498	0.46349973	0.46182957
6	0.67674986	0.67324986	0.68274986	0.67757185
8	0.89449958	0.88474989	0.88949986	0.88957421
10	1.1	1.101	1.10449989	1.10183161

**Curva de calibración de Adición Patrón a partir del estandar de 50 ppm,  
adicionando 0.5 ml de muestra concentrada.**

DIA 1					
blanco	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.334	0.53	0.707	0.905	1.088	1.266
0.333	0.53	0.706	0.905	1.088	1.266
0.333	0.53	0.708	0.905	1.088	1.267
0.333	0.531	0.707	0.905	1.088	1.267
0.333249719	0.53024982	0.70699965	0.905	1.088	1.2664999

**Curva de calibración de Adición Patrón a partir del estandar de 50 ppm,  
adicionando 0.5 ml de muestra concentrada.**

DIA 2					
0 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.338	0.542	0.714	0.901	1.08	1.295
0.338	0.542	0.714	0.901	1.079	1.293
0.338	0.542	0.715	0.9	1.081	1.295
0.338	0.542	0.715	0.9	1.079	1.293
0.338	0.542	0.71449983	0.90049986	1.07974968	1.29399961

**Curva de calibración de Adición Patrón a partir del estandar de 50 ppm,  
adicionando 0.5 ml de muestra concentrada.**

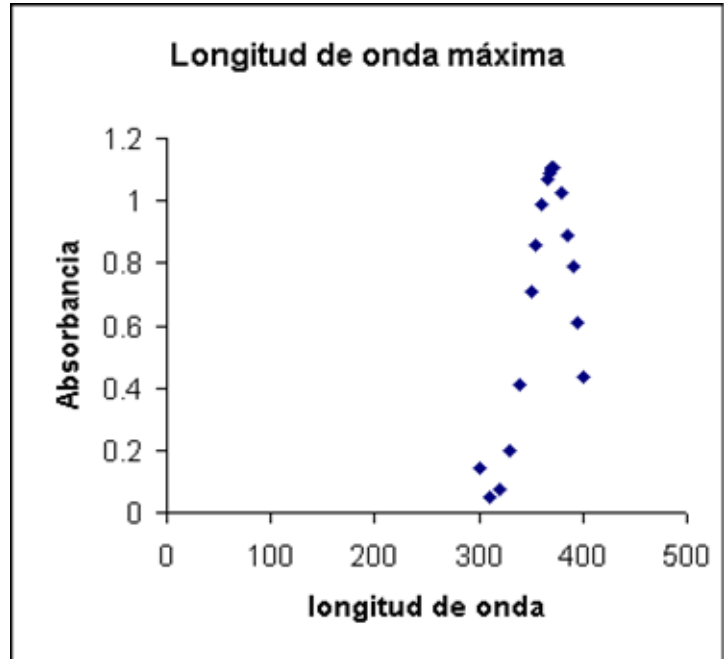
DIA 3					
0 ppm	2 ppm	4 ppm	6 ppm	8 ppm	10 ppm
0.338	0.528	0.728	0.906	1.071	1.27
0.338	0.527	0.726	0.906	1.07	1.269
0.338	0.528	0.728	0.907	1.071	1.27
0.338	0.527	0.726	0.906	1.07	1.27
0.338	0.52749976	0.72699931	0.9062499	1.07049988	1.26974993

**Promedio de Curvas de Adición Patrón a partir del Estandar de 50 ppm**

Concentrac	Absorvancia	Absorvancia	Absorvancia	Promedio
0	0.3324972	0.338	0.338	0.33615569
2	0.53024982	0.542	0.52749976	0.53321296
4	0.70699965	0.71449983	0.7269931	0.71611682
6	0.905	0.90049986	0.9062499	0.90391321
8	1.088	1.07974968	1.07049988	1.07939284
10	1.2664999	1.2939961	1.26974993	1.27668996

**Tabla No 1 Longitud de Onda Máxima**

Longitud	Absorbancia
300	0.145
310	0.05
320	0.077
330	0.199
340	0.412
350	0.706
355	0.856
360	0.986
365	1.068
367	1.088
369	1.098
<b>370</b>	<b>1.109</b>
371	1.107
372	1.106
380	1.023
385	0.889
390	0.788
395	0.609
400	0.437



**Tabla No 2 Error Fotométrico Medidos para el Espectrofotometro UV/V (con una solución de 40 ppm de Cromato de Potasio en Hidróxido de Potasio 0.05 N)**

$\lambda = 370 \text{ nm}$      $S=0.0257$

$\Delta t=0.0515$

A= -log T	$\Delta c / c$	A= -log T	$\Delta c / c$
0.01	2.23	0.85	0.19
0.05	0.50	0.90	0.20
0.10	0.28	0.95	0.21
0.15	0.21	1.00	0.22
0.20	0.18	1.05	0.24
0.25	0.16	1.10	0.26
0.30	0.15	1.15	0.27
0.35	0.14	1.20	0.30
0.40	0.14	1.25	0.32
0.45	0.14	1.30	0.34
0.50	0.14	1.35	0.37
0.55	0.14	1.40	0.40
0.60	0.15	1.45	0.44
0.65	0.15	1.40	0.40
0.70	0.16	1.45	0.44
0.75	0.18	1.40	0.40
0.80	0.18	1.45	0.44

**Tabla No 3 Lecturas de blanco para Límite de Detección y Límite de Cuantificación**

0.033	0.034	0.034	0.033
0.033	0.033	0.033	0.033
0.033	0.0034	0.033	0.033
0.033	0.033	0.033	0.033
0.034	0.033	0.033	0.033

Desviación estándar = 0.00041

**Tabla No 4 Lecturas de 10 veces un estándar de 6 ppm para incertidumbre de repetibilidad**

0.593	0.594
0.593	0.593
0.593	0.594
0.593	0.594
0.594	0.594

Media 0.5934

Desv. Estándar= 0.0005

**Tabla No 5 Cuadro resumen Calibración de Instrumentos**

Instrumento	Volumen	U(s)	U(fab)	U(x)	U©	U(e)
Pipeta volum.	25ml	0.0024	0.0300	0.0122	0.0122	0.0240
Pipeta volum.	20 ml	0.0061	0.0300	0.0122	0.0122	0.0240
Pipeta volum.	50 ml	0.0053	0.0500	0.0204	0.0204	0.0400
Pipeta volum.	1 ml	0.0046	0.0010	0.0004	0.0041	0.0080
Pipeta grad.	10 ml	0.0284	0.0300	0.0122	0.0130	0.0255
Bureta grad.	50 ml	0.0175	0.0500	0.0204	0.0207	0.0406
Frasco volm.	25ml	0.0137	0.0300	0.0122	0.0246	0.0483
Frasco volm.	100 ml	0.0113	0.080	0.0326	0.0327	0.0642
Frasco volm.	1000ml		0.3000			

U(fab)= incertidumbre del fabricante

a

U(x)= incertidumbre estándar de calibración

a/√6

U©= incertidumbre combinada

U(e)= incertidumbre expandida

U(s)= incertidumbre estándar de repetibilidad (desviación estándar)

La incertidumbre combinada se calcula por medio de la fórmula siguiente:

$$U(c) = \sqrt{U(x)^2 + U(s)^2}$$

La incertidumbre expandida se calcula de la siguiente expresión:

$$U(e) = 1.96x U(c)$$

Ejemplo para calcular la incertidumbre de la pipeta volumétrica de 25 ml:

$$U(x) = 0.03/\sqrt{6}$$

$$U(s) = 0.0024$$

Al sustituir sus respectivos valores en la ecuación de incertidumbre combinada e incertidumbre expandida se obtiene:

$$U(e) = 0.0240$$

**Tabla No 6 Parámetros e Incertidumbres Relativas**

Parámetro	Valor (Xi)	Ui	Ui / Xi
V0	Pipeta 25 ml	$\pm 0.03 / \sqrt{6}$	0.0004
V1	Pipeta 50 ml	$\pm 0.05 / \sqrt{6}$	0.0004
V2	Pipeta 20 ml	$\pm 0.03 / \sqrt{6}$	0.0006
V3	Balón 100 ml	$\pm 0.08 / \sqrt{6}$	0.0003
V4	Balón 1000 ml	$\pm 0.30 / \sqrt{6}$	0.0001
	Alícuotas bureta 50 ml		
V5,4	4 ml	$\pm 0.05 / \sqrt{6}$	0.0051
V5,8	8 ml	$\pm 0.05 / \sqrt{6}$	0.0025
V5,12	12 ml	$\pm 0.05 / \sqrt{6}$	0.0017
V5,16	16 ml	$\pm 0.05 / \sqrt{6}$	0.0012
V5,20	20 ml	$\pm 0.05 / \sqrt{6}$	0.0010
w (pesada)	0.4869 mg	0.0001	0.0002
P (pureza K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> )	0.999	$\pm 0.01 / \sqrt{3}$	0.0057
Ai (absorbancia)	0.5934	0.005	0.0084
cx (conc muestra)	19.29 mg	0.014270	0.0007

Las especificaciones del espectrofotómetro para la precisión y ruido son las siguientes.

Precisión  $\pm 0.005 A$

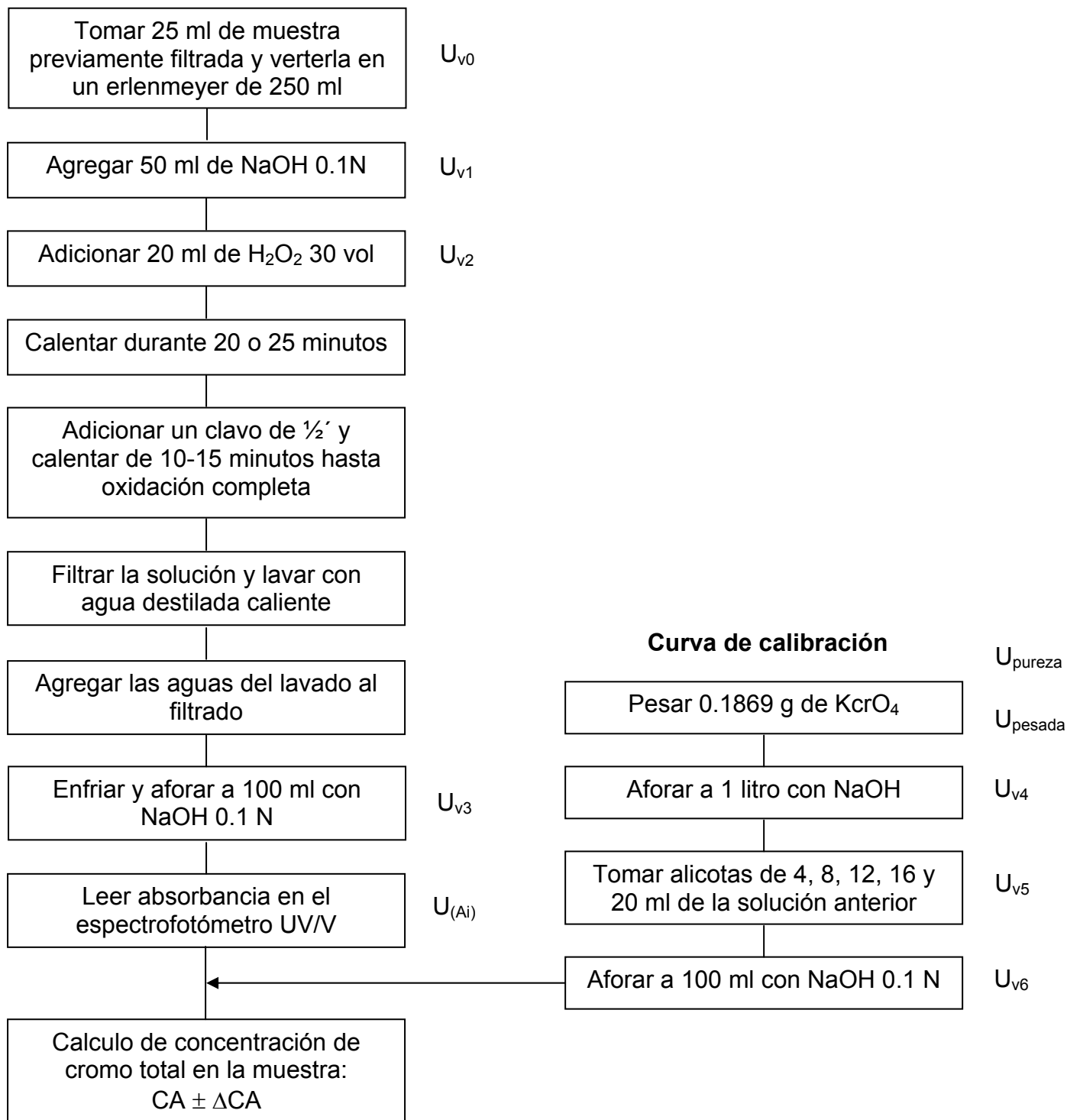
Ruido =  $< 0.001 A$

La incertidumbre de repetibilidad de 10 lecturas de un estándar de 6 ppm es de  $U(s) = 0.0005$  (anexos tabla No 4)

La incertidumbre total de absorbancia incluyendo la precisión, ruido y repetibilidad es de 0.005.

Se observa que la mayor incertidumbre relativa es la debida a la lectura de la absorbancia.

## Flujograma No 1 FLUJOGRAMA DE INCERTIDUMBRE



## CALIBRACION DE LA CRISTALERIA

La temperatura de calibración fue de 26°C, y a una densidad de 1.0043

### Calibración pipeta volumétrica de 50 ml

Peso del beaker vacío 29.440

Beaker+agua	Vol. agua	Vol. corregido
79.1958	49.7518	49.9637
79.2069	49.7629	49.9749
79.2128	49.7688	49.9808
79.2033	49.7593	49.9718
79.2088	49.7548	49.9767
79.2102	49.7662	49.9782
79.2039	49.7599	49.9719
79.2122	49.7682	49.9802
79.2075	49.7635	49.9754
	Media=	49.9748442
	Desv.est=	0.0052595
	Varianza=	0.0000246

### Calibración pipeta volumétrica de 25 ml

Peso del beaker vacío 22.4978,

Beaker+agua	Vol. agua	Vol. corregido
47.3891	24.8913	24.9973
47.3871	24.8893	24.9953
47.384	24.8862	24.9922
47.3827	24.8849	24.9909
47.388	24.8902	24.9962
47.3854	24.8876	24.9936
47.3816	24.8838	24.9899
47.3831	24.8853	24.9913
47.3841	24.8863	24.9923
47.3853	24.8875	24.9935
	Media=	24.9932499
	Desv.est=	0.0024047
	Varianza=	0.0000052



### Calibración pipeta volumétrica de 20 ml

Peso del beaker vacío 21.5209

Beaker+agua	Vol. agua	Vol. corregido
41.4186	19.8977	19.9824
41.3868	19.8959	19.9807
41.4326	19.9117	19.9965
41.4314	19.9105	19.9951
41.4207	19.8998	19.9846
41.4288	19.9079	19.9927
41.4254	19.9045	19.9893
41.4316	19.9107	19.9955
41.4307	19.9098	19.9946
41.4321	19.9112	19.996
	Media=	19.9907392
	Desv.est=	0.0060680
	Varianza=	0.0000331

### Calibración de pipeta volumétrica de 1 ml

Peso del beaker vacío= 22.497

Beaker+agua	Vol. agua	Vol. corregido
23.4869	0.9899	0.9941
23.493	0.996	1.0002
23.494	0.997	1.0012
23.4948	0.9978	1.002
23.4814	0.9844	0.9886
23.4959	0.9989	1.0031
23.4953	0.9983	1.0025
23.4883	0.9913	0.9955
23.4911	0.9941	0.9983
23.4938	0.9968	1.001
	Media =	0.9986404
	Desv.est =	0.0046191
	Varianza=	0.0000192

## Calibración de pipeta graduada de 10 ml

Lect. inicial	Lect. final	Vol. Nominal	Masa inicial	Masa final	Masa vertida	Vol. vertido
0	1	1	22.4986	22.5968	0.9829	0.9871
1	2	1	22.5968	23.5889	0.9921	0.9963
2	3	1	23.5889	24.5672	0.9783	0.9825
3	4	1	24.5672	25.549	0.9818	0.9859
4	5	1	25.549	26.5303	0.9813	0.9854
5	6	1	26.5303	27.4982	0.9679	0.972
6	7	1	27.4982	28.4765	0.9783	0.9825
7	8	1	28.4765	29.4592	0.9827	0.9869
8	9	1	29.4592	30.4494	0.9902	0.9944
9	10	1	30.4494	31.4265	0.9771	0.9819
					Media=	0.985468987
					Varianza=	5.13689E-05

Lect. inicial	Lect. final	Vol. Nominal	Masa inicial	Masa final	Masa vertida	Vol. vertido
0	1	1	22.4984	23.4886	0.9902	0.9944
1	2	1	23.4886	24.4771	0.9882	0.9924
2	3	1	24.4771	25.063	0.9859	0.9901
3	4	1	25.063	26.0584	0.9954	0.9996
4	5	1	26.0584	27.0456	0.9872	0.9914
5	6	1	27.0456	28.0235	0.9779	0.9821
6	7	1	28.0235	29.0133	0.9898	0.994
7	8	1	29.0133	30.0044	0.9911	0.9953
8	9	1	30.0044	30.9893	0.9849	0.9891
9	10	1	30.9893	31.9635	0.9742	0.9783
					Media=	0.990651827
					Varianza=	3.58961E-05

Lect. inicial	Lect. final	Vol. Nominal	Masa inicial	Masa final	Masa vertida	Vol. vertido
0	1	1	22.5038	23.4936	0.9898	0.994
1	2	1	23.4936	24.4785	0.9849	0.9891
2	3	1	24.4785	25.4565	0.978	0.9822
3	4	1	25.4565	26.4518	0.9953	0.9995
4	5	1	26.4518	27.4397	0.9879	0.9921
5	6	1	27.4397	28.4259	0.9862	0.9904
6	7	1	28.4259	29.4181	0.9922	0.9964
7	8	1	29.4181	30.3948	0.9767	0.9809
8	9	1	30.3948	31.3844	0.9896	0.9938
9	10	1	31.3844	32.3631	0.9787	0.9829
					Media=	0.990111757
					Varianza=	3.60921E-05

## Cuadro resumen de la calibración de pipeta graduada de 10 ml

Volumen					
Replicas	1	2	3	4	5
1	0.9871	1.9834	2.9659	3.9518	4.9372
2	0.9944	1.9868	2.9769	3.9765	4.9679
3	0.9940	1.9831	2.9653	3.9648	4.9569
Media	0.991828	1.984433	2.969362	3.964354	4.953984
Varianza	0.000011	0.000003	0.000028	0.000102	0.000161
Desv.est	0.004104	0.002055	0.006531	0.012356	0.015554

Volumen					
Replicas	6	7	8	9	10
1	5.9092	6.8917	7.8786	8.873	9.8549
2	5.9500	6.944	7.9393	8.9284	9.9067
3	5.9473	6.9437	7.9246	8.9184	9.9013
Media	5.935471	6.926423	7.914124	8.906567	9.887606
Varianza	0.000347	0.000604	0.000669	0.000581	0.000541
Desv.est	0.022816	0.030109	0.031666	0.029525	0.028476

## Calibración de bureta de 50 ml

Peso del beaker vacío= 29.22

Lect. inicial	Lect. final	Vol. nominal	Masa inicial	Masa final	Masa vertida	Vol. vertido
0	5	5	29.22	34.1973	4.9773	4.9985
5	10	5	34.1973	39.1888	9.9688	10.0112
10	15	5	39.1888	44.1467	14.9579	15.0216
15	20	5	44.1467	49.1821	19.9621	20.0471
20	25	5	49.1821	54.1793	24.9593	25.0656
25	30	5	54.1793	59.1903	29.9703	30.0979
30	35	5	59.1903	64.2004	34.9804	35.1294
35	40	5	64.2004	69.1801	39.9601	40.1303
40	45	5	69.1801	74.1984	44.9784	45.17
45	50	5	74.1984	79.2022	49.9822	50.1951

Lect. inicial	Lect. final	Vol. nominal	Masa inicial	Masa final	Masa vertida	Vol. vertido
0	5	5	29.22	34.1736	4.9536	4.9847
5	10	5	34.1736	39.1805	9.9605	10.0029
10	15	5	39.1805	44.1929	14.9729	15.036
15	20	5	44.1929	49.1688	19.9488	20.0337
20	25	5	49.1688	54.1825	24.9625	25.068
25	30	5	54.1825	59.1601	29.9401	30.067
30	35	5	59.1601	64.2021	34.9821	35.1311
35	40	5	64.2021	69.1682	39.8482	40.1183
40	45	5	69.1682	74.1723	44.9523	45.1437
45	50	5	74.1723	79.1674	49.9474	50.1601

### Calibración de frasco volumétrico de 100 ml

Peso del balón vacío= 54.5760

Repeticiones					
	1	2	3	4	5
balón+agua	157.937	157.943	157.953	157.932	157.952
Masa vertida	99.548	99.553	99.563	99.542	99.562
Vol. vertido	99.972	99.977	99.987	99.966	99.986

Repeticiones					
	6	7	8	9	10
balón+agua	157.961	157.953	157.938	157.930	157.958
Masa vertida	99.572	99.563	99.548	99.964	99.568
Vol. vertido	99.996	99.987	99.972	99.964	99.992

Desv est =0.0137

### Calibración de frasco volumétrico de 25 ml

Frasco vacío= 21.0743

Repeticiones					
	1	2	3	4	5
balon+agua	45.932	45.937	45.952	45.946	45.958
Masa vertida	24.858	24.862	24.877	24.872	24.884
Vol. vertido	24.964	24.968	24.983	24.978	24.990

Repeticiones					
	6	7	8	9	10
balon+agua	45.954	45.966	45.948	45.961	45.923
Masa vertida	24.879	24.892	24.873	24.856	24.849
Vol. vertido	24.985	24.998	24.979	24.962	24.954