

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

ESCUELA DE FORMACIÓN DE TECNÓLOGOS

**VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA
DETERMINACIÓN DE BORO, ZINC Y POTASIO POR
ESPECTROFOTOMETRÍA EN MUESTRAS DE AGUA EN EL
CENTRO DE INVESTIGACIONES Y CONTROL AMBIENTAL
(CICAM).**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE TECNÓLOGA EN
AGUA Y SANEAMIENTO AMBIENTAL**

DIANA ELIZABETH TAÍPE ECHEVERRÍA
diana91-503@hotmail.com

DIRECTOR: ING. LUIS ÁNGEL JARAMILLO SÁNCHEZ
luis.jaramillo@epn.edu.ec

QUITO, JUNIO 2014

© Escuela Politécnica Nacional 2014
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Diana Elizabeth Taipe Echeverría, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Diana Elizabeth Taipe Echeverría

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por la señorita Diana Elizabeth Taipe Echeverría, bajo mi supervisión.

ING. LUIS ÁNGEL JARAMILLO SÁNCHEZ
DIRECTOR DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTO

A la Escuela Politécnica Nacional y todos los profesores por darme los conocimientos a lo largo de mi vida estudiantil.

A todo el personal del CICAM de manera especial a la Ing. Carola Fierro por brindarme la oportunidad, los recursos y todas las facilidades para realizar la tesis.

Al Ing. Luis Jaramillo, quien sin dudarlo me brindó su apoyo como director

A Cris por todos sus consejos, por su comprensión y paciencia

A mis padres por siempre estar a mi lado apoyándome, y dándome fuerza para salir adelante, definitivamente su apoyo y su cariño siempre ha sido y será importante.

Al Ing. Cesar Yambay, por todos los conocimientos impartidos por estar ahí a lo largo de este trabajo despejando todas mis dudas.

A mi hermano Danny y su esposa por la ayuda que me brindaron en este proceso.

A mi amigo George por aguantarme en todo este largo periodo de la tesis, por darme ánimo y ayudarme en los momentos más difíciles, te has convertido en un pilar en mi vida.

A mi colega Robert por cuidarme y ayudarme a lo largo de toda la carrera.

Leo a ti por toda la ayuda que me has brindado desde el primer día que nos conocimos por ser incondicional, por siempre animarme, por estar a mi lado pese a todo.

A mis amigos Iván, Carlitos, Cristian por brindarme su amistad, por compartir momentos agradables.

DEDICATORIA

A Dios y la Virgen por siempre bendecirme, y protegerme de todo mal. Y sobre todo por darme salud para salir adelante.

A mis padres porque sin el apoyo de ellos nada sería posible, por darme todo su amor y los valores que fomentaron en mí, por ser mi inspiración. En especial a mi madre Femas te amo con todo mi corazón esto y todo lo que soy te lo debo a ti.

A mis hermanos Danny, Cristian, Diego, Santiago y Carolina, por de alguna manera siempre me apoyaron, por ser mis amigos incondicionales, por acompañarme en cada locura, y por simplemente ser ustedes, los amo hermanitos bebés.

A mi gran amigo mi cómplice y quien siempre me ha salvado de muchas cosas Leo por tu cariño y sobre todo por tu paciencia gracias infinitas.

A mi Vale preciosa por siempre hacerme reír con tus ocurrencias cuando más estresada y triste estaba.

CONTENIDO

DECLARACIÓN.....	III
CERTIFICACIÓN.....	IV
AGRADECIMIENTOS.....	V
DEDICATORIA.....	VI
CONTENIDO.....	VII
CONTENIDO DE TABLAS.....	XIII
CONTENIDO DE FIGURAS.....	XV
SIMBOLOGÍA.....	XVI
RESUMEN.....	XVIII

Contenido

CAPITULO 1	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 FORMULACIÓN Y SISTEMATIZACIÓN DEL PROBLEMA	2
1.2.1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	2
1.2.2 SISTEMATIZACIÓN DEL PROBLEMA.....	2
1.3 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO	2
1.4 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.4.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
CAPITULO 2	4
MARCO TEÓRICO	4
2.1 SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD	4
2.1.1 CALIDAD	4
2.2 LA VALIDACIÓN EN LA NORMA NTE INEN-ISO/ICE 17025:2006	6
2.2.1 REQUISITOS ANALÍTICOS.....	6
2.2.2 TIPOS DE VALIDACIÓN.....	8
2.2.3 ¿CUÁNDO DEBEN VALIDARSE LOS MÉTODOS?.....	9
2.2.4 ¿POR QUÉ ES NECESARIA LA VALIDACIÓN DE UN MÉTODO?.....	9
2.2.4.1 Importancia de las mediciones analíticas	9
2.2.4.2 Confiabilidad de resultados	10
2.2.5 DATOS ANÓMALOS	11
2.2.6 GRÁFICOS DE CONTROL	12
2.2.6.1 Construcción de los gráficos de control	12
2.2.6.1.1 Etapa de aprendizaje	13
2.2.6.1.2 Etapa de control	13
2.2.6.1.3 Uso de los gráficos de control	14
2.3 CONCEPTOS BÁSICOS.....	15
2.3.1 Espectrofotometría.....	15
2.3.1.1 Propiedades generales de la radiación electromagnética.....	15
2.3.1.2 Propiedades ondulatorias de la radiación electromagnética.....	16
2.3.1.3 El espectro electromagnético.....	17
2.3.1.4 Emisión de radiación	18
2.3.1.5 Refracción de la radiación	19
2.3.1.6 Reflexión de la radiación.....	19

2.3.1.7 Aspectos cuantitativos de las Medidas Espectro químicas.....	20
2.3.17.1 Transmitancia	20
2.3.1.7.2 Absorbancia	21
2.3.1.8 La ley de Beer.....	21
2.3.1.8.1 Limitaciones de la ley de Beer	22
2.3.1.8.2 Desviaciones químicas	22
2.3.1.8.3 Desviaciones instrumentales originadas por la radiación policromática	23
2.3.1.8.4 Aplicación de la Ley de Beer a mezclas.....	23
2.3.1.8.5 Medida de la transmitancia y de la absorbancia.....	23
2.3.1.8.6 Espectroscopia Ultravioleta – Visible	25
2.3.1.8.7 Análisis por Espectrofotometría UV-Visible	25
2.3.1.9 Principio de medición.....	27
2.3.1.10 Componentes de un espectrofotómetro	27
2.3.2 DIGESTIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS	29
2.3.3 DEFINICIONES.....	30
2.3.3.1 Ajuste.....	30
2.3.3.1.1 Ajuste (mayor).....	30
2.3.3.1.2 Ajuste usual	30
2.3.3.2 Trazabilidad.....	31
2.3.3.3 Trazabilidad de la instrumentación.....	31
2.3.3.4 Trazabilidad de un resultado	32
2.3.3.5 Trazabilidad de un patrón	32
2.3.3.6 Trazabilidad de un equipo	32
2.3.3.7 Trazabilidad de muestras	32
2.3.3.8 Precisión	33
2.3.3.9 Porcentaje de recuperación.....	33
2.3.3.10 Precisión intermedia	34
2.3.3.11 Especificidad	34
2.3.3.12 Exactitud (veracidad).....	34
2.3.3.13 Intervalo de linealidad	34
2.3.3.14 Límite de cuantificación	35
2.3.3.15 Límite de detección	35
2.3.3.16 Linealidad.....	35
2.3.3.17 Material estándar de referencia (patrón primario).....	35
2.3.3.18 Material de referencia certificado (patrón secundario).....	36
2.3.3.19 Material de referencia (patrón terciario).....	36

2.3.3.20 Método analítico	36
2.3.3.21 Parámetros de desempeño analítico.....	36
2.3.2.22 Procedimiento analítico	36
2.3.3.23 Procedimiento analítico oficial.....	36
2.3.3.24 Coeficiente de variación	37
2.3.3.25 Repetibilidad (Repetitividad)	37
2.3.3.26 Reproducibilidad	37
2.3.3.27 Robustez	37
2.3.3.28 Selectividad	37
2.3.3.29 Sesgo.....	38
2.3.3.30 Sistema analítico.....	38
2.3.3.31 Técnica analítica	38
2.4 MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS	38
2.4.1 TIPOS DE MATERIALES DE REFERENCIA	39
2.4.2 USOS DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA.....	41
2.4.3 REQUISITOS DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA.....	42
2.5 BORO, ZINC, POTASIO, GENERALIDADES	42
2.5.1 BORO	42
2.5.1.1 Introducción.....	42
2.5.1.2 Aplicaciones	42
2.5.1.3 Efectos del Boro sobre la salud	44
2.5.1.4 Efectos ambientales	44
2.5.2 POTASIO	45
2.5.2.1 Introducción.....	45
2.5.2.2 Aplicaciones	45
2.5.2.3 Efectos del Potasio sobre la salud	47
2.5.2.4 Efectos ambientales del Potasio	47
2.5.3 ZINC.....	47
2.5.3.1 Introducción.....	47
2.5.3.2 Aplicaciones	48
2.5.3.3 Efectos del Zinc sobre la salud.....	49
CAPITULO 3	51
METODOLOGÍA.....	51
3.1 REVISIÓN Y ELECCIÓN DEL MÉTODO APROPIADO	51
3.2 PUESTA A PUNTO DE LOS MÉTODOS.....	60
3.3 ENSAYOS PRELIMINARES.....	60

3.3.1 ENSAYOS PRELIMINARES DEL MÉTODO DE BORO	60
3.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	60
3.4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE BORO	61
3.4.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE POTASIO.....	61
3.4.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE ZINC	61
3.5 PROCEDIMIENTOS DE ANÁLISIS.....	62
3.5.1 MÉTODO DEL CARMÍN PARA LA DETERMINACIÓN DE BORO	62
3.5.1.1 Principio del método.....	62
3.5.1.2 Alcance del método	62
3.5.1.3 Precauciones	63
3.5.1.4 Materiales y equipos.....	63
3.5.1.5 Reactivos	63
3.5.1.6 Procedimiento de análisis para aguas claras y residuales.....	63
3.5.2 MÉTODO TETRAFENILBORATO PARA LA DETERMINACIÓN DEL POTASIO	64
3.5.2.1 Principio del método.....	64
3.5.2.2 Alcance del método	65
3.5.2.3 Precauciones	65
3.5.2.4 Materiales y equipos.....	65
3.5.2.5 Reactivos	65
3.5.2.6 Procedimiento de análisis	66
3.5.2.6.1 Preparación del reactivo	66
3.5.2.6.2 Procedimiento de análisis para aguas claras y residuales.....	66
3.5.3 MÉTODO DEL ZINCÓN PARA LA DETERMINACIÓN DEL ZINC.....	67
3.5.3.1 Principio del método	67
3.5.3.2 Alcance del método.....	68
3.5.3.3 Precauciones.....	69
3.5.3.4 Materiales y equipos.....	69
3.5.3.5 Reactivos	69
3.5.3.6 Procedimiento de análisis.....	70
3.5.3.6.1 Preparación del reactivo Zincover	70
3.5.3.6.2 Procedimiento de análisis para aguas claras	70
3.5.3.6.3 Procedimientos para aguas residuales.....	71
3.6 SISTEMA DE VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS.....	72
3.6.1 ELECCIÓN DE PARÁMETROS DE VALIDACIÓN.....	72
3.6.2 DISEÑO EXPERIMENTAL Y ESTADÍSTICO	75
3.6.2.1 Boro	75

3.6.2.1.1 Tratamiento estadístico.....	76
3.6.2.2 Potasio	77
3.6.2.2.1 Tratamiento estadístico.....	77
3.6.2.3 Zinc.....	78
3.6.2.3.1 Tratamiento estadístico.....	78
3.6.3 MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS.....	79
3.6.3.1 Intervalo de confianza y los límites de confianza.....	80
3.6.3.2 Límite de Detección (LD).....	81
3.6.3.3 Límite de cuantificación (LC).	81
3.6.3.4 Determinación de la exactitud (% Recuperación).....	82
3.6.3.5 Determinación de la precisión	82
3.6.3.6 Calculo de la incertidumbre expandida	83
3.6.3.6.1 Incertidumbre expandida	83
3.6.3.6.2 Calculo del número efectivo de grados de libertad y del factor de cobertura	83
3.6.3.6.3 Cálculo de la incertidumbre.....	84
CAPITULO 4	89
ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	89
4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	89
4.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	89
4.2.1 MÉTODO DE ANÁLISIS DEL BORO.....	89
4.2.1.1 Ensayos previos	89
4.2.1.2 Función respuesta	92
4.2.1.3 Intervalos de confianza.....	93
4.2.1.4 Límite de detección (L.D) y límite de cuantificación (L.C).....	94
4.2.1.5 Análisis de varianza	94
4.2.1.6 Determinación de la exactitud (% Recuperación).....	95
4.2.1.7 Determinación de la precisión.....	96
4.2.1.8 Grados efectivos de libertad y factor de cobertura.....	97
4.2.1.9 Incertidumbre expandida	97
4.2.2 MÉTODO DE ANÁLISIS DEL POTASIO.....	98
4.2.2.1 Ensayos previos	98
4.2.2.1.1 Pruebas para reducir el reactivo.....	98
4.2.2.2 Función respuesta	102
4.2.2.3 Intervalos de confianza.....	103
4.2.2.4 Límite de detección (L.D) y límite de cuantificación (L.C).....	104
4.2.2.5 Análisis de varianza.....	104

4.2.2.6 Determinación de la exactitud (% Recuperación).....	104
4.2.2.7 Determinación de la precisión.....	105
4.2.2.8 Grados efectivos de libertad y factor de cobertura.....	106
4.2.2.9 Incertidumbre expandida.....	107
4.2.3 MÉTODO DE ANÁLISIS DEL ZINC.....	108
4.2.3.1 Intervalos de confianza.....	110
4.2.3.2 Límite de detección (L.D) y límite de cuantificación (L.C).....	111
4.2.3.3 Análisis de varianza.....	111
4.2.3.4 Determinación de la exactitud (% Recuperación).....	111
4.2.3.5 Determinación de la precisión.....	112
4.2.3.6 Grados efectivos de libertad y factor de cobertura.....	113
4.2.3.7 Incertidumbre expandida.....	114
4.3 ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL Y DECLARACIÓN DEL MÉTODO VALIDADO.....	115
4.3.1 BORO.....	116
4.3.1.1 Para aguas claras.....	116
4.3.1.2 Para aguas residuales.....	117
4.3.2 POTASIO.....	118
4.3.2.1 Para aguas claras.....	118
4.3.2.2 Para aguas residuales.....	119
4.3.3 ZINC.....	120
4.3.3.1 Para aguas claras.....	120
CAPITULO 5.....	122
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	122
5.1 CONCLUSIONES.....	122
5.2 RECOMENDACIONES.....	124
BIBLIOGRAFÍA.....	125

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2. 1 Parámetros a considerar para cada tipo de ensayo	8
Tabla 3. 1 Revisión y elección del método para la determinación del Boro	52
Tabla 3. 2 Revisión y elección del método para la determinación del Potasio	55
Tabla 3. 3 Revisión y elección del método para la determinación del Zinc.....	57
Tabla 3. 4 Diluciones para el método del Boro	63
Tabla 3. 5 Interferencias con el método para análisis de Potasio	64
Tabla 3. 6 Diluciones para el método de potasio.....	65
Tabla 3. 7 Interferencias con el método para análisis de Zinc	68
Tabla 3. 8 Diluciones para el método de zinc	69
Tabla 3. 9 Objetivos de la validación para Boro en aguas claras	72
Tabla 3. 10 Objetivos de la validación para Boro en aguas residuales	73
Tabla 3. 11 Objetivos de la validación para Potasio en aguas claras	73
Tabla 3. 12 Objetivos de la validación para Potasio en aguas residuales.....	74
Tabla 3. 13 Objetivos de la validación para Zinc en aguas claras.....	74
Tabla 3. 14 Objetivos de la validación para Zinc en aguas residuales	75
Tabla 3. 15 Niveles de concentración para validar Boro.....	76
Tabla 3. 16 Niveles de concentración para validar Potasio.....	77
Tabla 3. 17 Niveles de concentración para validar Zinc	78
Tabla 4. 1 Pruebas para reducción de reactivo Bover3.....	90
Tabla 4. 2 Datos obtenidos de las pruebas para reducir reactivo	90
Tabla 4. 3 Prueba t para dos muestras (Hach y Prueba 1) suponiendo varianzas desiguales	90
Tabla 4. 4 Prueba F para dos muestras (Hach y Prueba1).....	91
Tabla 4. 5 Prueba t para dos muestras (Hach y Prueba 2) suponiendo varianzas desiguales	91
Tabla4. 6 Prueba F para dos muestras (HACH y Prueba 2).....	92
Tabla 4. 7 Datos para calcular función respuesta del boro.....	92
Tabla 4. 8 Análisis de la curva de calibración del boro.....	93
Tabla 4. 9 Intervalos de confianza del método de análisis de boro	93
Tabla 4. 10 Límite de detección y límite de cuantificación para el método de boro.....	94
Tabla 4. 11 Resultados de los estadísticos F y valor crítico para F en aguas claras.....	95
Tabla 4. 12 Resultados de los estadísticos F y valor crítico para F en aguas residuales	95
Tabla 4. 13 Porcentaje de recuperación obtenido en diferentes niveles de concentración de boro para aguas claras.....	95
Tabla 4. 14 Porcentaje de recuperación obtenido en diferentes niveles de concentración de boro para aguas residuales.....	96
Tabla 4. 15 Coeficientes de variación para método de boro en aguas claras	96
Tabla 4. 16 Coeficientes de variación para método de boro en aguas residuales	96
Tabla 4. 17 Grados efectivos de libertad para aguas claras.....	97
Tabla4. 18 Grados efectivos de libertad para aguas residuales	97
Tabla 4. 19 Resultados de la incertidumbre expandida para aguas claras.....	98
Tabla 4. 20 Resultados de la incertidumbre expandida para aguas residuales	98
Tabla 4. 21 Pruebas para reducción de reactivo	99
Tabla 4. 22 Datos obtenidos de las pruebas para reducir reactivo	99

Tabla 4. 23 Prueba t para dos muestras (Hach y Prueba 1) suponiendo varianzas desiguales	100
Tabla 4. 24 Prueba F para dos muestras (Prueba 1 y HACH).....	100
Tabla 4. 25 Prueba t para dos muestras (HACH y Prueba 2) suponiendo varianzas desiguales	101
Tabla 4. 26 Prueba F para dos muestras (HACH y Prueba 2).....	101
Tabla 4. 27 Datos para calcula función respuesta del potasio	102
Tabla 4. 28 Análisis de la curva de calibración del potasio	102
Tabla 4. 29 Intervalos de confianza del método de análisis de potasio.....	103
Tabla 4. 30 Límite de detección y límite de cuantificación para el método de potasio	104
Tabla 4. 31 Resultados de los estadísticos F y valor crítico para F en aguas claras.....	104
Tabla 4. 32 Resultados de los estadísticos F y valor crítico para F en aguas residuales ...	104
Tabla 4. 33 Porcentaje de recuperación obtenido en diferentes niveles de concentración de potasio para aguas claras	105
Tabla 4. 34 Porcentaje de recuperación obtenido en diferentes niveles de concentración de potasio para aguas residuales.....	105
Tabla 4. 35 Coeficientes de variación para método de potasio en aguas claras.....	105
Tabla 4. 36 Coeficientes de variación para método de potasio en aguas residuales	106
Tabla 4. 37 Grados efectivos de libertad para aguas claras.....	106
Tabla4. 38 Grados efectivos de libertad para aguas residuales	106
Tabla4. 39 Resultados de la incertidumbre expandida para aguas claras.....	107
Tabla4. 40 Resultados de la incertidumbre expandida para aguas residuales	107
Tabla 4. 41 Prueba del reactivo	108
Tabla 4. 42 Región de confianza para 1,20 mg/L Zn	108
Tabla 4. 43 Pruebas del reactivo y región de confianza	108
Tabla 4. 44 Pruebas del reactivo y región de confianza	108
Tabla 4. 45 Datos para calcula función respuesta del zinc.....	109
Tabla 4. 46 Análisis de la curva de calibración del Zinc.....	109
Tabla4. 47 Intervalos de confianza del método de análisis de zinc.....	110
Tabla 4. 48 Límite de detección y límite de cuantificación para el método de boro.....	111
Tabla4. 49 Resultados de los estadísticos F y valor crítico para F en aguas claras.....	111
Tabla 4. 50 Resultados de los estadísticos F y valor crítico para F en aguas residuales ...	111
Tabla 4. 51 Porcentaje de recuperación obtenido en diferentes niveles de concentración de zinc para aguas claras	112
Tabla 4. 52 Porcentaje de recuperación obtenido en diferentes niveles de concentración de zinc para aguas residuales.....	112
Tabla 4. 53 Coeficientes de variación para método de zinc en aguas claras.....	113
Tabla 4. 54 Coeficientes de variación para método de zinc en aguas residuales	113
Tabla 4. 55 Grados efectivos de libertad para aguas claras.....	113
Tabla 4. 56 Grados efectivos de libertad para aguas residuales	113
Tabla 4. 57 Resultados de la incertidumbre expandida para aguas claras.....	114
Tabla 4. 58 Resultados de la incertidumbre expandida para aguas residuales	114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Modelo de un Sistema de Gestión de Calidad.	5
Figura 2. 2 Elección, desarrollo y evaluación de método.....	7

Figura 2. 3 Líneas de aviso y de control en un gráfico de control (parte derecha), y su relación con la distribución de la muestra de control	13
Figura 2. 4 Cambios en el procedimiento analítico que se pueden detectar con los gráficos de control	14
Figura 2. 5 Representación de un haz monocromático.....	16
Figura 2. 6 Espectro Electromagnético	18
Figura 2. 7 Esquema de un espectrofotómetro	24
Figura 2. 8 Longitud de onda.....	27
Figura 2. 9 Diagrama de los componentes principales de un espectrofotómetro	28
Figura 2. 10 Componentes de un espectrofotómetro	29
Figura 2. 11 Microondas Mars 5	30
Figura 3. 1 Estructura del carmín y reacción con el Boro	62
Figura 3. 2 Reacciones del método para análisis de Zincón.....	68
Figura 4. 1 Región de confianza del Boro.....	94
Figura 4. 2 Región de confianza del Potasio	103
Figura 4. 3 Región de confianza del Zinc.....	110

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO I	
DATOS EXPERIMENTALES	130
ANEXO II	
ANÁLISIS DE GRUBBS.....	138
ANEXO III	
ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR (ANOVA).....	163
ANEXO IV	
MANUAL DE USO DEL MICROONDAS MARS 5	197
ANEXO V	
CURVAS PRELIMINARES.....	200
ANEXO VI	
DIAGRAMAS ISHIKAWA CAUSA-EFECTO.....	203
ANEXO VII	
CERTIFICADOS DE ANÁLISIS DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA.....	209
ANEXO VIII	
Valores máximos permisibles de la Norma INEN 1108:2011	213
ANEXO IX	
FOTOGRAFÍAS.....	215

SIMBOLOGÍA Y SIGLAS

CICAM	Centro de Investigaciones y Control Ambiental
OAE	Organismo de Acreditación Ecuatoriana
SGC	Sistema de Gestión de la Calidad
INEN	Instituto Ecuatoriano de Normalización
ISO	Organización Internacional de Estandarización
ANOVA	Análisis de varianza
PAI	Plasma de acoplamiento inductivo
R^2	Coefficiente de correlación
m	Coefficiente de regresión o pendiente de la recta
Lo	Intersección de la ordenada en el origen de las abscisas
L	Lectura observada
P	Concentración de los patrones
F	Estadístico para el análisis de varianzas
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
K	Coefficiente de cobertura
S_m	Desviación tipo del coeficiente de regresión
S	Desviación estándar
T	t de Student
CV_R	Coefficiente de variación de reproducibilidad
CV_r	Coefficiente de variación de repetibilidad
U	Incertidumbre expandida del método
u_{CalEq}	Incertidumbre de calibración del equipo
$u_{resolución}$	Incertidumbre de la resolución del equipo
S_{LP}	Desviación estándar de la recta
S_{Lo}	Desviación estándar de la intersección con el eje
S_R	Desviación estándar de reproducibilidad
S_r	Desviación estándar de repetibilidad
S_m	Desviación estándar del coeficiente de regresión
n	Número de observaciones
P_{MR}	Concentración promedio del material de referencia

S_{yx}	Desviación tipo de la recta
S_{BL}	Desviación estándar de las medidas del blanco
P_i	Valores de los estándares conocidos
SDC_B	Suma de diferencias cuadráticas entre grupos
DCM_B	Diferencias cuadráticas medias entre grupos
SDC_w	Suma de diferencias cuadráticas dentro de grupos
DCM_w	Diferencias cuadráticas medias dentro de grupos
SDC_T	Suma de diferencias cuadráticas totales
DCM_T	Diferencias cuadráticas medias totales
Abs.	Absorbancia
Conc.	Concentración
R_1	Reactivo 1
R_2	Reactivo 2
R_3	Reactivo 3
M	Muestra

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue la implementación y validación de los métodos físico-químicos para la detección de boro, potasio y zinc, en el análisis por espectrofotometría de muestras de aguas, en el Laboratorio del Centro de Investigaciones y Control Ambiental (CICAM), de la Escuela Politécnica Nacional, con base en el sistema de gestión de calidad implementado en el laboratorio y la norma NTE INEN-ISO/IEC 17025.

En la parte teórica se realizó una investigación bibliográfica con el fin de escoger un método adecuado que se acople a las necesidades del laboratorio del CICAM y para familiarizarse con los conceptos estadísticos, los cuales fueron un soporte para el correcto tratamiento de los datos.

Se realizaron pruebas previas para la puesta a punto de los métodos, para determinar si existían diferencias significativas entre lo establecido por el método normalizado y los cambios realizados para disminuir el consumo de reactivo con base en los resultados obtenidos de los contrastes de significancia con las pruebas t y f.

Se establecieron los parámetros y objetivos de validación para cada uno de los métodos, en base a la experiencia y requerimiento del laboratorio. Posteriormente se desarrolló el diseño experimental y estadístico de cada método en función de los parámetros y objetivos establecidos.

Finalmente se ejecutaron los ensayos diseñados obteniéndose los datos experimentales a partir de los cuales se calcularon los parámetros de validación y en función del cumplimiento de los objetivos propuestos, definir la aceptación y posterior declaración de validación de los métodos desarrollados en la presente investigación.

Los resultados obtenidos son:

Para el análisis de Boro se empleó el método del carmín en un intervalo de 1 hasta 100 mg/l. El método satisface los objetivos planteados en cuanto a recuperación, precisión e incertidumbre. Los resultados finales reportaron una incertidumbre del método de 12% para los dos rangos y coeficientes de variación de reproducibilidad y repetibilidad menores al 5%.

Para el análisis de Potasio se empleó el método del tetrafenilborato en un intervalo de 1 hasta 1000 mg/l. La exactitud, precisión e incertidumbre que se obtuvieron cumplieron con los objetivos establecidos. En todos los niveles de concentración se encontraron incertidumbres menores al 5% y coeficientes de variación de repetibilidad y de reproducibilidad menores al 5%

Para el análisis de Zinc se empleó el método del zincon en un intervalo de 0,5 hasta 1000mg/l. El método demostró poseer una exactitud, precisión e incertidumbre que cumple con los objetivos planteados previamente. Los resultados finales reportan una incertidumbre del 7% para los dos rangos. El coeficiente de variación de repetibilidad y de reproducibilidad fue menor al 9% para el rango bajo y del 10% para el rango alto.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos tiempos, debido al crecimiento tecnológico se puede observar como el daño ambiental, ha afectado al planeta. Es por eso la obligatoriedad de tomar medidas correctivas, para poder contrarrestar de alguna manera estos daños y mitigar en algún grado el deterioro del medio ambiente.

Debido a esto, se torna un aspecto de vital importancia, controlar los niveles de contaminación, por esta razón surge la importancia de que los laboratorios brinden resultados confiables, cumpliendo con normas nacionales e internacionales de calidad. Para cumplir con estándares de calidad, un requisito es contar con sistemas de gestión de calidad bajo la norma ISO 17025 (Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración), para brindar resultados fiables y a la vez establecer hasta qué punto se puede confiar de su exactitud.

La validación constituye un requisito imprescindible para las buenas prácticas de laboratorio, conforme lo establecen diferentes agencias reguladoras. La determinación de la incertidumbre, debe formar parte de este proceso de validación y es esencial y recomendable, para un control continuo de la calidad, el seguimiento de una guía para la validación de métodos analíticos, en conformidad con pautas aceptadas por los entes reguladores.

Con estos antecedentes surge la necesidad por parte del Centro de Investigaciones y Control Ambiental (CICAM), laboratorio perteneciente a la Escuela Politécnica Nacional, ofrecer a sus clientes resultados confiables, con el fin de cumplir las normas de control nacionales e internacionales. Ello involucra la validación de métodos para cada análisis que serán usados para la toma de decisiones, que pueden tener repercusiones de alto o bajo grado en la operativización y los resultados de su aplicación, en los diversos campos de la industria y control ambiental.

Es importante crear métodos representativos para cada analito con respecto a la naturaleza de la muestra, es así que el proceso de validación de cada uno de los métodos de análisis requiere un proceso de investigación y de un diseño experimental específico para crear métodos representativos bajo las condiciones actuales del CICAM.

1.2 FORMULACIÓN Y SISTEMATIZACIÓN DEL PROBLEMA

1.2.1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

¿Es posible validar los métodos analíticos para la determinación de Boro, Zinc y Potasio, aplicados a muestras de agua, en el Centro de Investigaciones y Control Ambiental "CICAM"?

¿Los métodos utilizados actualmente para la determinación de Boro, Zinc y Potasio en el CICAM nos están dando resultados confiables?

1.2.2 SISTEMATIZACIÓN DEL PROBLEMA

¿Los procedimientos para cada parámetro se encuentran adaptados a las condiciones del laboratorio?

¿Cuál será el tratamiento previo que se les debe dar a las muestras para evitar interferencias?

¿Será posible establecer para cada método validado los criterios de aceptación o rechazo, dentro de un nivel de confianza del 95%?

1.3 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

El presente proyecto de titulación procura realizar la validación de los parámetros: boro, zinc y potasio, con el fin de asegurar la fiabilidad de los resultados que se obtienen con las mediciones de estos parámetros. Partiendo del hecho que para que un laboratorio se encuentre acreditado por el Organismo de Acreditación Ecuatoriano (OAE), debe validar los métodos que se utilicen para las mediciones de los parámetros según la normativa NTE INEN – ISO 17025:2006, la cual en el enunciado 5.4.5.2 dice: "El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, los métodos

normalizados empleados fuera del alcance previsto, así como las ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para el fin previsto. La validación debe ser tan amplia como sea necesario para satisfacer las necesidades del tipo de aplicación o del campo de aplicación dados.”

1.4 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar la validación de métodos analíticos para la determinación de Boro, Zinc y Potasio por espectrofotometría en muestras de aguas claras y residuales en el Centro de Investigaciones y Control Ambiental.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar los métodos para el ensayo de Boro, Potasio, Zinc, en muestras de agua en base a la información bibliográfica disponible.
- Seleccionar el método de ensayo más adecuado para los parámetros del estudio, en base a la infraestructura existente del laboratorio y bajo el criterio de menor generación del grado de contaminación como consecuencia del uso de químicos.
- Poner a punto los métodos de ensayo seleccionados.
- Validar los métodos de ensayo, establecidos experimentalmente.
- Documentar los procedimientos de validación que serán empleados como herramientas de trabajo para los analistas del CICAM.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD

Los Sistemas de Gestión de la Calidad son un conjunto de normas y estándares internacionales que se interrelacionan entre sí para hacer cumplir los requisitos de calidad de los productos o servicios, que una empresa requiere para satisfacer los requerimientos acordados con sus clientes a través de una mejora continua, de una manera ordenada y sistemática.

Un sistema es una estructura organizativa que involucra procedimientos, procesos y recursos necesarios para desarrollar actividades para un fin. Todo sistema de gestión de la calidad debe estar diseñado de acuerdo al tipo de organización, a sus objetivos, necesidades, a su producción y servicios y a la relación con sus clientes y proveedores.

Algunos de los principales elementos que constituyen un sistema de gestión de calidad son:

1. Estrategias
2. Procesos
3. Recursos
4. Estructura Organizacional
5. Planificación

2.1.1 CALIDAD

La calidad no puede definirse fácilmente, por ser una apreciación subjetiva. La calidad significa llegar a un estándar más alto en lugar de estar satisfecho con alguno que se encuentre por debajo de lo que se espera cumpla con las expectativas. También podría definirse como cualidad innata, característica absoluta y universalmente reconocida

El concepto calidad se ha modificado con el tiempo y con base en el enfoque desde el cual se analiza y al alcance que se desea, clasificándose de esta manera en tres grandes grupos:

Calidad como conformidad.- se asocia a la calidad con el cumplimiento de las expectativas de normas o especificaciones de diseño bajo las cuales fue creado.

Calidad como diferenciación.- en esta definición el enfoque está puesto en el producto mismo y en las diferencias que tiene contra otros productos similares, incluyendo la satisfacción del cliente como un factor importante.

Calidad como fin.- esta definición abarca tanto la fabricación del producto, su desarrollo, diseño, manufactura y la satisfacción del cliente, definiendo como cliente a todos los individuos involucrados en el diseño, fabricación y consumo del producto; enfatizando que la satisfacción del cliente se logra a través de las características de un producto o servicio y la falta de deficiencias (Sámano, 2000, Valarezo 2009).

Según la guía ISO 9000 la calidad se define como, “Grado en el que un conjunto de características inherentes cumple con los requisitos”, definiendo a su vez requisitos como, “necesidad o expectativa establecida, generalmente implícita u obligatoria” (ISO 9000:2005).

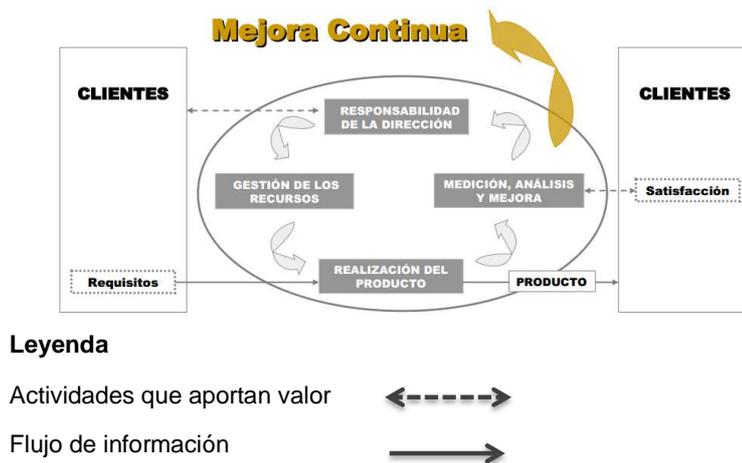


Figura 2.1 Modelo de un Sistema de Gestión de Calidad.

Fuente: Norma Chilena Internacional ISO 9000:2000, “Sistemas de gestión de la calidad - Fundamentos y Vocabulario”

2.2 LA VALIDACIÓN EN LA NORMA NTE INEN-ISO/ICE 17025:2006

La validación es la confirmación; a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto. (Art. 5.4.5.1)

El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, los métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto, así como las ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para el uso previsto. La validación debe ser tan amplia como sea necesario para satisfacer las necesidades del tipo de aplicación o del campo de aplicación dados. El laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración sobre la aptitud del método para el uso previsto. (Art. 5.4.5.2)

Validar un método analítico consiste en verificar y documentar su validez, esto es, su adecuación a unos determinados requisitos, previamente establecidos por el usuario, para poder resolver un problema analítico particular. Estos requisitos son los que definen los parámetros o criterios de calidad que debe poseer el método a utilizar para resolver el problema analítico. (Maroto)

2.2.1 REQUISITOS ANALÍTICOS

Frente a un problema de análisis en particular, en primer lugar, el laboratorio debe estar de acuerdo con el cliente en que el requerimiento analítico que define los requisitos de desempeño que el método debe tener para ser adecuado para la solución del problema de análisis. En respuesta a este requerimiento, el laboratorio debe evaluar los métodos existentes para determinar su idoneidad y si es necesario desarrollar un nuevo método.

Este proceso iterativo de desarrollo y evaluación continua hasta que el método es considerado capaz de cumplir con el requisito, entonces el trabajo analítico puede proceder. Este proceso de evaluación de criterios de desempeño y confirmación de la idoneidad del método, constituye la validación del método, la cual se ilustra en la Figura 2.2 (Eurachem, 1998)

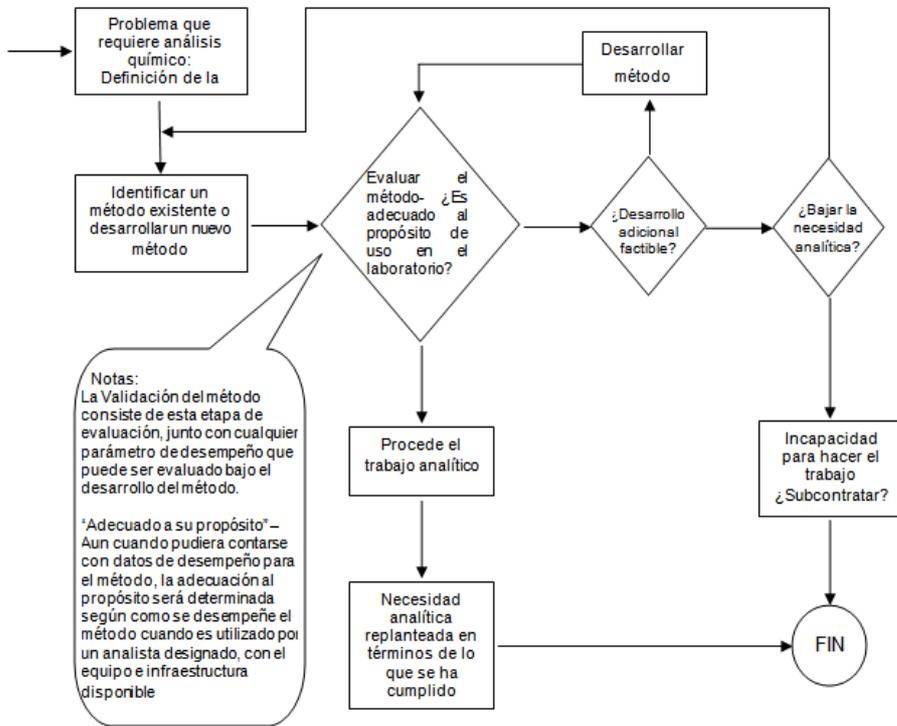


Figura 2. 2 Elección, desarrollo y evaluación de método

Fuente: Eurachem, 1998

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:

- Selectividad / especificidad
- Exactitud (sesgo)
- Precisión (repetibilidad, reproducibilidad)
- Linealidad / función respuesta
- Límite de detección
- Límite de cuantificación
- Intervalo de trabajo / rango
- Incertidumbre

Los parámetros que es preciso determinar difieren según el alcance del método de ensayo

Los tipos de ensayo a considerar serán los siguientes:

- a) Métodos de identificación
- b) Determinación cuantitativa de un componente
- c) Determinación cualitativa de un componente. (ASECAL, 2007)

En la siguiente tabla se definen los parámetros a considerar para cada tipo de ensayo:

Tabla 2. 1 Parámetros a considerar para cada tipo de ensayo

TIPO DE ENSAYO	PARÁMETRO
Identificación	<ul style="list-style-type: none"> • Selectividad / especificidad
Determinación cualitativa	<ul style="list-style-type: none"> • Selectividad / especificidad • Límite de detección
Determinación cuantitativa de un componente	<ul style="list-style-type: none"> • Intervalo de trabajo • Linealidad / función respuesta • Selectividad / especificidad • Precisión • Exactitud • Límite de cuantificación • Incertidumbre

Fuente: ASECAL, 2007

2.2.2 TIPOS DE VALIDACIÓN

En función de los laboratorios que intervienen en el proceso de validación se habla de validación interna o externa:

1. Es interna cuando el proceso se circunscribe al ámbito de un único laboratorio (desarrollo de método propio, adaptación con modificaciones importantes de un método ajeno, implementación de un método normalizado).

2. Es externa cuando se trata de un método que interesa a varios laboratorios y entonces la manera más adecuada de hacer la validación es la realización de un ejercicio de interoperación de tipo colaborativo (Macas, 2011)

2.2.3 ¿CUÁNDO DEBEN VALIDARSE LOS MÉTODOS?

Un procedimiento debe ser validado en mayor o menor extensión cuando:

- Se desarrolla un método nuevo para resolver un problema particular.
- Cuando a un método ya establecido se lo modifica para incorporar mejoras o extenderlo a un nuevo problema
- Cuando el control de calidad indica que un método establecido está cambiando con el tiempo.
- Cuando el método establecido se usa en un laboratorio diferente, o con analistas o instrumentación diferentes.
- Para demostrar la equivalencia entre 2 métodos, uno nuevo y un estándar. (Eurachem, 1998)

2.2.4 ¿POR QUÉ ES NECESARIA LA VALIDACIÓN DE UN MÉTODO?

2.2.4.1 Importancia de las mediciones analíticas

Millones de mediciones analíticas se realizan diariamente en miles de laboratorios alrededor del mundo. Hay innumerables razones para realizar esas mediciones, por ejemplo: como una forma de evaluar bienes para propósitos de comercio; como apoyo a la salud; para verificar la calidad del agua para consumo humano; el análisis de la composición elemental de una aleación para confirmar su conveniencia en la construcción de aeronaves; en análisis forenses de fluidos corporales en investigaciones criminales. Virtualmente, cada aspecto de la sociedad está apoyado de algún modo por mediciones analíticas.

El costo de realizar estas mediciones es elevado y surgen costos adicionales de las decisiones tomadas en base a los resultados.

Claramente es importante determinar el resultado correcto y ser capaz de demostrar que lo es. (Eurachem, 1998)

2.2.4.2 Confiabilidad de resultados.

Si el resultado de una prueba no es confiable entonces tiene poco valor y la prueba no debió haberse realizado así. Si un "cliente" encarga un trabajo analítico a un laboratorio, se supone que el laboratorio tiene un nivel de conocimiento experto que el cliente no tiene por sí mismo. El cliente espera poder confiar en los resultados reportados y por lo general sólo los cuestiona cuando surge una controversia. De este modo, el laboratorio y su personal tienen una clara responsabilidad de corresponder a la confianza del cliente proporcionando la respuesta correcta a la parte analítica del problema, en otras palabras, proporcionando resultados que han demostrado ser "adecuados a su propósito".

Esto lleva implícito que las pruebas realizadas son apropiadas para la parte analítica del problema que el cliente desea resolver y que el informe final presenta los datos analíticos de tal manera que el cliente pueda entenderlos fácilmente y sacar conclusiones apropiadas. La validación del método permite a los químicos demostrar que el método es "adecuado para su propósito".

Para que un resultado analítico concuerde con el propósito requerido, debe ser lo suficientemente confiable para que cualquier decisión basada en éste pueda tomarse con confianza. Así, el desempeño del método debe validarse y debe estimarse la incertidumbre del resultado a un nivel de confianza dado. La incertidumbre deberá ser evaluada y establecida de una forma que sea ampliamente reconocida, consistente de forma interna y fácil de interpretar. La mayor parte de la información requerida para evaluar la incertidumbre se puede obtener durante la validación del método.

A pesar de lo bueno que es un método y de lo bien que se ha usado, un problema analítico puede resolverse mediante el análisis de muestras sólo si éstas son apropiadas al problema. La toma adecuada de las muestras es un trabajo de gran habilidad que requiere entender el problema con su química asociada. Un laboratorio, como parte de la atención al cliente, deberá, siempre que sea posible, aconsejarlo sobre la forma de tomar las muestras. Obviamente, habrá ocasiones en que el laboratorio no podrá ni influir ni tomar él mismo las muestras. En estas ocasiones los resultados de análisis tendrán que ser reportados en base a como se recibieron las muestras y el informe debe indicar esta distinción claramente. (Eurachem, 1998)

2.2.5 DATOS ANÓMALOS

Es muy frecuente que las personas que realizan experimentos se enfrenten a la situación en que uno (o posiblemente más) de los resultados obtenidos en una serie de medidas difiera del resto de manera inexplicable. Estas medidas se denominan resultados anómalos. En algunos casos, un resultado puede atribuirse a un error humano (Miller y Miller, 2002).

El contraste de Dixon (a veces llamado contraste Q) es un contraste popular para datos anómalos debido a que el cálculo es simple. Para pequeñas muestras (tamaños de 3 a 7) el contraste evalúa una medida sospechosa comparando la diferencia entre ella y la medida más próxima en tamaño, con el intervalo de las medidas. Para usar el contraste de Dixon para un valor anómalo, esto es, para probar H_0 : todas las medidas proceden de la misma población, se calcula el estadístico Q de acuerdo a la ecuación 1.1

$$Q = \frac{|\text{valor sospechoso} - \text{valor más cercano}|}{|\text{valor más grande} - \text{valor más pequeño}|} \quad [2. 1]$$

Este contraste es válido para tamaños de muestras de 3 a 7 y supone que la población es normal. Los valores críticos de Q para $P = 0,05$ se pueden encontrar en tablas. Si el valor de Q calculado supera el valor crítico, se rechaza el valor sospechoso (Miller y Miller, 2002).

Otro contraste utilizado frecuentemente para datos anómalos es el contraste de Grubbs, que compara la desviación entre el valor sospechoso y la media muestral, con la desviación estándar de la muestra. Este contraste es recomendado por ISO preferentemente al de Dixon. Para usar el contraste de Grubbs para un valor anómalo, esto es, para probar H_0 : todas las medidas proceden de la misma población, se calcula el estadístico G de acuerdo a la ecuación 2.2.

$$G = |\text{valor sospechoso} - \bar{x}|/s \quad [2. 2]$$

Donde s se calcula incluyendo el valor sospechoso. El contraste supone que la población es normal. Los valores críticos de G para $P = 0,05$ se encuentran en tablas. Si el valor de G calculado supera al valor crítico, se rechaza la hipótesis de que el dato sospechoso no es anómalo. Es importante tener en cuenta que para un nivel de significación del 5% hay todavía un 5% de riesgo, o 1 de cada 20, de rechazar incorrectamente el valor

sospechoso. Esto puede tener un efecto considerable a la hora de estimar la precisión de un experimento (Miller y Miller, 2002).

Cuando las medidas se repiten solo unas pocas veces (lo que es normal en un trabajo analítico), el rechazo de un valor origina una gran variación sobre la media y sobre la desviación estándar. En concreto, el hecho de tomar tres medidas y rechazar la que difiere más de las otras dos debe evitarse. Se puede demostrar que se obtiene una estimación más fiable de la media, en promedio, utilizando el valor que está en medio de los tres que utilizando la media de los dos que no fueron rechazados (Miller y Miller, 2002).

2.2.6 GRÁFICOS DE CONTROL

Como ya se ha mencionado, uno de los principales parámetros a verificar en la validación de un método analítico es la exactitud de los resultados proporcionados por dicho método. La exactitud, suma de la veracidad y la precisión, se comprueba asegurando la trazabilidad de los resultados proporcionados por el método analítico a una referencia. (Riu, 2002).

2.2.6.1 Construcción de los gráficos de control

Comentario [U1]: Esto no fue desarrollado en la tesis, resumir.

El fundamento de los gráficos de control se basa en la asunción de la normalidad de los resultados de medida: cuando se lleva a cabo algún proceso de forma sistemática, es decir, bajo las mismas fuentes de influencia o variación, el proceso se verá afectado por errores aleatorios que conducirán a una distribución normal de los resultados. Esta afirmación es una consecuencia del teorema del límite central. Se dirá que el método analítico está bajo control si los resultados obtenidos con este método siguen las características de una distribución normal. (Riu, 2005)

Cuando los resultados de los análisis de la muestra de control a lo largo del tiempo se encuentran dentro de los límites aceptados, se dice que el sistema se encuentra bajo control estadístico. Cuando se encuentran puntos fuera de los límites especificados, o se encuentran tendencias, se dice que el sistema se encuentra fuera de control. En la construcción de un gráfico de control se pueden distinguir las siguientes etapas:

2.2.6.1.1 Etapa de aprendizaje

En esta etapa se obtienen los resultados iniciales con la muestra de control. Con los resultados iniciales de la muestra de control se establece el valor de la línea central. Los diferentes límites suelen establecerse a una distancia del valor central $\pm 2s$ (línea de aviso), y a una distancia del valor central $\pm 3s$ (línea de control). Estas líneas pueden observarse en la siguiente figura:

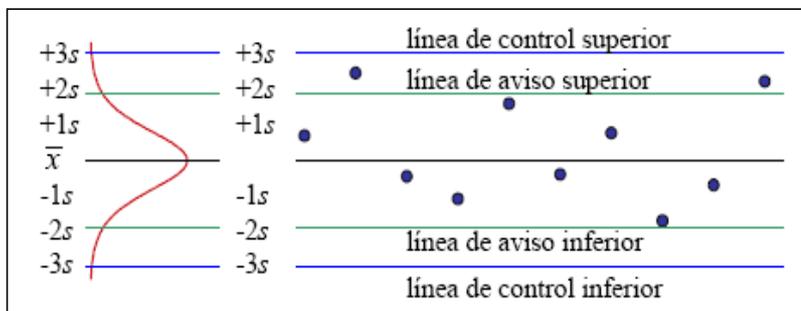


Figura 2. 3 Líneas de aviso y de control en un gráfico de control (parte derecha), y su relación con la distribución de la muestra de control

Fuente: Riu, 2005.

2.2.6.1.2 Etapa de control

En esta etapa se representan frente al tiempo los diversos resultados de la muestra de control con el objetivo de detectar tendencias y situaciones fuera de control. El gráfico de valores individuales es quizá el más empleado, pero hay otras variaciones:

- Gráfico de promedios
- Gráfico de intervalos móviles
- Gráfico de intervalos

Existen otros más complejos, como el gráfico de control de sumas acumuladas (CUSUM) o el gráfico de control de medias móviles exponencialmente ponderadas (EWMA). (Riu, 2005)

2.2.6.1.3 Uso de los gráficos de control

Los gráficos de intervalos son especialmente efectivos para detectar dispersiones anómalas o saltos. Los dos tipos de gráficos (intervalos/intervalos móviles y promedios/valores individuales), son complementarios entre sí (Riu, 2005).

Los gráficos de control pueden ayudar a detectar algunos efectos:

- Aparición de un sesgo: cuando una serie consecutiva de valores se distribuye a un lado de la línea central, pero sin variar la precisión del procedimiento. Esto provoca un cambio en el valor promedio, tal como se puede observar en la figura 2.4 a.
- Aparición de una progresiva tendencia a obtener valores crecientes o decrecientes: deriva, como se observa en la figura 2.4 b.
- Cambios cíclicos o periódicos, de acuerdo a la figura 2.4 c (Riu, 2002).

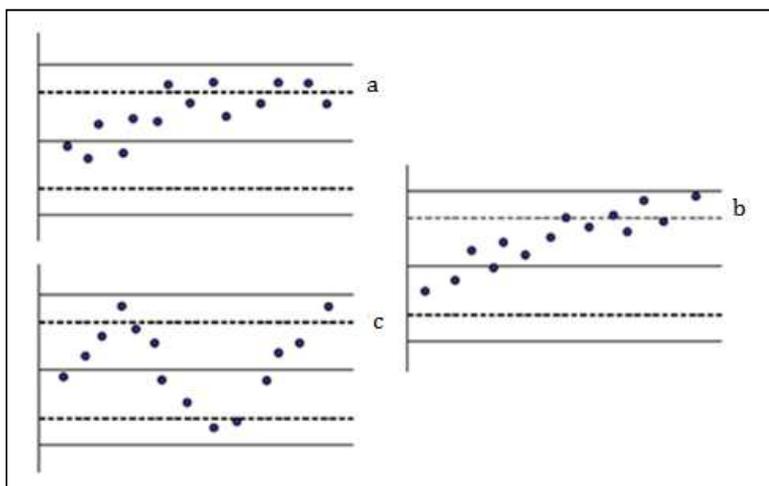


Figura 2. 4 Cambios en el procedimiento analítico que se pueden detectar con los gráficos de control

Fuente: Riu, 2002

Quando los gráficos de control se utilizan de esta manera, son muy adecuados para detectar sesgos muy significativos, o un incremento en las fluctuaciones aleatorias, pero no son muy efectivos para detectar pequeños sesgos o derivas lentas del procedimiento (Riu, 2002).

Existen una serie de reglas muy conocidas para evaluar si un sistema se encuentra bajo control estadístico utilizando los gráficos de promedios o de valores individuales (los más utilizados). Estas reglas son las reglas de la Western Electric, y para utilizarlas es conveniente dividir el gráfico de control en tres zonas:

- Zona central: de $-1s$ a $+1s$
- Zona de aviso: de $-1s$ a $-2s$ y de $+1s$ a $+2s$
- Zona de control: de $-2s$ a $-3s$ y de $+2s$ a $+3s$

2.3 CONCEPTOS BÁSICOS

2.3.1 Espectrofotometría

La espectroscopia es un término general aplicado al estudio de las distintas interacciones de la radiación con la materia. Los métodos espectrométricos incluyen un amplio grupo de métodos analíticos que se basan en la espectroscopia atómica y molecular, estos métodos utilizan un detector fotoeléctrico u otro tipo de dispositivo electrónico para medir la intensidad de la radiación.

Los métodos espectrométricos más ampliamente utilizados son los relacionados con la radiación electromagnética, que es un tipo de energía que toma varias formas, de las cuales las más conocidas son la luz y el calor radiante. Otras manifestaciones incluyen los rayos gamma, los rayos X, las radiaciones ultravioleta, de microondas y de radiofrecuencia. (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

2.3.1.1 Propiedades generales de la radiación electromagnética

Las propiedades de la radiación electromagnética se explican a través del uso de dos modelos físicos, un modelo clásico de onda sinusoidal y un modelo corpuscular. El modelo de onda utiliza parámetros como la longitud de onda, la frecuencia, la velocidad y la amplitud; a diferencia de otros fenómenos ondulatorios, como el sonido, la radiación electromagnética no necesita un medio de apoyo para transmitirse y, por tanto, se propaga fácilmente a través del vacío.

El modelo ondulatorio falla al intentar explicar fenómenos asociados con la absorción o la emisión de energía radiante. Para comprender estos procesos se acude al modelo corpuscular en el que la radiación electromagnética se entiende como un flujo de

partículas discretas, o paquetes ondulatorios de energía denominados *fotones*, en los que la energía de un fotón es proporcional a la frecuencia de la radiación. La dualidad onda-corpúsculo se aplica al comportamiento de haces de electrones, protones y de otras partículas elementales, y se racionaliza completamente por medio de la mecánica ondulatoria. (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

2.3.1.2 Propiedades ondulatorias de la radiación electromagnética

La radiación electromagnética se representa como un campo eléctrico y otro magnético que están en fase, con oscilaciones sinusoidales en ángulo recto de uno respecto a otro y respecto a la dirección de propagación. La figura 2.5 es una representación de este tipo para un rayo individual de una radiación electromagnética.

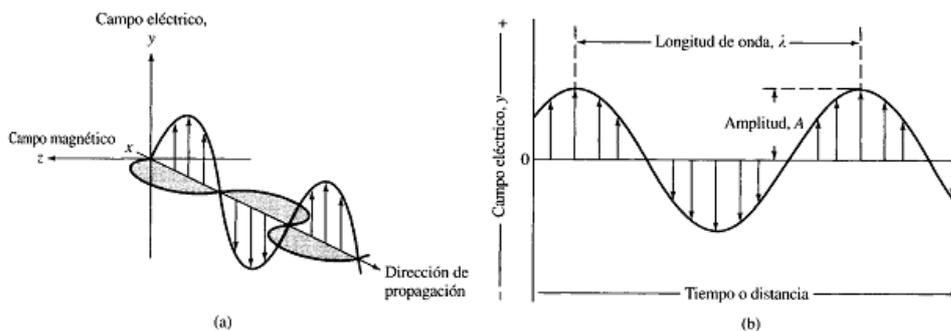


Figura 2. 5 Representación de un haz monocromático.

Fuente: Skoog et al., 2001

En la Figura 2.5 se muestra la amplitud A de una onda sinusoidal como la longitud del vector eléctrico en el máximo de la onda. El tiempo, en segundos, necesario para el paso de máximos o mínimos sucesivos por un punto fijo en el espacio se denomina periodo de la radiación, p . La frecuencia, ν , es el número de oscilaciones del campo por segundo y es igual a $1/p$. La longitud de onda λ , es la distancia lineal entre dos puntos equivalentes de ondas sucesivas. La multiplicación de la frecuencia en ciclos por segundo por la longitud de onda en metros por ciclo da la velocidad de propagación v , en metros por segundo;

$$v_i = \nu * \lambda_i \quad [2. 3]$$

La frecuencia de un haz de radiación está determinada por la fuente y permanece invariable, por el contrario, la velocidad de la radiación depende de la composición del medio por el que se propaga y en consecuencia también la longitud de onda.

En el vacío, la velocidad de la radiación es independiente de la longitud de onda y alcanza su valor máximo. Esta velocidad, representada por el símbolo c , se ha determinado en $2,99792 \times 10^8$ m/s. Hay que tener en cuenta que la velocidad de la radiación en el aire sólo difiere un poco de c (aproximadamente un 0,03 por 100 menos); por tanto, ya sea para el aire o para el vacío, la Ecuación 1.30 puede tomar la siguiente forma:

$$v_i = v * \lambda = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s} = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s} \quad [2.4]$$

En cualquier medio material, la propagación de la radiación disminuye a causa de la interacción entre el campo electromagnético de la radiación y los electrones enlazantes de la materia. Dado que la frecuencia radiante permanece invariable y viene fijada por la fuente, la longitud de onda debe disminuir cuando la radiación pasa del vacío a algún otro medio.

La radiación electromagnética también puede describirse por el número de onda, $\bar{\nu}$: que se define como el inverso de la longitud de onda en centímetros. La unidad de $\bar{\nu}$ es cm^{-1} . El número de onda se usa mucho en espectroscopia infrarroja. El número de onda es una unidad útil porque es directamente proporcional a la frecuencia y a la energía de la radiación. Así pues, se puede escribir

$$\bar{\nu} = k * \nu \quad [2.5]$$

Donde la constante de proporcionalidad k depende del medio y es igual a la inversa de la velocidad

La potencia P de la radiación es la energía del haz que llega a una superficie dada por segundo, mientras que la intensidad I es la potencia por unidad de ángulo sólido. Estos parámetros se relacionan con el cuadrado de la amplitud A .

2.3.1.3 El espectro electromagnético

Como se muestra en la Figura 2.6, el espectro electromagnético abarca un gran intervalo de longitudes de onda y de frecuencias, así como de energías. La Figura 2.6 también

presenta las principales regiones del espectro. Las divisiones se basan en los métodos que se precisan para generar y detectar las diversas clases de radiación. La región visible del espectro percibido por el ojo humano es muy pequeña si se compara con otras regiones espectrales.

Los métodos espectroquímicos utilizan no sólo la radiación visible sino también la radiación ultravioleta e infrarroja aun cuando se denominan con frecuencia *métodos ópticos*. Esta terminología surge de las muchas características comunes de los instrumentos utilizados para las tres regiones espectrales y de las similitudes que se observan en las interacciones de los tres tipos de radiación con la materia. (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

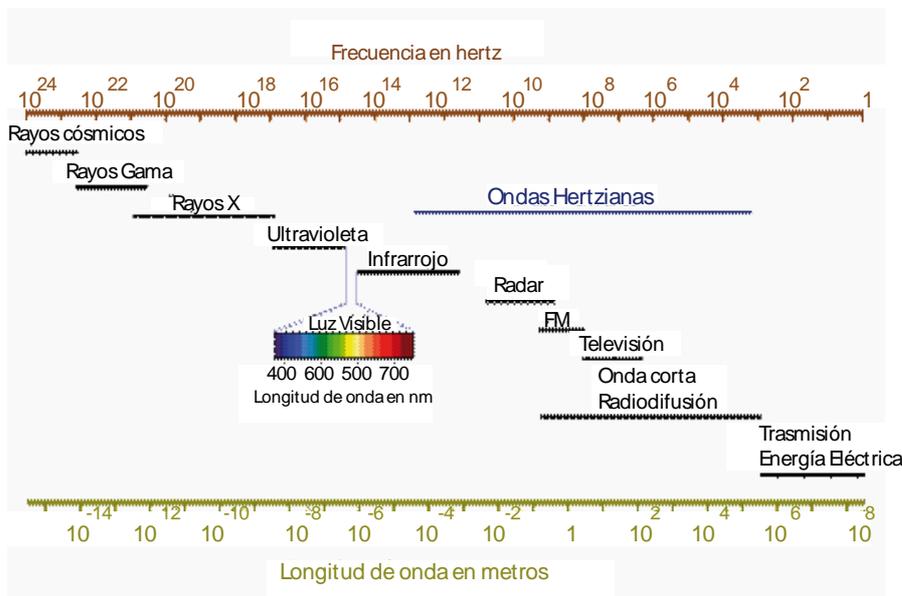


Figura 2. 6 Espectro Electromagnético

Fuente: http://recursos.citcea.upc.edu/llum/luz_vision/luz.html

2.3.1.4 Emisión de radiación

La radiación electromagnética se origina cuando las partículas excitadas (átomos, iones o moléculas) se relajan a niveles de menor energía cediendo su exceso de energía en forma de fotones. La excitación puede producirse por diversos medios, tales como (1) el bombardeo con electrones u otras partículas elementales, que generalmente conduce a

la emisión de rayos X; (2) la exposición a chispas de corriente alterna o al calor de una llama, un arco o un horno, la cual produce radiación ultravioleta, visible o infrarroja; (3) la irradiación con un haz de radiación electromagnética, que produce radiación fluorescente; una reacción química exotérmica, que produce quimioluminiscencia. (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

2.3.1.5 Refracción de la radiación

Cuando la radiación incide con un ángulo en la interfase entre dos medios transparentes que tienen densidades diferentes, se observa un cambio en la dirección, o refracción, del haz como consecuencia de una diferencia en la velocidad de la radiación en los dos medios. Cuando el haz pasa de un medio menos denso a uno más denso la desviación se acerca a la normal hasta la interfase. Cuando pasa de un medio más denso a otro menos denso, se observa una desviación separándose de la normal.

La magnitud de la refracción viene dado por la ley de Snell:

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{v_1}{v_2} \quad [2.7]$$

Los índices de refracción de una sustancia, pueden calcularse, por tanto, a partir de las medidas de θ_{vac} y de θ_2 . Por conveniencia, los índices de refracción se suelen medir y escribir tomando el aire como referencia en lugar del vacío. (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

2.3.1.6 Reflexión de la radiación

Cuando la radiación atraviesa una interfase entre medios con diferente índice de refracción, se produce siempre una reflexión. La fracción de radiación reflejada es tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia entre los índices de refracción. Para un haz que incide perpendicularmente en una interface, la fracción reflejada viene dada por:

$$\frac{I_r}{I_o} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2} \quad [2.8]$$

Donde I_o es la intensidad del haz incidente e I_r es la intensidad reflejada; η_1 y η_2 son los índices de refracción de los dos medios.

2.3.1.7 Aspectos cuantitativos de las Medidas Espectro químicas

Los métodos espectroquímicos se clasifican en cuatro categorías: Emisión (emisión atómica), Luminiscencia (Fluorescencia, fosforescencia y quimioluminiscencia atómica y molecular), Dispersión (Dispersión Raman, turbidimetría y nefelometría) y Absorción (Absorción atómica y molecular).

Los cuatro requieren la medida de la potencia radiante. P , que es la energía de un haz de radiación que alcanza un área dada por segundo. En los instrumentos modernos, la potencia radiante se determina con un detector de radiación que convierte la energía radiante en una señal eléctrica S . Generalmente S es un potencial o una corriente que idealmente es directamente proporcional a la potencia radiante. Esto es:

$$S = k * P \quad [2.9]$$

Donde k es una constante.

Muchos detectores muestran una pequeña respuesta constante, denominada corriente oscura, en ausencia de radiación. En esos casos, la respuesta se establece mediante la relación

$$S = k * P + k_d \quad [2.10]$$

Donde k_d es la corriente oscura, que es generalmente pequeña y constante al menos durante cortos períodos de tiempo. Los instrumentos espectroquímicos están normalmente equipados con un circuito compensador que reduce k_d a cero cuando se realizan las medidas.

Los métodos cuantitativos basados en la absorción requieren dos medidas de potencia: una, antes de que el haz haya pasado a través del medio que contiene al analito (P_0), y la otra, después (P). La Transmitancia y la absorbancia son los dos términos que se utilizan ampliamente en la espectrometría de absorción y se relacionan por la razón de P_0 y P . (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

2.3.17.1 Transmitancia

La transmitancia T del medio es la fracción de radiación incidente transmitida por el medio cuando un haz de radiación paralelo atraviesa un medio que tiene un espesor de b

cm y una concentración c de una especie absorbente. En estas condiciones la potencia del haz disminuye de P_0 a P Como consecuencia de las interacciones entre los fotones y los átomos o moléculas absorbentes:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad [2.11]$$

La transmitancia se expresa con frecuencia como porcentaje o

$$\%T = \frac{P}{P_0} * 100\% \quad [2.12]$$

2.3.1.7.2 Absorbancia

La absorbancia A de un medio se define por la ecuación:

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \quad [2.13]$$

Al contrario de la transmitancia, la absorbancia de un medio aumenta cuando la atenuación del haz se hace mayor.

2.3.1.8 La ley de Beer

Para una radiación monocromática, la absorbancia es directamente proporcional al camino óptico b a través del medio y la concentración c de la especie absorbente. Estas relaciones vienen dadas por

$$A = a * b * c \quad [2.14]$$

Donde a es una constante de proporcionalidad denominada absorptividad. La magnitud de "a" depende de las unidades utilizadas para b y c . Con frecuencia para disoluciones de una especie absorbente, "b" se da en centímetros y "c" en gramos por litro. Las unidades de la absorptividad en ese caso son $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Cuando la concentración se expresa en moles por litro y la longitud de la celda en centímetros, la absorptividad se denomina absorptividad molar y se representa por el símbolo ϵ .

Así, cuando h está en centímetros y c en moles por litro,

$$A = \epsilon * b * c \quad [2.15]$$

Donde ϵ . tiene las unidades de $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Las Ecuaciones anteriores son expresiones de la ley de Beer, que sirven como base para el análisis cuantitativo mediante medidas de absorción atómica y molecular. (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

2.3.1.8.1 Limitaciones de la ley de Beer

La ley de Beer es una ley límite, ya que describe de forma correcta el comportamiento de absorción de un medio que contiene concentraciones de analito relativamente bajas. A concentraciones altas (generalmente $> 0,01 \text{ M}$), disminuye la distancia media entre las moléculas responsables de la absorción de forma que cada molécula altera la distribución de carga de las moléculas cercanas. Esta interacción, puede alterar la capacidad de las moléculas para absorber la radiación de una determinada longitud de onda. La aparición de este fenómeno da lugar a desviaciones de la linealidad entre la absorbancia y la concentración. Un efecto similar se encuentra, en ocasiones, en medios que contienen concentraciones de absorbente bajas pero concentraciones altas de otras especies, especialmente electrólitos; este efecto se reduce mediante dilución.

También surgen desviaciones de la ley de Beer como consecuencia de la dependencia de ϵ con el índice de refracción del medio. Por tanto, si los cambios en la concentración causan cambios significativos en el índice de refracción de una disolución, se observan desviaciones de la ley de Beer. Este inconveniente se puede solucionar mediante la sustitución de ϵ por la cantidad () en la Ecuación de la ley de Beer. En general, esta corrección no es muy grande y rara vez es significativa para concentraciones menores de $0,01 \text{ M}$. (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

2.3.1.8.2 Desviaciones químicas

Cuando un analito se disocia, se asocia o reacciona con un disolvente para dar lugar a un producto con un espectro de absorción diferente al del analito se producen desviaciones de la ley de Beer. (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

2.3.1.8.3 Desviaciones instrumentales originadas por la radiación policromática

Para que se cumpla la ley de Beer, es necesario que la radiación sea totalmente monocromática, sin embargo, en la práctica es raro el uso de radiación restringida a una sola longitud de onda debido a que los dispositivos que aíslan porciones de la señal de salida de una fuente continua generan una banda de longitudes de onda más o menos simétrica en torno a la deseada.

De forma experimental se ha observado que las desviaciones de la ley de Beer resultantes del uso de un haz policromático no son apreciables, siempre y cuando la radiación utilizada no abarque una región del espectro en la cual el absorbente muestre cambios grandes en la absorción en función de la longitud de onda. (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

2.3.1.8.4 Aplicación de la Ley de Beer a mezclas

La ley de Beer también se puede aplicar a un medio que contenga más de una clase de sustancia absorbente, siempre que no se presente interacción entre las distintas especies. En este caso la absorbancia total para un sistema multicomponente viene dado por

$$\begin{aligned} A_{total} &= A_1 + A_2 + \dots + A_n \\ &= \epsilon_1 \cdot b \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot b \cdot c_2 + \dots + \epsilon_n \cdot b \cdot c_n \end{aligned} \quad [2.16]$$

Donde los subíndices se refieren a los componentes absorbentes 1, 2, ..., n. (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

2.3.1.8.5 Medida de la transmitancia y de la absorbancia

La figura 2.7 muestra un esquema de un fotómetro sencillo, utilizado para medir la transmitancia y la absorbancia de disoluciones acuosas con un haz seleccionado mediante un filtro de radiación visible. En este caso, la radiación procedente de una lámpara de wolframio atraviesa un filtro de vidrio coloreado, que sólo deja pasar una banda limitada de radiación de longitudes de onda contiguas. Posteriormente el haz pasa a través de un diafragma variable, que permite ajustar la potencia de la radiación que

alcanza la celda transparente que contiene la muestra. Se puede colocar un obturador enfrente del diafragma para bloquear completamente la radiación.

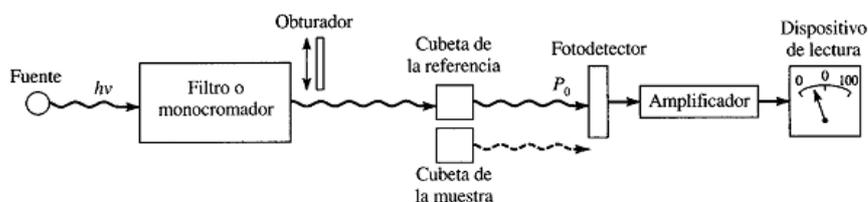


Figura 2. 7 Esquema de un espectrofotómetro

Fuente: Skoog et al., 2001

Con el obturador abierto, la radiación incide sobre un dispositivo fotoeléctrico que convierte la energía radiante del haz en una corriente continua que se detecta y se mide con un microamperímetro. El medidor tiene una escala lineal que va de 0 a 100.

Para hacer lecturas directas en tanto por ciento de transmitancia con este tipo de instrumento, se realizan dos ajustes preliminares, denominados ajuste de la corriente oscura o del 0 por 100 T y ajuste del 100 por 100 T. El ajuste del 0 por 100 T se realiza con el detector apantallado respecto de la fuente cerrando el obturador mecánico.

Cualquier pequeña corriente oscura en el detector se anula eléctricamente.

El ajuste del 100 por 100 T se realiza con el obturador abierto y con la celda llena del disolvente en el camino óptico. Generalmente, el disolvente está contenido en una celda lo más parecida posible a la celda que contiene la muestra. El ajuste del 100 por 100 T con este tipo de instrumento supone variar la potencia del haz por medio del diafragma variable; en algunos instrumentos, este mismo efecto se realiza variando eléctricamente la señal de salida radiante de la fuente. La potencia radiante que llega al detector varía hasta que el medidor lea exactamente 100. En consecuencia cuando el disolvente se sustituye por la celda que contiene la muestra, la escala indica, el tanto por ciento de transmitancia directamente. (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

2.3.1.8.6 Espectroscopia Ultravioleta – Visible

Las medidas de absorción de la radiación ultravioleta y visible tienen una gran aplicación en la identificación y determinación de una enorme cantidad de especies inorgánicas y orgánicas.

La absorción de la radiación ultravioleta o visible por una especie atómica o molecular M se puede considerar como un proceso en dos etapas, la primera consiste en una excitación electrónica:



En este caso, el producto de la reacción entre M y el fotón es una especie excitada electrónicamente simbolizada por M^* . El tiempo de vida de la especie excitada es breve (de 10^{-8} a 10^{-9} s) y su existencia se termina por alguno de los distintos procesos de relajación. La forma de relajación más común supone la conversión de la energía de excitación en calor; es decir,



La absorción de radiación ultravioleta o visible resulta, generalmente, de la excitación de los electrones de enlace; como consecuencia, los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces de las especies objeto de estudio. La espectroscopia de absorción molecular es, por tanto, válida para identificar grupos funcionales en una molécula. Sin embargo, son más importantes las aplicaciones de la espectroscopia de absorción ultravioleta y visible en la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes. (Skoog et al., 2001; Méndez 2010; Garrido 2010)

2.3.1.8.7 Análisis por Espectrofotometría UV-Visible

Para realizar un análisis espectrofotométrico es necesario establecer las condiciones de trabajo adecuadas y preparar una curva de calibrado que relacione la absorbancia y la concentración. Este proceso se puede realizar tomando en cuenta los siguientes puntos:

Selección de la longitud de onda

Para seleccionar la longitud de onda, normalmente se busca una longitud de onda correspondiente a un pico de absorción donde el cambio en la absorbancia por unidad de concentración es mayor, consiguiéndose, así, la máxima sensibilidad.

En este punto se puede esperar una buena observancia de la ley de Beer y en estas condiciones las medidas son menos sensibles a las incertidumbres que surgen de las limitaciones del instrumento para reproducir con precisión la longitud de onda seleccionada.

Variables que influyen en la absorbancia

Las variables que suelen influir en el espectro de absorción de una sustancia incluyen la naturaleza del disolvente, el pH de la disolución, la temperatura, las concentraciones de electrólito y la presencia de sustancias interferentes. Los efectos de estas variables deben ser conocidos; y se debe elegir las condiciones para el análisis de manera que se puede minimizar su efecto sobre la absorbancia.

Limpieza y manipulación de las celdas

Para maximizar la exactitud del análisis espectrofotométrico es necesario el uso de celdas contrastadas y de buena calidad. Las celdas deben calibrarse regularmente, y mantenerse de forma adecuada.

Determinación de la relación entre absorbancia y concentración

La curva de calibrado se debe preparar a partir de una serie de disoluciones patrón que abarquen el intervalo de concentración esperado en las muestras.

Generalmente no es posible asumir el cumplimiento de la Ley de Beer, y en consecuencia la absorptividad molar no se puede determinar usando un solo patrón. Tampoco se puede usar valores de absorptividad molar encontrados en literatura; lo ideal es que los patrones de calibración tengan una composición parecida a la de las muestras a analizar, no sólo en cuanto a la concentración del analito sino también con respecto a la concentración de las otras especies presentes en la matriz de la muestra, para minimizar los efectos de los distintos componentes de la muestra en la absorbancia medida. Por ejemplo, la absorbancia de muchos complejos de iones metálicos muy coloreados dis-

minuye en distinto grado en presencia de iones sulfato o fosfato como consecuencia de la tendencia de estos iones a formar complejos no coloreados con los iones metálicos.

2.3.1.9 Principio de medición

La espectrofotometría Ultravioleta-Visible es un método óptico de análisis, que tiene como principio de medición la absorción y u o transmisión de la energía radiante emitida por una fuente de luz, que atraviesa una sustancia. El método es espectroscópico por que se basa en la medida de la intensidad y de la longitud de onda de la energía radiante. La región del espectro electromagnético que aplica es la Ultravioleta-Visible que va desde 10nm hasta 780nm. (Metas & Metrólogos Asociados, 2007)

El intervalo de longitudes de onda consideradas para la técnica de espectrofotometría de ultravioleta-visible son:

1. De 190 a 326nm longitud de onda de la radiación generada por lámpara de deuterio para la región de ultravioleta
2. De 326 a 1100nm longitud de onda de la radiación generada por lámpara de tungsteno para la región del visible.

		Longitud de onda (µm)	Longitud de onda (Å°)
Luz ultravioleta (UV)		Menor a 0.4	Menor a 4000
Luz visible	Violeta	0.46	4600
	Azul	0.5	5000
	Verde	0.56	5600
	Amarillo	0.59	5900
	Ámbar	0.61	6100
	Rojo	0.66	6600
Luz infrarroja (IR)		Mayor a 0.7	Mayor a 7000

Figura 2. 8 Longitud de onda

Fuente: Electrónica Unicrom.

2.3.1.10 Componentes de un espectrofotómetro

Los espectrofotómetros son equipos que tienen en su sistema un monocromador que permite la selección de la longitud de onda con una alta resolución.

Un fotocolorímetro a diferencia del espectrofotómetro utiliza sólo sistemas de filtros para seleccionar un intervalo de longitudes de onda con una menor resolución que el espectrofotómetro. (CENAM, 2008).



Figura 2. 9 Diagrama de los componentes principales de un espectrofotómetro

Fuente: CENAN Ensayos analíticos UV- visible

- **Fuente de energía (luz)**

Proporciona energía radiante en forma de luz visible o no visible, debe cumplir con las siguientes condiciones: estabilidad, direccionabilidad, distribución de energía espectral continua y larga vida. Las fuentes empleadas son: lámpara de wolframio, lámpara de arco de xenón y lámpara de deuterio.

- **Monocromador**

Aísla las radiaciones de longitud de onda deseada que inciden o se reflejan desde el conjunto, se usa para obtener luz monocromática.

- **Compartimiento de muestra**

Es donde tiene lugar la interacción, con la materia (debe producirse donde no haya absorción ni dispersión de las longitudes de onda).

- **Detector**

Detecta una radiación y a su vez lo deja en evidencia, para posterior estudio. Puede ser de dos tipos:

- Fotocélulas o células fotovoltaicas.

- **Registrador**

Convierte el fenómeno físico, en números proporcionales al analito en cuestión.

- **Fotodetectores**

Percibe la señal en forma simultánea en 16 longitudes de onda, cubriendo el espectro visible. Esto reduce el tiempo de medida, y minimiza las partes móviles del equipo. (CENAN Ensayos analíticos UV- visible)

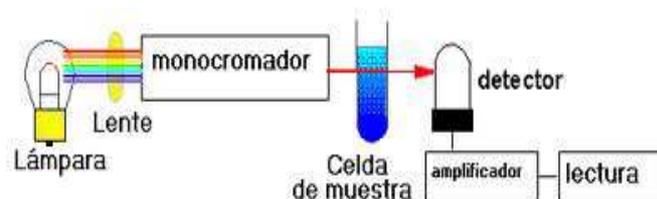


Figura 2. 10 Componentes de un espectrofotómetro

Fuente: Tripod

2.3.2 DIGESTIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS

Se encuentra entre las técnicas más modernas de digestión. El principio de esta digestión es que los materiales dieléctricos absorben la energía microondas y se calientan, a diferencia de los materiales conductores que la reflejan. Los ácidos, como el nítrico, absorben rápidamente esta energía y son excelentes para asistir la digestión en microondas. La absorción de la energía de microondas ocurre por dos mecanismos: rotación del dipolo y conducción iónica. Las microondas causan movimiento molecular, rotación dipolar, y movimiento iónico, pero no afectan a los enlaces debido a su baja energía fotónica. (Martínez, 2000; Suarez, 2011)

Un equipo de microondas de laboratorio se compone principalmente de: un magnetrón, una guía de microondas, una cavidad, un agitador, un extractor, un carrusel, un atenuador y un control de ciclo de trabajo. Además de los sensores de presión y temperatura, sistemas de seguridad y materiales de revestimiento interno resistentes a la corrosión.

El recipiente que se usa para contener la muestra, debe ser de un material aislante, que resulta "transparente" a las ondas microondas. Estos recipientes se construyen de polímeros fluorados, como el perfluoroalcóxido (PFA) o Teflón™. Además de que deben

ser capaces de soportar presiones de 110 psi, y tener sistema de alivio de presión y resistencia a los ácidos. (Eaton *et al.*, 2005; Suarez, 2011)



Figura 2. 11 Microondas Mars 5

2.3.3 DEFINICIONES

2.3.3.1 Ajuste

De acuerdo con el VIM (OIML V 2, 1993), se definen dos tipos de ajuste a instrumentos de medición, el llamado “ajuste” y el “ajuste usual”, al primero se le conoce comúnmente como “ajuste mayor”.

2.3.3.1.1 Ajuste (mayor)

Operación de llevar un instrumento de medición a un estado de funcionamiento adecuado para su uso. El ajuste puede ser automático, semiautomático o manual.

2.3.3.1.2 Ajuste usual

Ajuste que se realiza utilizando únicamente los medios a disposición del usuario.

Algunos procesos de ajuste requieren de servicios previos de reparación y u o mantenimiento.

2.3.3.2 Trazabilidad

El Vocabulario Internacional de Metrología, define la trazabilidad como "la propiedad del resultado de una medida que le permite relacionarlo con referencias determinadas, generalmente nacionales o internacionales, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones todas ellas con incertidumbres conocidas". Esta cadena de comparaciones nos permite tener confianza en los resultados obtenidos ya que, como nuestros resultados son comparables a una referencia, podemos asegurar que no se comete ningún error sistemático significativo en ninguna de las etapas del método analítico. Además, la verificación de la trazabilidad permite asegurar que nuestros resultados son comparables a los obtenidos por otros laboratorios. (Maroto, 2002)

Según esta definición hay que asociar tres aspectos fundamentales de la trazabilidad:

1. Es exclusivamente una propiedad del resultado o valor asociado a un patrón
2. Lo relaciona con referencias establecidas y debe indicarse cómo se relaciona con dichas referencias (cadena de trazabilidad)
3. Todos los eslabones de dicha cadena y por supuesto el resultado final deben tener incertidumbres conocidas.

No se puede conseguir exactitud sin trazabilidad ni la trazabilidad tiene sentido si no lleva a resultados exactos (OAU, 2009; Macas, 2011).

2.3.3.3 Trazabilidad de la instrumentación

A nivel instrumental se precisan generalmente dos tipos de calibrados para asegurar la trazabilidad: la calibración general de equipos (calibración directa) en la que el patrón y la medida tienen las mismas unidades y cuyo objetivo es que el equipo trabaje adecuadamente y la calibración analítica (o indirecta que define la relación que existe entre la señal instrumental y la concentración de una especie en particular y el patrón y las medidas tienen diferentes unidades.

La calibración indirecta es más compleja que la directa para asegurar la trazabilidad. Se habla de ella como la construcción de una curva de calibrado, que realmente es un modelo analítico que hay que validar.

No es posible comparar medidas o resultados y por tanto demostrar trazabilidad si cada una de estas medidas o resultados no van acompañadas de sus correspondientes incertidumbres (OAU, 2009; Macas, 2011).

2.3.3.4 Trazabilidad de un resultado

La trazabilidad de un resultado es su relación inequívoca con su muestra, que tiene que ver con la identificación clara de las mismas.

También significa a este nivel, documentar el proceso de obtención del resultado (quién, cómo, cuándo, ha sido obtenido el resultado) (OAU, 2009; Macas, 2011).

2.3.3.5 Trazabilidad de un patrón

Los patrones son referencias metrológicas. La trazabilidad también concierne a sus valores, asignados como tales referencias. La trazabilidad de dichos valores debe estar demostrada documentalmente. La trazabilidad implica aportar otro tipo de información sobre la preparación del material y la obtención de los valores de referencia, esencial en muchos casos pero algunas veces ignorada en los certificados, que entonces no son útiles como tales y reducen la calidad de dicha certificación. (OAU, 2009; Macas, 2011).

2.3.3.6 Trazabilidad de un equipo

Cada equipo incorporado a un laboratorio debe poseer una serie de registros documentales que constituyen la trazabilidad de dicho equipo. Empiezan con el inventario, averías calibraciones, registro de uso del equipo, etc. Las hojas de usuario informan sobre el personal que ha trabajado con el equipo, horas de funcionamiento, número de muestras procesadas, registros de incidencias, etc (OAU, 2009; Macas, 2011).

2.3.3.7 Trazabilidad de muestras

La trazabilidad de las muestras incluye además su representatividad respecto al sistema o población objeto de estudio, que deberá estar definido en función de las necesidades informativas del cliente. Preservar la integridad y confidencialidad de las muestras (cadena de custodia) son aspectos derivados del concepto de trazabilidad de muestras (OAU, 2009; Macas, 2011).

2.3.3.8 Precisión

La precisión según el VIM se define como, “proximidad entre valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones especificadas”. La precisión depende exclusivamente de la dispersión del error aleatorio y varía inversamente a éste. La precisión es una propiedad cualitativa y no tiene valor numérico por lo que la variabilidad debido a fluctuaciones aleatorias se cuantifica mediante otro concepto distinto: la imprecisión. Cuanto mayor sea la dispersión de los resultados obtenidos mayor será la imprecisión del procedimiento de medida. La imprecisión es la desviación típica s , la varianza o el coeficiente de variación de un conjunto de mediciones de una magnitud bajo las condiciones especificadas. La precisión se utiliza para definir la repetibilidad de medida, la precisión intermedia y la reproducibilidad (BIPM et al., 2006; González, 2002).

Debe determinarse utilizando muestras originales y homogéneas. Sin embargo, si no es posible obtener una muestra homogénea puede ser determinada usando muestras preparadas o una disolución de la muestra.

La precisión se determina a través del análisis de varianza o ANOVA según el esquema de la norma ISO 5725 “*Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*”. La exactitud se determina con el cálculo del porcentaje de recuperación, el cual se obtiene experimentalmente, a partir de una cantidad conocida de estándar certificado que se lleva a través de todo el procedimiento de análisis.

2.3.3.9 Porcentaje de recuperación

El porcentaje de recuperación es el cociente entre la cantidad de analito medida y el contenido en la muestra. En el caso ideal, se obtiene un 100%. En mediciones experimentales puede perderse analito especialmente en el caso de tratamientos complejos de muestras con analito en cantidades traza, dando lugar a porcentajes de recuperación menores. En validación el porcentaje de recuperación aceptable esta entre 85% hasta el 115%. (Macas, 2011)

2.3.3.10 Precisión intermedia

Precisión obtenida dentro del laboratorio por diferentes analistas, diferentes equipos, días distintos con la misma muestra homogénea.

La precisión en condiciones intermedias es aquella que se refiere a la calculada cuando se producen cambios en alguno de las condiciones de medida del procedimiento. En general existen cuatro factores dentro de las condiciones de medida de un laboratorio que se consideran que son la principal contribución a la variabilidad de las mediciones. Estos cuatro factores son: tiempo, calibración, operador y equipamiento. La precisión en condiciones intermedias hace referencia a aquella precisión en la que se han cambiado uno o más de los factores mencionados. La calibración usada en este contexto no se refiere a aquella que es requerida como una parte integrante de procedimiento para obtener los resultados, sino que se refiere a aquel proceso de calibración que se produce a intervalos regulares de tiempo entre grupos de menciones dentro de un laboratorio (BIPM *et al.*, 2006).

2.3.3.11 Especificidad

Habilidad de evaluar inequívocamente el analito en presencia de componentes que se puede esperar que estén presentes. Típicamente éstos pueden incluir impurezas, productos de degradación, la matriz, etc.

2.3.3.12 Exactitud (veracidad)

Expresa la cercanía entre el valor que es aceptado, sea como un valor convencional verdadero (material de referencia interno de la firma), sea como un valor de referencia aceptado (material de referencia certificado o estándar de una farmacopea) y el valor encontrado (valor promedio) obtenido al aplicar el procedimiento de análisis un cierto número de veces.

2.3.3.13 Intervalo de linealidad

Ámbito entre la menor y la mayor concentración de analito en la muestra (incluyendo éstas concentraciones) para las cuales se ha demostrado que el procedimiento analítico tiene el nivel adecuado de precisión, exactitud y linealidad.

2.3.3.14 Límite de cuantificación

Cantidad más pequeña del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con exactitud aceptable. Es un parámetro del análisis cuantitativo para niveles bajos de compuestos en matrices de muestra y se usa particularmente para impurezas y productos de degradación. Se expresa como concentración del analito.

2.3.3.15 Límite de detección

Cantidad más pequeña de analito en una muestra que puede ser detectada por una única medición, con un nivel de confianza determinado, pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto. Es comúnmente expresado como concentración del analito.

En la práctica no hay acuerdo entre los profesionales en la manera de calcularlo, ya que esta definición no es concreta. Los procedimientos de determinación posible son:

- 3 veces la dispersión, expresada como desviación estándar, a partir de mediciones repetidas del blanco (válido solamente para procedimientos con blanco), o de soluciones del analito en agua pura.
- 2,5 a 5 veces la relación señal/ ruido del instrumento de medida a utilizar (OAA, 2003)

2.3.3.16 Linealidad

Habilidad (dentro de un ámbito dado) del procedimiento analítico de obtener resultados de prueba que sean directamente proporcionales a la concentración de analito en la muestra.

2.3.3.17 Material estándar de referencia (patrón primario)

Material emitido por la Oficina Nacional de Normas de Estados Unidos (U.S National Bureau of Standards) cuyo nombre fue cambiado recientemente a Instituto Nacional para Normas y Tecnología (National Institute for Standards and Technology, NIST.)

2.3.3.18 Material de referencia certificado (patrón secundario)

Material en el que los valores de una o más de sus propiedades están certificados por un procedimiento técnicamente validado, bien sea que este acompañado de, o pueda obtenerse, un certificado u otra documentación emitida por un ente certificador.

2.3.3.19 Material de referencia (patrón terciario)

Material o sustancia, en el cual una o más de sus propiedades están suficientemente bien establecidas para que sea usado en la calibración de un aparato, la estimación de un método de medición o para asignar valores a los materiales.

2.3.3.20 Método analítico

Adaptación específica de una técnica analítica para un propósito de medición seleccionado.

2.3.3.21 Parámetros de desempeño analítico

Características de validación que necesitan ser evaluadas y que típicamente corresponden a la siguiente lista: exactitud, precisión, especificidad, límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, intervalo de linealidad y robustez.

2.3.2.22 Procedimiento analítico

Forma en que se realiza el análisis. Debe describir en detalle los pasos necesarios para realizar cada prueba analítica. Puede incluir, pero no necesariamente los siguientes conocimientos: características de la muestra, preparación de los estándares de referencia y reactivos, uso de los aparatos o instrumentos, generación de la curva de calibración, uso de fórmulas para los cálculos.

2.3.3.23 Procedimiento analítico oficial

Procedimiento analítico estandarizado contenido en libros oficiales. Se les supone validados y los laboratorios que los utilizan no están obligados a validar la exactitud de los mismos, solamente demostrar su aptitud para aplicarlos, validando la linealidad y precisión del sistema.

2.3.3.24 Coeficiente de variación

La desviación estándar relativa o coeficiente de variación (*CV*) es un término estadístico (expresado comúnmente como porcentaje) que normaliza la desviación estándar y facilita la realización de comparaciones directas, a diferentes concentraciones, debido a su carácter adimensional. El cálculo del porcentaje del coeficiente de variación se muestra en la ecuación 4. (Eaton *et al.*, 2005).

$$\% CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad [2.19]$$

Donde:

S = Desviación Estándar

X = Media o promedio

2.3.3.25 Repetibilidad (Repetitividad)

Precisión obtenida bajo las mismas condiciones de operación en un intervalo corto de tiempo (mismo día), por un mismo analista, en la misma muestra homogénea y en el mismo equipo.

2.3.3.26 Reproducibilidad

Expresa la precisión entre laboratorios como resultado de estudios inter laboratorios diseñados para estandarizar la metodología.

2.3.3.27 Robustez

Medida de la capacidad de un procedimiento analítico de permanecer inafectado por pequeñas pero deliberadas variaciones en los parámetros del método y provee una indicación de su fiabilidad en condiciones de uso normales.

2.3.3.28 Selectividad

Describe la habilidad de un procedimiento analítico para diferenciar entre varias sustancias en la muestra y es aplicable a métodos en los que dos o más componentes son separados y cuantificados en una matriz compleja.

2.3.3.29 Sesgo

Se usa en el sentido de exactitud de un promedio a largo plazo (valor esperado) de una serie de promedios. Es la diferencia en el valor esperado (teóricamente igual al promedio de un número infinito de valores individuales independientes) del valor verdadero, correcto o asumido.

2.3.3.30 Sistema analítico

Está compuesto por: equipos, reactivos, materiales, documentos, patrones, materiales de referencia, analistas y variables operativas, que se utilizan en un método de análisis.

2.3.3.31 Técnica analítica

Principio científico que se ha encontrado útil para proveer información sobre la composición de un determinado producto o material.

2.4 MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS

Un material de referencia certificado es un material o sustancia que tiene certificadas una o varias de sus propiedades por procedimientos técnicamente válidos llevados a cabo por un organismo competente de manera que permite su uso para calibrar un aparato o instrumento, validar un método analítico o asignar valores a un material o sistema. Un material de referencia debe cumplir una serie de requisitos para poderlo considerar como tal: debe garantizarse la trazabilidad del valor de la concentración o el valor del parámetro que se quiera determinar, debe ser homogéneo y debe ser estable durante un tiempo razonable. Además, debería ser lo más parecido posible a las muestras reales que se analizarán con el método analítico y debe conocerse la incertidumbre asociada al valor de referencia. (Maroto 2002)

Los materiales de referencia pueden ocupar diferentes niveles en la jerarquía de referencias dependiendo de cómo se haya obtenido el valor de referencia 17. Los materiales de referencia primarios (PRM, primary reference materials) son los que tienen un nivel de trazabilidad mayor ya que sus valores de referencia se obtienen utilizando métodos definitivos. Los materiales de referencia certificados (CRM, certified reference

materials) tienen un nivel de trazabilidad menor ya que el valor de referencia no se obtiene utilizando métodos primarios sino que se obtiene a partir de los resultados proporcionados por laboratorios de referencia que han utilizado varios métodos de referencia. Por último, los materiales de referencia de trabajo (WRM, working reference materials) son los que tienen un nivel de trazabilidad menor ya que la concentración de referencia la obtiene un laboratorio acreditado que ha analizado el WRM con un solo método previamente validado.

Los principales inconvenientes de los materiales de referencia son su elevado precio y que, debido a la variedad de matrices de las muestras reales, variedad de mensurados y variedad de niveles de concentración, sólo pueden utilizarse para verificar la trazabilidad de entre un 5-10 % de determinaciones analíticas.

De acuerdo al Vocabulario Internacional de Metrología (VIM), hay dos conceptos importantes para los materiales de referencia:

1. Material de Referencia: Sustancia o material cuyas propiedades, o al menos una de ellas, son suficientemente estables para ser usados en la calibración de aparatos, evaluación de métodos de medición o para caracterizar otros materiales.
2. Material de Referencia Certificado: Material de referencia, en el que una o más de sus propiedades han sido evaluadas por un procedimiento técnicamente validado y que se acompaña por un certificado emitido por un organismo técnicamente competente. (CENAN, 2010)

2.4.1 TIPOS DE MATERIALES DE REFERENCIA

Se pueden diferenciar distintos tipos de material de referencia (MR):

- Físicos, como pueden ser de masa (pesas), longitud de onda, temperatura y otras propiedades físicas.
- Sustancias puras, soluciones y mezclas de alta pureza, utilizadas para la calibración en procedimientos de análisis.
- MR matriciales, materiales naturales y/o materiales naturales adicionados usados para la verificación de procedimientos analíticos y en casos específicos para la calibración de instrumentos de medida.

Pueden presentarse bajo la forma de un gas, un líquido o un sólido, puro o compuesto. También tratarse de una pieza para ensayo o análisis o de un artículo manufacturado. En ocasiones necesitan de cierta preparación, como los materiales liofilizados o las disoluciones concentradas.

Definición de patrón

Medida materializada, instrumento de medida, material de referencia o sistema de medida destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o varios valores de una magnitud para que sirvan de referencia.

Patrón internacional

Reconocido por un acuerdo internacional para servir como referencia internacional para la asignación de valores a otros patrones de la magnitud considerada (BIPM - Buro internacional de Pesos y Medidas).

Patrón nacional

Patrón reconocido por una decisión nacional, en un país, para servir como referencia para la asignación de valores a otros patrones de la magnitud considerada (CENAM, NIST, NRC, NPL, PTB, NRLM, KRIS, etc).

Patrón primario

Es designado o ampliamente reconocido como poseedor de las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor se acepta sin referirse a otros patrones de la misma magnitud.

Patrón secundario

Patrón cuyo valor se establece por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

Patrón de referencia

En general de la más alta calidad metrológica, disponible en un lugar dado o en una organización determinada, del cual se derivan las mediciones realizadas en dicho lugar.

Patrón de trabajo

Patrón que se utiliza corrientemente para calibrar o controlar medidas materializadas, instrumentos de medida o materiales de referencia. Un patrón de trabajo es habitualmente calibrado con un patrón de referencia. Un patrón de trabajo utilizado corrientemente para asegurar que las medidas están realizadas correctamente se denomina patrón de control.

Material de referencia

Material o sustancia en la cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y están bien definidos para permitir utilizarlos para la calibración de un instrumento, la evaluación de un método de medición, o la asignación de valores a los materiales.

Un material de referencia puede presentarse bajo la forma de un gas, un líquido o un sólido, puro o compuesto. Ejemplos: el agua para la calibración de viscosímetros, el zafiro que permite calibrar la capacidad térmica en calorimetría y las soluciones utilizadas para la calibración en los análisis químicos.

2.4.2 USOS DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA

Los materiales de referencia certificados se utilizan para:

- Calibrar y/o verificar patrones y equipos de medición.
- Validar métodos analíticos.
- Comprobar la exactitud de los resultados.
- Comprobar el desempeño de un laboratorio o un analista.
- Asignar valores e incertidumbres de medición de magnitudes del mismo tipo, a otros materiales. (CENAM, 2010)

2.4.3 REQUISITOS DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA

Los requisitos que debe satisfacer un Material de Referencia para poder comercializarse son:

- Homogeneidad
- Estabilidad
- Exactitud y Trazabilidad

2.5 BORO, ZINC, POTASIO, GENERALIDADES

2.5.1 BORO

2.5.1.1 Introducción

Es un elemento metaloide, semiconductor, trivalente que existe abundantemente en el mineral bórax.

Muchas propiedades del boro no están lo suficientemente establecidas en forma experimental por la pureza discutible de algunas fuentes de boro, las variaciones en los métodos y las temperaturas de preparación.

Existe en pequeñas cantidades en la mayoría de los suelos y es un constituyente esencial de varios silicatos tales como la turmalina y la datolita. La presencia de boro en cantidades muy pequeñas parece ser necesaria en casi todas las plantas, pero en grandes concentraciones es muy tóxico para la vegetación. En la naturaleza hay sólo un número limitado de localidades con concentraciones altas de boro, las más importantes parecen ser de origen volcánico. (Lenntech, 2012)

2.5.1.2 Aplicaciones

El boro es un elemento químico que ha sido utilizado durante miles de años. A continuación tienes una a continuación se presenta una lista de sus posibles usos:

- Una gran cantidad de boro se utiliza junto a tetraborato de sodio para aislar la fibra de vidrio. También se utiliza en muchos productos de limpieza de los detergentes y lejías.

- La mayoría del boro se utiliza para producir vidrio y cerámica. El vidrio de borosilicato tiene una resistencia excepcional a los golpes térmicos (cambios bruscos de temperatura que provocan que el vidrio se rompa).
- Se utiliza para refinar el aluminio y facilitar el tratamiento térmico del hierro maleable. El boro incrementa de manera considerable la resistencia a alta temperatura, característica de las aleaciones de acero. El boro tiene varias aplicaciones importantes en el campo de la energía atómica. Se usa en instrumentos diseñados para detectar y contar las emisiones de neutrones. A causa de su gran capacidad de absorción de neutrones, es empleado como amortiguador de control en reactores nucleares y como un material constituyente de los escudos de neutrones. Las propiedades físicas que lo hacen atractivo en la construcción de misiles y tecnología de cohetes son su densidad baja, extrema dureza, alto punto de fusión y notable fuerza tensora en forma de filamentos. (Lenntech, 2012)
- Los filamentos de boro se utilizan como materiales ligeros pero de alta resistencia en la creación de estructuras aeroespaciales. También se utiliza para producir algunos de palos de golf y cañas de pescar.
- Las protecciones de carburo de boro se pueden utilizar como barreras de control en los reactores nucleares. Esto evita que un reactor nuclear esté fuera de control. El carburo de boro también se utiliza en los chalecos antibalas y blindaje de los tanques.
- Los boruros metálicos son muy fuertes y con frecuencia se aplican sobre una sustancia para aumentar su dureza.
- El boro es un parte de los imanes de neodimio, el tipo más fuerte de imán permanente. Estos imanes son utilizados en máquinas de imágenes por resonancia magnética, reproductores de CD y DVD, teléfonos móviles, temporizadores y más.
- El ácido bórico se utiliza a veces como un insecticida contra las hormigas, pulgas y cucarachas.
- El borato de sodio puede ser utilizado como un retardante de la combustión en plásticos y caucho. (Elementos de la tabla periódica y sus propiedades, 2012)

2.5.1.3 Efectos del Boro sobre la salud

El Boro se encuentra en forma natural en el medioambiente debido a que es liberado al aire, suelo y agua a través de los procesos de erosión. Este puede también aparecer en el agua subterránea en muy pequeñas cantidades. Los humanos utilizan Boro en las industrias del vidrio pero la liberación de Boro por los humanos es más pequeña que las concentraciones liberadas por procesos naturales de erosión.

Las plantas absorben Boro del suelo y a través del consumo de plantas por los animales este termina en las cadenas alimentarias. El Boro ha sido encontrado en los tejidos animales pero este no parece ser acumulable. Cuando los animales absorben grandes cantidades de Boro en un periodo de tiempo corto a través de la comida o el agua los órganos reproductivos masculinos son afectados. Cuando los animales son expuestos al Boro durante el embarazo sus descendientes pueden sufrir defectos de nacimiento y fallos en el desarrollo. Además, los animales sufren irritación de nariz cuando respiran Boro. (Lenntech, 2012)

2.5.1.4 Efectos ambientales

Los humanos pueden ser expuestos al Boro a través de las frutas y vegetales, el agua, aire y el consumo de productos.

Comer peces o carne no incrementará la concentración de Boro en el cuerpo humano, el Boro no se acumula en los tejidos animales. La exposición al Boro a través del aire y del agua no es muy frecuente que ocurra, pero el riesgo de exposición al polvo de Boro en el lugar de trabajo existe.

Las exposiciones al Boro pueden también ocurrir al consumir productos como cosméticos y productos para lavar.

Cuando los humanos consumen grandes cantidades de comida que contiene Boro, la concentración de Boro en sus cuerpos puede aumentar a niveles que causan problemas de salud. El Boro puede infectar el estómago, hígado, riñones y cerebro y puede eventualmente llevar a la muerte. Cuando la exposición es con pequeñas cantidades de Boro tiene lugar la irritación de la nariz, garganta y ojos. (Lenntech, 2012)

2.5.2 POTASIO

2.5.2.1 Introducción

El potasio (K) es un metal alcalino de color blanco-plateado, muy reactivo, es más reactivo que el sodio y reacciona vigorosamente con el oxígeno del aire para formar el monóxido (K_2O) y el peróxido (K_2O_2). En presencia de un exceso de oxígeno, produce fácilmente el superóxido (KO_2).

Debido a que interviene en los procesos de fotosíntesis, procesos químicos dentro de las células, y contribuye en mantener el agua en las células, es un elemento esencial para las plantas, los animales y los humanos. También es importante en las aguas continentales ya que indican la fertilidad del agua o si esta tiene un grado de contaminación. Es por esto que el potasio, junto con el nitrógeno y el fósforo, son elementos esenciales para los seres vivos.

El potasio es un elemento muy abundante y es el séptimo entre todos los elementos de la corteza terrestre; el 2.59% de ella corresponde a potasio en forma combinada. Entre los elementos en orden de abundancia ocupa el séptimo lugar ya que se encuentra en la naturaleza en los elementos relacionados con el agua salada y otros minerales. El agua de mar contiene 380 ppm, lo cual significa que el potasio es el sexto más abundante en solución.

La reacción entre el potasio y agua o hielo es violenta, aun a temperaturas tan bajas como $-100^{\circ}C$ ($-148^{\circ}F$). El hidrógeno que se desprende se inflama normalmente a la temperatura ambiente. La reacción con ácidos acuosos es aún más violenta y casi explosiva. (Lenntech, 2012)

2.5.2.2 Aplicaciones

Los iones de potasio son vitales para la vida animal y vegetal. Las frutas contienen una alta cantidad de iones de potasio. A continuación se presenta una lista de sus posibles usos:

- Casi todo el potasio en el mundo se utiliza en fertilizantes. Como los iones de potasio son una parte vital de la nutrición de las plantas, los cultivos y los árboles deben ser cultivados en suelos con altas concentraciones de iones de potasio. El cloruro de potasio, sulfato de potasio y nitrato de potasio se utilizan en la agricultura, horticultura y cultivos hidropónicos.

- El cloruro de potasio se utiliza para detener el corazón. Esto se utiliza para una cirugía de corazón (cuando el corazón se detiene y se vuelve a reactivar) y en las inyecciones letales.
- La sal de Rochelle, que contiene potasio, es el principal componente en polvo de hornear.
- El bromato de potasio se añade a la harina para hacerla más fuerte y aumentando su densidad.
- Otro compuesto de potasio, bisulfato de potasio, se utiliza para conservar los alimentos (excepto carnes), vino y cerveza. También se puede utilizar para limpiar y decolorar telas y teñir el cuero.
- El peróxido de potasio se usa en aparatos de respiración autónomos de bomberos y mineros. Los submarinos y naves espaciales a menudo contienen la superóxido de potasio (KO₂). Esto suministra oxígeno a los tripulantes del submarino o una nave espacial.
- El hidróxido de potasio es una base fuerte. Se utiliza en las industrias y laboratorios de ciencias para neutralizar los ácidos y hacer sales de potasio. También se emplea en la manufactura de jabones líquidos y el carbonato de potasio para jabones blandos.
- El clorato de potasio se utiliza para matar las malas hierbas. También se utiliza en los fósforos de seguridad.
- El carbonato de potasio es también un material de partida en la industria del vidrio. El vidrio templado (más fuerte que el vidrio ordinario) se realiza mediante el nitrato de potasio. El nitrato de potasio también se utiliza en fósforos, fuegos pirotécnicos y en artículos afines que requieren un agente oxidante.
- El cianuro de potasio se utiliza en la minería de oro.
- El potasio metal se usa en células fotoeléctricas. La aleación NaK, una aleación de sodio y potasio, es un material empleado para la transferencia de calor. (Elementos de la tabla periódica y sus propiedades, 2012)

2.5.2.3 Efectos del Potasio sobre la salud

El potasio puede ser encontrado en vegetales, frutas, patatas, carne, pan, leche y frutos secos. Juega un importante papel en los sistemas de fluidos físicos de los humanos y asiste en las funciones de los nervios. Cuando los riñones no funcionan bien se puede dar la acumulación de potasio. Esto puede llevar a cabo una perturbación en el ritmo cardiaco. (Lenntech, 2012)

2.5.2.4 Efectos ambientales del Potasio

Junto con el nitrógeno y el fósforo, el potasio es uno de los macronutrientes esenciales para la supervivencia de las plantas. Su presencia es de gran importancia para la salud del suelo, el crecimiento de las plantas y la nutrición animal. Su función primaria en las plantas es su papel en el mantenimiento de la presión osmótica y el tamaño de la célula, influyendo de esta forma en la fotosíntesis y en la producción de energía, así como en la apertura de los estomas y el aporte de dióxido de carbono, la turgencia de la planta y la translocación de los nutrientes. Como tal, el elemento es requerido en proporciones relativamente elevadas por las plantas en desarrollo.

Las consecuencias de niveles bajos de potasio se muestran por variedad de síntomas: restricción del crecimiento, reducción del florecimiento, cosechas menos abundantes y menor calidad de producción.

Elevados niveles de potasio soluble en el agua pueden causar daños a las semillas en germinación, inhiben la toma de otros minerales y reducen la calidad del cultivo. (Lenntech, 2012)

2.5.3 ZINC

2.5.3.1 Introducción

El zinc (Zn) es un metal maleable, químicamente activo, dúctil, de color blanco, ligeramente azulado, y brillante, que puede aparecer en forma de silicato, sulfuro o carbonato. Es uno de los elementos menos comunes; ocupa el lugar 25 en orden de abundancia en la naturaleza. Su principal mineral es la blenda, marmatita o esfalerita de zinc.

Se trata de un metal quebradizo a bajas temperaturas, pero se vuelve muy maleable y dúctil entre 100 y 150 ° C.

El zinc es insoluble en agua, y soluble en alcohol, en ácidos, con desprendimiento de hidrógeno y NOx (sólo cuando se disuelve en ácido nítrico), y álcalis.

El zinc puro y recientemente pulido es de color blanco azulado, lustroso y moderadamente duro. El aire húmedo provoca su empañamiento superficial, haciendo que tenga color gris. El zinc es buen conductor del calor y la electricidad, el zinc puro no es ferromagnético. (Lenntech, 2012)

Propiedades del Zinc

2.5.3.2 Aplicaciones

- El zinc se utiliza principalmente como un agente anti-corrosiva en productos de metal. Se utiliza en el proceso de galvanización. La galvanización es el recubrimiento de otros metales con hierro o acero. Aproximadamente la mitad del zinc que se usa en el mundo es para galvanización. La galvanización se utiliza para fabricar tela metálica, barandillas, puentes colgantes, postes de luz, techos de metal, intercambiadores de calor y carrocerías de coches.
- El zinc se usa como un ánodo en otros metales, en particular los metales que se utilizan en trabajos eléctricos o que entran en contacto con agua de mar.
- También se utiliza para el ánodo en las baterías. En pilas de zinc y carbono se utiliza una lámina de este metal.
- El zinc es aleado con cobre para crear latón. El latón se utiliza una amplia variedad de productos tales como tuberías, instrumentos, equipos de comunicaciones, herramientas y válvulas de agua.
- Se utiliza en aleaciones con elementos como el níquel, el aluminio (para soldar) y el bronce.
- En algunos países, tales como los Estados Unidos, el zinc se utiliza para fabricar monedas.
- El zinc se utiliza con el cobre, el magnesio y el aluminio en las industrias del automóvil, eléctrica y para hacer herramientas.

- El óxido de zinc se utiliza como un pigmento blanco en pinturas y tintas de fotocopiadoras.
- El óxido de zinc se utiliza también en el caucho para protegerlo de la radiación UV.
- El cloruro de zinc se utiliza en la madera como retardante del fuego y para conservarla.
- El sulfuro de zinc se utiliza como pintura luminiscente de las superficies de los relojes, rayos X, pantallas de televisión y pinturas que brillan en la oscuridad.
- También se utiliza en fungicidas agrícolas.
- El zinc se utiliza en los suplementos dietéticos. Es de gran ayuda en la curación de heridas, la reducción de la duración y severidad de los resfriados y tiene propiedades antimicrobianas que ayudan a aliviar los síntomas de la gastroenteritis.
- Se utiliza en protectores solares. Se utiliza en los dentífricos para evitar el mal aliento y en champús para detener la caspa. (Lenntech, 2012)

2.5.3.3 Efectos del Zinc sobre la salud

El Zinc es una sustancia muy común que ocurre naturalmente. Muchos alimentos contienen ciertas concentraciones de Zinc. El agua potable también contiene cierta cantidad de Zinc, la cual puede ser mayor cuando es almacenada en tanques de metal. Las fuentes industriales o los emplazamientos para residuos tóxicos pueden ser la causa de la presencia del Zinc en el agua potable llegando a niveles que causan problemas.

Los humanos pueden manejar proporcionalmente grandes cantidades de Zinc, demasiada cantidad de Zinc puede también causar problemas de salud eminentes, como es úlcera de estómago, irritación de la piel, vómitos, náuseas y anemia. Niveles altos de Zinc pueden dañar el páncreas y disturbar el metabolismo de las proteínas, y causar arterioesclerosis. Exposiciones al clorato de Zinc intensivas pueden causar desordenes respiratorios.

El Zinc es un elemento traza que es esencial para la salud humana. Cuando la gente ingiere poco Zinc pueden experimentar una pérdida del apetito, disminución de la

sensibilidad, el sabor y el olor. Pequeñas llagas, y erupciones cutáneas. La acumulación del Zinc puede incluso producir defectos de nacimiento.

En el ambiente de trabajo el contacto con Zinc puede causar la gripe conocida como la fiebre del metal. Esta pasará después de dos días y es causada por una sobre sensibilidad. El Zinc puede dañar a los niños que no han nacido y a los recién nacidos. Cuando sus madres han absorbido grandes concentraciones de Zinc los niños pueden ser expuestos a éste a través de la sangre o la leche de sus madres. (Lenntech, 2012)

CAPITULO 3

METODOLOGÍA

3.1 REVISIÓN Y ELECCIÓN DEL MÉTODO APROPIADO

Para la elección del método de análisis más adecuado en base a la infraestructura y condiciones de trabajo del laboratorio, para boro, potasio y zinc en muestras de aguas del CICAM, se realizó una revisión bibliográfica que se detalla a continuación.

- APHA, AWWA, WPCF, "Métodos normalizados para el Análisis de Aguas Potables y residuales" (Standard methods for the examination of wáter and wastewater), el cual recoge información de los mejores procedimientos utilizados en EE.UU. para el análisis de aguas.
- HACH Company, "Manual de procedimientos para análisis de aguas". La compañía HACH manufactura y distribuye instrumentos analíticos y reactivos para medir la calidad del agua. Algunos procedimientos analíticos son adaptaciones de "Métodos normalizados para el Análisis de Aguas Potables y residuales".

El análisis para escoger el método más apropiado se muestra a continuación:

Tabla 3. 1 Revisión y elección del método para la determinación del Boro

MÉTODO	PRINCIPIO DEL MÉTODO	EQUIPOS / REACTIVOS	CRITERIO ACEPTACIÓN O RECHAZO
APHA (4500-B B) De la curcumina	Cuando una muestra de agua contiene boro se acidifica y evapora en presencia de curcumina, se forma un producto rojo denominado rosocianina. Esta se diluye en un disolvente adecuado y se compara el color rojo, visual o fotométricamente, con ciertos estándares.	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrómetro, para utilización a 540nm, con recorrido mínimo de luz 1cm. • Reactivos: Solución madre de Boro, solución patrón de Boro, reactivo de curcumina, Alcohol etílico o isopropílico 95%, reactivos para eliminar la dureza. 	El procedimiento es largo. La exposición prolongada a bajos niveles puede causar problemas respiratorios, irritación de los ojos y la piel y descoloramiento de los dientes.
<ul style="list-style-type: none"> - APHA (4500-B C) Del carmín. - HACH (8015) Del carmín 	En presencia del Boro, una solución de carmín o ácido carmínico en ácido sulfúrico concentrado vira de rojo brillante a un rojo azulado o azul, dependiendo de la concentración de boro presente.	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrómetro, para uso a 585nm, con recorrido mínimo de luz 1cm. • Reactivos: Solución patrón de Boro, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, reactivo de carmín. 	El CICAM cuenta con los reactivos y equipo necesario.

.....Continua

.....Continuación **Tabla 3.1**

MÉTODO	PRINCIPIO DEL MÉTODO	EQUIPOS / REACTIVOS	CRITERIO ACEPTACIÓN O RECHAZO
<p>APHA (4500-B D) Plasma de acoplamiento inductivo</p>	<p>Una fuente de PAI consiste en una corriente de flujo de gas argón ionizado por aplicación de un campo de radiofrecuencias típicamente oscilantes a 27,1 MHz, acoplado inductivamente al gas ionizado por una bobina refrigerada con agua que rodea a una lámpara de cuarzo que soporta y confina el plasma. En un nebulizador y cámara de pulverización se genera un aerosol de muestra que se lleva la plasma a través de un tubo inyector. El aerosol de la muestra se inyecta directamente en el PAI, que somete a los átomos que lo componen a</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Fuente de PAI • Espectrofotómetro • Reactivos: Ácido clorhídrico, ácido nítrico, Patrones de calibración, blanco de calibración, blanco del método, patrón para el control del instrumento, muestra de control de calidad del método, argón. 	<p>El CICAM no cuenta con el equipo requerido.</p>

.....Continúa

.....Continuación **Tabla 3.1**

	temperaturas entre 6000 a 8000 °K, por lo cual las moléculas se disocian, consiguiéndose una reducción de interferencias químicas. La elevada temperatura del plasma excita eficazmente la emisión atómica. La ionización de un elevado porcentaje de átomos produce un espectro de emisión iónica		
--	--	--	--

Tabla 3. 2 Revisión y elección del método para la determinación del Potasio

MÉTODO	PRINCIPIO DEL MÉTODO	EQUIPOS / REACTIVOS	CRITERIO ACEPTACIÓN O RECHAZO
APHA (3500-K B) Espectrofotométrico de absorción atómica	<p>Se dirige un rayo luminoso a través de una llama a un monocromador y sobre un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama. La cantidad de energía absorbida en la llama a una longitud de onda característica es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, en un intervalo de concentración limitado.</p> <p>La determinación de silicio se lo realiza basándose en el método directo de llama de óxidos nitroso-acetileno.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrómetro de absorción atómica, cabeza de quemador de óxido nitroso, válvula de unión en T. • Reactivos: Aire, acetileno, agua libre de metales, ácidos clorhídrico, nítrico, sulfúrico, fluorhídrico, óxido nitroso, cloruro de potasio, nitrato de aluminio, solución de metales 	<p>El CICAM no cuenta con un espectrómetro de absorción atómica.</p>
APHA (3500-K C) Plasma de acoplamiento inductivo	<p>Ver tabla 3.1 APHA (4500-B D) Plasma de acoplamiento inductivo</p>		<p>El CICAM no cuenta con el equipo requerido.</p>

.....Continúa

..... Continuación **Tabla 3.2**

MÉTODO	PRINCIPIO DEL MÉTODO	EQUIPOS / REACTIVOS	CRITERIO ACEPTACIÓN O RECHAZO
APHA (3500-K D) Fotométrico de llama.	Las cantidades de traza de potasio pueden determinarse en un fotómetro de llama de lectura directa o de patrón interno a una longitud de onda de 766,5nm.	<ul style="list-style-type: none"> • Fotómetro de llama • Material de vidrio • Reactivos: Agua destilada desionizada, solución de potasio, 	El CICAM no cuenta con el equipo.
HACH (8049) Tetrafenilborato	El potasio de la muestra se combina con el tetrafenilboratosódico para formar un sólido blanco insoluble de tetrafenilborato potásico. La cantidad de turbidez formada es proporcional a la concentración de potasio.	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrofotómetro • Reactivos: Potassium 1 Reagent Powder Pillows, Potassium 2 Reagent Powder Pillows, potasio3, 	El CICAM cuenta con todos los materiales para realizar el ensayo de este método

Tabla 3. 3 Revisión y elección del método para la determinación del Zinc

MÉTODO	PRINCIPIO DEL MÉTODO	EQUIPOS / REACTIVOS	CRITERIO ACEPTACIÓN O RECHAZO
APHA (3500-Zn B) Espectrofotométrico de absorción atómica	Ver tabla 3.2. APHA (3500-K B) Espectrofotométrico de absorción atómica		El CICAM no cuenta con un espectrómetro de absorción atómica.
APHA (3500-Zn C) Plasma de acoplamiento inductivo	Ver tabla 3.1. APHA (4500-B D) Plasma de acoplamiento inductivo		•El CICAM no cuenta con una Fuente de PAI.
APHA (3500-Zn D) Ditizona I	Cerca de veinte metales pueden reaccionar con ditizona para producir compuestos de coordinación coloreados. Estos ditizonatos se pueden extraer con disolventes orgánicos tal como el tetracloruro de carbono (CCl ₄). La mayoría de las interferencias en la reacción de ditizona-zinc pueden resolverse por ajuste del pH entre 4,0 y 5,5 y por adición de suficiente tiosulfato sódico. El zinc también forma un complejo tiosulfato débil que tiende a retardar la lenta e incompleta reacción	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrómetro, para utilizarlo a 535 o 620nm, que proporciones un recorrido mínimo de luz 1cm o superior. • Embudos de separación. • pH metro • Reactivos: Agua libre de zinc, solución madre de zinc, 	El tetracloruro de carbono (CCl ₄) es muy toxico y puede causar cáncer. La determinación del método es empírica.

..... Continuación **Tabla 3.3**

MÉTODO	PRINCIPIO DEL MÉTODO	EQUIPOS / REACTIVOS	CRITERIO ACEPTACIÓN O RECHAZO
	entre zinc y ditizona. Por esta razón, la determinación es empírica y exige emplear una técnica idéntica en el análisis de patrón y muestra. Deberán mantenerse constantes la duración y el vigor de las sacudidas, los volúmenes de muestra, tiosulfato sódico y ditizona, así como el pH de la solución.	solución patrón de zinc, ácido clorhídrico, acetato sódico, ácido acético, solución tampón de acetato, solución de tiosulfato de sodio, solución madre de ditizona, solución de ditizona I, solución de ditizona II, tetracloruro de carbono, solución de citrato de sodio.	
APHA (3500-Zn E) Ditizona II	El zinc se separa de otros metales por extracción con ditizona y se determina por medición del color del complejo zinc-ditizona en tetracloruro de carbono (CCl ₄). La especificidad en la separación se consigue por extracción desde una solución aproximadamente neutra que contiene ion bis (2-hidroxietil) ditiocarbamilo e ion cianuro, que evita que concentraciones moderadas de cadmio, cobre, plomo, y níquel reaccionen con la ditizona.	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrómetro, para utilizarlo a 535 o 620nm, que proporcione un recorrido mínimo de luz 1cm o superior. • Embudos de separación. Reactivos: Agua libre de zinc, solución madre de zinc, indicador rojo de metilo, solución citrato de sodio, hidróxido de amonio, solución cianuro de potasio, ácido acético concentrado, tetracloruro de carbono, solución de ditiocarbamato	El tetracloruro de carbono (CCl ₄) es muy toxico y puede causar cáncer.

.....Continua

.....Continuación **Tabla 3.3**

MÉTODO	PRINCIPIO DEL MÉTODO	EQUIPOS / REACTIVOS	CRITERIO ACEPTACIÓN O RECHAZO
		de bis (2-hidroxietil), solución de ditizona, solución I de sulfuro de sodio, solución II de sulfuro de sodio, ácido nítrico y sulfuro de hidrogeno.	
<p>—APHA (3500-Zn F) Zincón</p> <p>—Hach (8009) Zincón</p>	<p>El zinc forma un complejo azul con 2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfoformacil benceno (zincón) en una solución taponada a pH 9,0. De forma similar, otros metales pesados forman complejos coloreados con zincón. Se añade cianuro para acomplejar al zinc y metales pesados. Se añade ciclohexanona, para liberar selectivamente al zinc de su complejo cianuro, de manera que pueda formar complejo con zincón dando un color azul. El ascorbato de sodio reduce la interferencia de magnesio. El color desarrollado es estable, excepto en presencia el cobre.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrómetro, para medidas de 620nm, que proporciona un recorrido mínimo de luz 1cm o superior. • Reactivos: Agua libre de zinc, solución madre de zinc, solución patrón de zinc, ascorbato de sodio, solución cianuro de potasio, solución tampón pH 9,0, reactivo de zincón, ciclohexanona, ácido clorhídrico, hidróxido de sodio. 	<p>El CICAM cuenta con el equipo necesario.</p>

3.2 PUESTA A PUNTO DE LOS MÉTODOS

En la etapa de puesta a punto del método se evalúa el método para ajustar las distintas variables del procedimiento, teniendo en cuenta los objetivos de validación, que se detallan a continuación:

- a. Evaluar experimentalmente el método.
- b. Afinar el procedimiento para las condiciones específicas de equipos y material del laboratorio. Esta es la parte medular del trabajo de validación.
- c. Llevar a través del procedimiento de análisis a: estándares, blancos, muestras reales y muestras con adición de estándar.
- d. Calcular el límite de cuantificación y el límite de detección del método.

Para los métodos lineales, establecer por medio de regresión lineal de los datos, si existe linealidad en la respuesta del equipo, y para que intervalo(s). (SUÁREZ GUEVARA, 2011).

3.3 ENSAYOS PRELIMINARES

Los ensayos preliminares permitirán ir adecuando al método de acuerdo a las condiciones y necesidades del laboratorio realizando pruebas previas a la validación para ver si es factible reducir reactivos y de esta manera disminuir costos, sin afectar su adecuado funcionamiento.

3.3.1 ENSAYOS PRELIMINARES DEL MÉTODO DE BORO

Se realizó pruebas de significancia para ver si era factible reducir el reactivo empleado en el análisis. En el capítulo 4 se detallan las pruebas y resultados que se obtuvieron.

3.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

A continuación se describe el proceso para la preparación de las muestras.

3.4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE BORO

1. Para el almacenamiento de muestras con boro utilizar recipientes de polietileno libre de boro resistente al álcali. (HACH, 2005).
2. Debe preservarse la muestra con ácido nítrico hasta obtener un pH < 2. Posteriormente mantener a 4°C hasta su análisis. El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis es de 6 meses. (NMX, 2001)
3. Si las muestras están refrigeradas dejarlas al ambiente para que alcancen la temperatura del laboratorio, para garantizar que el volumen de la muestra tomado no sea vea afectado por la temperatura.
4. Homogenizar la muestra antes de tomar el volumen necesario para el análisis con el fin de garantizar su uniformidad.

3.4.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE POTASIO

1. Para el almacenamiento de muestras con potasio utilizar recipientes de plástico lavadas con ácido. Ajustar el pH a 2 o menos con ácido nítrico (2ml por litro aproximadamente). Las muestras preservadas pueden ser almacenadas hasta seis meses a temperatura ambiente.
2. Ajustar el pH de 4 a 5 con hidróxido de sodio 5,0N antes del análisis. No mida el pH con electrodo de pH en el contenedor de la muestra, puesto que puede contaminar la muestra debido a la solución de llenado del electrodo. (HACH, 2005).
3. Si las muestras están refrigeradas dejarlas al ambiente para que alcancen la temperatura del laboratorio, para garantizar que el volumen de la muestra tomado no sea vea afectado por la temperatura.
4. Homogenizar la muestra antes de tomar el volumen necesario para el análisis con el fin de garantizar su uniformidad.

3.4.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE ZINC

1. Para el almacenamiento de muestras con zinc utilizar botellas de vidrio o de plástico lavadas con ácido, ajustar el pH a 2 o un valor inferior con ácido nítrico (unos 2mL por litro). Las muestras conservadas se pueden almacenar hasta un máximo de 6 meses a temperatura ambiente.
2. Antes del análisis ajustar el pH a un valor comprendido entre 4 y 5 con hidróxido Sódico 5.0N. No sobrepasar el pH 5 ya que el Zinc puede precipitar. (HACH, 2005).

3. Si las muestras están refrigeradas dejarlas al ambiente para que alcancen la temperatura del laboratorio, para garantizar que el volumen de la muestra tomado no sea vea afectado por la temperatura.
4. Homogenizar la muestra antes de tomar el volumen necesario para el análisis con el fin de garantizar su uniformidad.

3.5 PROCEDIMIENTOS DE ANÁLISIS

3.5.1 MÉTODO DEL CARMÍN PARA LA DETERMINACIÓN DE BORO

3.5.1.1 Principio del método

En presencia de boro, una solución de carmín en ácido sulfúrico concentrado. La intensidad de color es directamente proporcional a la concentración de boro; vira de rojo brillante a un rojo azulado o azul.

Los iones encontrados comúnmente en el agua clara y aguas residuales no interfieren. (HACH, 2008)

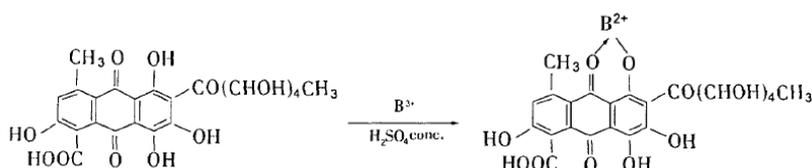


Figura 3. 1 Estructura del carmín y reacción con el Boro

Fuente: HACH, 2008

3.5.1.2 Alcance del método

El método del boro se aplica tanto para aguas claras como para aguas residuales. El método se emplea para un rango de concentración de 1 a 10mg/l de boro en aguas claras (entiéndase por aguas claras ríos, pozos, vertientes) y para un rango de concentración de 1 a 100 mg/l de boro en aguas residuales, y se trabajará con las siguientes diluciones:

Tabla 3. 4 Diluciones para el método del Boro

Concentración	Dilución	Alícuota
1 – 10	-	-
>10 - 20	1:20	Ej. 10/100
>20 - 100	1:100	Ej. 1/100

3.5.1.3 Precauciones

- Utilizar material de plástico, para evitar interferencias.
- Lavar todo el material que se vaya a utilizar con agua ultra pura ó destilada.
- Trabajar en la Sorbona y con material de protección para el analista (mandil, guantes, mascarilla, gafas), debido a que los reactivos con los que se trabaja son tóxicos, y producen vapores perjudiciales para la salud.

3.5.1.4 Materiales y equipos

- Espectrofotómetro HACH DR-2800, longitud de onda 605nm
- Celda de cuarzo, 10 ml
- Vaso de precipitación de plástico de 50 ó 100ml
- Pipetas de 1ml
- Probetas plásticas de 100ml

3.5.1.5 Reactivos

- Agua destilada
- Ácido sulfúrico concentrado
- Reactivo BoroVer 3 Boron Reagent

3.5.1.6 Procedimiento de análisis para aguas claras y residuales.

- 1 Filtrar la muestra
- 2 Medir 70ml de ácido y colocar en un vaso de precipitación, adicionar 1 sachet de reactivo BoroVer 3 Boron Reagent, agitar para mezclar (deja reaccionar 5 minutos)
- 3 Seccionar en "programas del usuario" el programa # 971.

- 4 Colocar con una pipeta 1ml de muestra filtrada en un vaso de precipitación.
- 5 Añadir 10ml reactivo preparado previamente, agitar por 30segundos para que se mezcle.
- 6 Seleccionar en la pantalla la opción "Timer" y pulsar OK. Comienza un período de reacción de 25 minutos.

Preparación del blanco:

- 7 Colocar 1ml de agua destilada en un vaso de precipitación, adicionar 10ml del reactivo, dejar reaccionar 25minutos, una vez que el tiempo expire, llenar una celda con 10ml del blanco y presionar "Encerar"

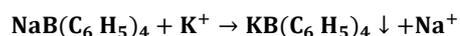
Lectura de la muestra

- 8 Llenar la celda con 10ml con la muestra preparada.
- 9 Limpiar la celda que contiene la muestra preparada e insertar en el porta celda con la línea de llenado hacia la derecha. Presionar "Medición". El resultado aparecerá en mg/L B.

3.5.2 MÉTODO TETRAFENILBORATO PARA LA DETERMINACIÓN DEL POTASIO

3.5.2.1 Principio del método

El potasio de la muestra se combina con el tetrafenilboratosódico para formar un sólido blanco insoluble de tetrafenilborato potásico. Como se muestra a continuación:



La cantidad de turbidez formada es proporcional a la concentración de potasio.

Tabla 3. 5 Interferencias con el método para análisis de Potasio

SUSTANCIA INTERFERENTE	NIVELES DE INTERFERENCIA
Nitrógeno Amoniacal	Mayor a 15mg/L como N
Calcio	Mayor a 7000 mg/L como CaCO ₃
Cloro	Mayor a 15,000 mg/L
Magnesio	Mayor a 6000 mg/L como CaCO ₃

Fuente: (HACH, 1992)

3.5.2.2 Alcance del método

El método del potasio se aplica tanto para aguas claras como para aguas residuales. El método se emplea para un rango de concentración de 1 a 10mg/l de potasio en aguas claras y para un rango de concentración de 1 a 1000 mg/l de potasio en aguas residuales, y se trabajara con las siguientes diluciones:

Tabla 3. 6 Diluciones para el método de potasio

Concentración	Dilución	Alícuota
1 – 5	-	-
>5 - 10	1:10	Ej. 5/50
>10 - 20	1:20	Ej. 5/100
>20 - 100	1:100	Ej. 1/100
>100 - 1000	1:1000	Ej. 1/1000

3.5.2.3 Precauciones

- Lavar todo el material que se vaya a utilizar con agua ultra pura ó destilada.
- Trabajar en la Sorbona y con material de protección para el analista (mandil, guantes, mascarilla, gafas), debido a que los reactivos con los que se trabaja son tóxicos, y producen vapores perjudiciales para la salud.

3.5.2.4 Materiales y equipos

- Espectrofotómetro HACH DR-2800, longitud de onda 650nm
- Celda de cuarzo, 10 ml
- Vaso de precipitación de 50 ó 100ml
- Pipetas de 5 y 25ml
- Balón de 25ml

3.2.5.5 Reactivos

- Agua destilada
- Potassium 1 Reagent Powder Pillows
- Potassium 2 Reagent Solution Pillows
- Potassium 3 Reagent Powder Pillows

3.2.5.6 Procedimiento de análisis

3.2.5.6.1 Preparación del reactivo

Materiales

- Balón de 25ml
- Ultrasonido

Reactivo

- Potassium 1 Reagent Powder Pillows
- Potassium 2 Reagent Solution Pillows
- Agua destilada

Preparación

- Llenar un balón de 25ml hasta la mitad con agua destilada
- Colocar un reactivo Potassium 1 Reagent Powder Pillows y un reactivo Potassium 2 Reagent Solution Pillows
- Agitar vigorosamente hasta que los reactivos estén totalmente disueltos.
- Aforar hasta los 25ml.

Nota: Un sachet de reactivo Potassium 1 Reagent Solution Pillows más un reactivo de Potassium 2 Reagent Solution Pillows rinden para 5 muestras. (Únicamente el día del ensayo)

3.2.5.6.2 Procedimiento de análisis para aguas claras y residuales.

- a. Filtrar la muestra.
- b. Preparar reactivo (Ver preparación del reactivo en 3.5.2.6.1)
- c. Seleccionar el programa para Potasio (# 970), en programas del usuario
- d. Colocar con una pipeta o balón 25ml de muestra filtrada en un vaso de precipitación.
- e. Añadir 5mL de reactivo Potassium 1 Reagent Powder Pillows y Potassium 2 Reagent Powder Pillows previamente preparado, agitar para que se mezcle.
- f. Adicionar un sobre de reactivo potasio 3. Seleccionar en la pantalla la opción Timer y pulsar OK. Comienza un período de reacción de 30 segundos. Durante el tiempo de agitación, colocar el vaso en el ultrasonido para agitar bien.

- g. Seleccionar en la pantalla la opción "Timer" y pulsar OK. Comienza un período de reacción de 3 minutos.

Preparación del blanco:

- h. Colocar 10ml de muestra en la celda, limpiarla y colocar en el porta celda con la línea de llenado hacia la derecha y presionar "Encerar".

Lectura de la muestra

- i. Llenar la celda con 10ml con la muestra preparada.
- j. Limpiar la celda que contiene la muestra preparada e insertar en el porta celda con la línea de llenado hacia la derecha. Presionar "Medición". El resultado aparecerá en mg/L K.

3.5.3 MÉTODO DEL ZINCÓN PARA LA DETERMINACIÓN DEL ZINC

3.5.3.1 Principio del método

La valoración colorimétrica de la cantidad de éste metal puede realizarse a partir del indicador 2-carboxi-2'hidroxi-5'sulfoformazil benceno, llamado comúnmente Zincón.

En el análisis se agrega cianuro a una muestra de agua con pH 9 para formar un complejo con todos los metales pesados presentes en la muestra (Figura 3.1, reacción 1). Luego, con la adición de ciclohexanona se libera el Zinc del complejo (Figura 3.1, reacción 2) y le permite reaccionar con el indicador Zincón, por lo que un complejo azul se forma teniendo una intensidad de color en proporción directa a la cantidad de Zinc en la muestra (Figura 3,1, reacción 3). El método está sujeto a interferencias de ciertos compuestos como lo muestra la tabla 3.7 Dichas interferencias pueden hacerse obvias con la coloración prematura de la muestra al añadir el Zincón. Los resultados se miden en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 620nm.

Si queremos reducir la interferencia del Mg utilizaremos ascorbato de sodio. El color resultante será estable siempre que haya ausencia de cobre. (HACH, 2008)

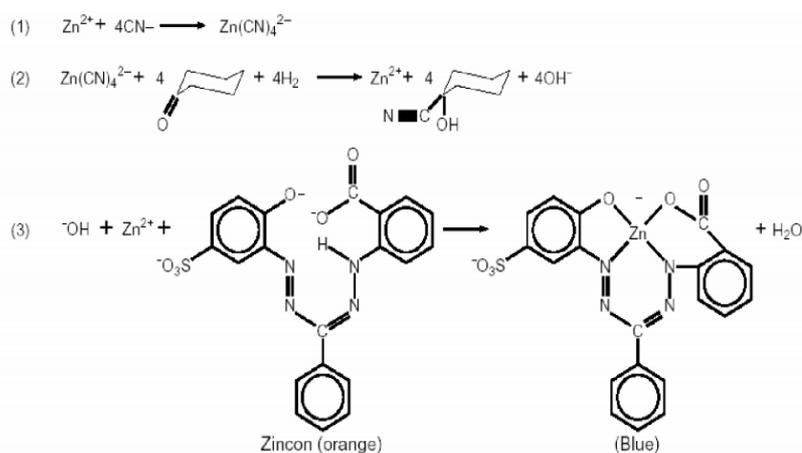


Figura 3. 2 Reacciones del método para análisis de Zincón

Fuente: (HACH, 1992)

Tabla 3. 7 Interferencias con el método para análisis de Zinc

SUSTANCIA INTERFERENTE	NIVELES DE INTERFERENCIA Y TRATAMIENTO
Aluminio	Mayor a 6 mg/L
Cadmio	Mayor a 0.5 mg/L
Cobre	Mayor a 5 mg/L
Hierro	Mayor a 7 mg/L
Manganeso	Mayor a 5 mg/L
Níquel	Mayor a 5 mg/L
Material Orgánico	Altas cantidades pueden afectar. Tratar con digestión media antes del análisis
PH extremos	Puede exceder la capacidad buffer de los reactivos. Ajuste a pH 4-5.

Fuente: (HACH, 1992)

3.5.3.2 Alcance del método

El método del zincón se aplica tanto para aguas claras como para aguas residuales. El método se emplea para un rango de concentración de 0,10 a 10mg/L de zinc en aguas

claras y para un rango de concentración de 0,10 a 1000 mg/L de zinc en aguas residuales, y se trabajara con las siguientes diluciones:

Tabla 3. 8 Diluciones para el método de zinc

Concentración	Dilución	Alícuota
0.10 – 2	-	-
>2 - 10	1:10	Ej. 5/50
>10 - 20	1:20	Ej. 5/100
>20 - 100	1:100	Ej. 1/100
>100 - 1000	1:1000	Ej. 1/1000

3.5.3.3 Precauciones

- Lavar todo el material que se vaya a utilizar con agua ultra pura ó destilada.
- Trabajar en la Sorbona y con material de protección para el analista (mandil, guantes, mascarilla, gafas), debido a que los reactivos con los que se trabaja son tóxicos, corrosivos y producen vapores perjudiciales para la salud.

3.5.3.4 Materiales y equipos

- Espectrofotómetro HACH DR-2800, longitud de onda 620nm
- Celda de cuarzo, 10 ml
- Vaso de precipitación de 50 ó 100ml
- Pipetas de 1, 5 y 10ml
- Pipetas Pasteur

3.5.3.5 Reactivos

- Agua destilada
- Zincover5 Power Pillow
- Ciclohexanona
- Hidróxido de sodio (NaOH) 0,2M

3.5.3.6 Procedimiento de análisis

3.5.3.6.1 Preparación del reactivo Zincover

Materiales

- Balón de 25ml
- Ultrasonido

Reactivo

- Reactivo Zincover5 Power Pillow
- Agua destilada

Preparación

- Llenar un balón de 25ml hasta la mitad con agua destilada
- Colocar un reactivo Zincover5 Power Pillow. Agitar vigorosamente hasta que el contenido del sachet este totalmente disuelto.
- Aforar hasta los 25ml.

Nota: Un sachet de reactivo zincover5 rinde para 5 muestras consecutivas (únicamente el día del ensayo).

3.5.3.6.2 Procedimiento de análisis para aguas claras

1. Seleccionar el programa para Zinc (# 962), en programas del usuario
2. Colocar con una pipeta 10ml de muestra en un vaso de precipitación
3. Medir y ajustar el pH de las muestras de 4 a 5.
4. Añadir 5ml reactivo Zincover5 Power Pillow previamente preparado (Ver preparación del reactivo en el apartado 3.5.3.6.1).
5. Seleccionar en la pantalla la opción Timer y pulsar OK. Comienza un período de reacción de 30 segundos. Durante el tiempo de reacción, mover para que se mezcle bien el reactivo con la muestra.
6. Adicionar 0,5mL de ciclohexanona a la mezcla, agitar bien para que reaccione.
7. Seleccionar en la pantalla la opción "Timer" y pulsar OK. Comienza un período de reacción de 3 minutos.

Preparación del blanco:

8. Se le dará el mismo tratamiento que a la muestra con la diferencia que para el blanco la muestra a analizar será el agua ultra pura ó destilada

Lectura de la muestra

9. Llenar la celda con 10ml con el blanco preparado.
10. Cuando el tiempo expire, limpiar la celda que contiene el blanco, colocar en el porta celda del espectrofotómetro con la línea de llenado hacia la derecha y presionar "Encerar".
11. Limpiar la celda que contiene la muestra preparada e insertar en el porta celda con la línea de llenado hacia la derecha. Presionar "Medición". El resultado aparecerá en mg/L Zn.

3.5.3.6.3 Procedimientos para aguas residuales

1. Homogenizar la muestra y tomar 10 ml con una pipeta volumétrica.
2. Colocar los 10 ml en un vaso Xpress® y añadir 1 ml de ácido nítrico.
3. Identificar los vasos según las concentraciones con las que se esté trabajando una manera fácil es con la ayuda de los números impresos en el carrusel.
4. Colocar el carrusel en el microondas cuidando que este esté equilibrado para esto se debe colocar un número de vasos pares, uno al frente del otro.
5. Ir al menú del microondas, buscar el método "XPRES-MET" en el "Directorio del usuario". El instructivo para manejar el microondas se encuentra en el ANEXO IV.
6. Terminado el proceso de digestión, dejar enfriar y retirar el carrusel del microondas, destapar con cuidado los vasos.
7. Trasvasar las muestras a un balón aforado de 50mL, enjuagar el vaso Xpress y su respectiva tapa con un poco de agua ultra pura y añadir al balón.
8. Realizar el procedimiento para análisis de aguas claras como lo indica el apartado 3.5.3.6.2

3.6 SISTEMA DE VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS

3.6.1 ELECCIÓN DE PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

En cumplimiento de la Norma INEN-ISO/IEC 17025, es necesario verificar que los requisitos relacionados a la calidad de las medidas, puedan satisfacerse utilizando el método de análisis propuesto. Los parámetros seleccionados para esta verificación, así como los objetivos establecidos para cada uno de los métodos validados se definen a continuación:

Tabla 3. 9 Objetivos de la validación para Boro en aguas claras

PARÁMETRO	OBJETIVO ESTABLECIDO
Selectividad / Especificidad	Aplicable a aguas claras que no contengan interferencias por: turbidez
Linealidad / Función respuesta	$R^2 \geq 0,995$
Límite de detección	0,14 mg/L
Límite de cuantificación	1 mg/L
Precisión (repetibilidad y/o reproducibilidad)	$CV_r \leq 15 \%$ $CV_R \leq 15\%$
Exactitud	$90\% < \%E < 110\%$,
Incertidumbre	$\leq 15\%$
Intervalo de trabajo	1 – 10 mg/L.

Tabla 3. 10 Objetivos de la validación para Boro en aguas residuales

PARÁMETRO	OBJETIVO ESTABLECIDO
Selectividad / Especificidad	Aplicable a aguas residuales que no contengan interferencias por: turbidez
Linealidad / Función respuesta	$R^2 \geq 0,995$
Límite de detección	0,14 mg/L
Límite de cuantificación	1 mg/L
Precisión (repetibilidad y/o reproducibilidad)	$CVr \leq 15 \%$ $CVR \leq 15\%$
Exactitud	$90\% < \%E < 110\%$,
Incertidumbre	$\leq 15\%$
Intervalo de trabajo	1 – 100 mg/L.

Tabla 3. 11 Objetivos de la validación para Potasio en aguas claras

PARÁMETRO	OBJETIVO ESTABLECIDO
Selectividad / Especificidad	Aplicable a aguas claras que no contengan interferencias por: Nitrógeno Amoniacal > 15mg/L como N, Calcio > 7000 mg/L como CaCO ₃ , Cloro > 15,000 mg/L, manganeso > a 6000 mg/L como CaCO ₃ .
Linealidad / Función respuesta	$R^2 \geq 0,995$
Límite de detección	0,010 mg/L
Límite de cuantificación	1 mg/L
Precisión (repetibilidad y/o reproducibilidad)	$CVr \leq 17 \%$ $CVR \leq 10\%$
Exactitud	$90\% < \%E < 110\%$,
Incertidumbre	$\leq 15\%$
Intervalo de trabajo	1 – 10 mg/L.

Tabla 3. 12 Objetivos de la validación para Potasio en aguas residuales

PARÁMETRO	OBJETIVO ESTABLECIDO
Selectividad / Especificidad	Aplicable a aguas residuales que no contengan interferencias por: Nitrógeno Amoniacal > 15mg/L como N, Calcio > 7000 mg/L como CaCO ₃ , Cloro > 15,000 mg/L, manganeso > a 6000 mg/L como CaCO ₃ .
Linealidad / Función respuesta	$R^2 \geq 0,995$
Límite de detección	0,010 mg/L
Límite de cuantificación	1 mg/L
Precisión (repetibilidad y/o reproducibilidad)	CVr ≤ 10 % CVR ≤ 10%
Exactitud	90% < %E < 110%,
Incertidumbre	≤ 15%
Intervalo de trabajo	1 – 1000 mg/L.

Tabla 3. 13 Objetivos de la validación para Zinc en aguas claras.

PARÁMETRO	OBJETIVO ESTABLECIDO
Selectividad / Especificidad	Aplicable a aguas claras que no contengan interferencias por: Aluminio > 6mg/l, cadmio > 0,5mg/l, cobre > 5mg/l, hierro ferroso > 7mg/l, manganeso > 5mg/l, níquel >5mg/l, Alta concentración de materia orgánica. pH entre 4-5.
Linealidad / Función respuesta	$R^2 \geq 0,995$
Límite de detección	0,04 mg/L
Límite de cuantificación	0,10 mg/L
Precisión (repetibilidad y/o reproducibilidad)	CVr ≤ 15 % CVR ≤ 15%
Exactitud	90% < %E < 110%,
Incertidumbre	≤ 15%
Intervalo de trabajo	0,50 – 10 mg/L.

Tabla 3. 14 Objetivos de la validación para Zinc en aguas residuales

PARÁMETRO	OBJETIVO ESTABLECIDO
Selectividad / Especificidad	Aplicable a aguas residuales que no contengan interferencias por: Aluminio > 6mg/l, cadmio > 0,5mg/l, cobre > 5mg/l, hierro ferroso > 7mg/l, manganeso > 5mg/l, níquel >5mg/l, Alta concentración de materia orgánica. pH entre 4-5 Corrección especificada en el procedimiento de ensayo.
Linealidad / Función respuesta	$R^2 \geq 0,95$
Límite de detección	0,04 mg/L
Límite de cuantificación	0,10 mg/L
Precisión (repetibilidad y/o reproducibilidad)	CV _r ≤ 15 % CVR ≤ 15%
Exactitud	90% < %E < 110%,
Incertidumbre	≤ 15%
Intervalo de trabajo	0,50 – 1000 mg/L.

3.6.2 DISEÑO EXPERIMENTAL Y ESTADÍSTICO

El diseño experimental, incluye el conjunto de procedimientos necesarios para la obtención de los datos necesarios para calcular los parámetros de validación señalados, a través de un modelo estadístico. Tanto el diseño experimental como el modelo estadístico usado para la obtención de estos parámetros se describen en los apartados siguientes, para cada método validado. (Garrido, 2010)

3.6.2.1 Boro

El procedimiento para la construcción de la curva de calibración del método se detalla a continuación:

1. Tomar seis medidas de absorbancia de las soluciones de boro a diferentes concentraciones: 0 – 1.0 – 2.5 – 5.0 – 7.5 – 10.0 – 12.50 mg/l B, realizar tres curvas con las mismas concentraciones, realizadas en días diferentes.
2. Realizar los pasos descritos en el procedimiento del apartado 3.5.1.6
3. Registrar los volares medidos.
4. Construir la curva de calibración.

Para la validación del método de Boro, se utilizó el material de referencia certificado de 1000µg/ml B. Los niveles de concentración escogidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3. 15 Niveles de concentración para validar Boro.

Matriz	Rango de validación	Niveles escogidos
Agua clara	1 – 10 mg/l	1.0 – 2.0 – 5.0 – 10 mg/l
Agua residual	1 – 100	1.0 – 2.0 – 5.0 – 10 – 20 – 50 – 100 mg/l

Para la determinación de la función de respuesta para aguas claras, se realizó 5 determinaciones diarias de cada nivel de concentración y de las muestras reales por 5 días, dando un total de 25 determinaciones para cada nivel de concentración mencionado; y para la determinación de la función de respuesta para aguas residuales, se realizó 3 determinaciones diarias de cada nivel de concentración y de las muestras reales por 5 días, dando un total de 15 determinaciones para cada nivel de concentración mencionado

Para el método del carmín para análisis de boro la lectura de concentración en absorbancia fue tomada a una longitud de onda de 605nm.

3.6.2.1.1 Tratamiento estadístico

Para las pruebas de significancia necesarias para los estudios preliminares se utilizó la prueba t de student para comparación de medias.

Para el tratamiento estadístico de los datos de la validación por niveles de concentración, se realizó un análisis de varianza simple (ANOVA) de los resultados obtenidos con el fin de determinar la precisión (%CV_r y % CV_R).

Con el fin de obtener la exactitud del método de análisis, se calculó el % de Recuperación de los datos obtenidos para los diferentes niveles de concentración utilizados.

3.6.2.2 Potasio

El procedimiento para la construcción de la curva de calibración del método se detalla a continuación:

1. Tomar cinco medidas de absorbancia de las soluciones de zinc a diferentes concentraciones: 0 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0mg/l K, realizar tres curvas con las mismas concentraciones, realizadas en días diferentes.
2. Realizar los pasos descritos en el procedimiento del apartado 3.5.2.6.2
3. Registrar los volares medidos.
4. Construir las tres curvas de calibración.

Para desarrollar el procedimiento de validación se utilizó el material de referencia certificado de 1000µg/ml K. Los niveles de concentración escogidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3. 16 Niveles de concentración para validar Potasio

Matriz	Rango de validación	Niveles escogidos
Agua clara	1 – 10 mg/l	1,0 – 2,5 – 5,0 – 10 mg/l
Agua residual	1 – 1000 mg/l	1,0 – 2,5 – 5,0 – 10 – 20 – 100 1000 mg/l

Para el método de tetrafenilborato para análisis de potasio la lectura de concentración en absorbancia fue tomada a una longitud de onda de 650nm.

3.6.2.2.1 Tratamiento estadístico

Para el tratamiento estadístico de los datos de la validación por niveles de concentración, se realizó un análisis de varianza simple (ANOVA) de los resultados obtenidos con el fin de determinar la precisión (%CV_r y % CV_R).

Con el fin de obtener la exactitud del método de análisis, se calculó el % de Recuperación de los datos obtenidos para los diferentes niveles de concentración utilizados.

3.6.2.3 Zinc

El procedimiento para la construcción de la curva de calibración del método se detalla a continuación:

1. Tomar seis medidas de absorbancia de las soluciones de zinc a diferentes concentraciones: 0 – 0.10 – 0.50 – 0.60 – 1.20 – 1.80 – 2.40mg/L Zn, realizar tres curvas con las mismas concentraciones, realizadas en días diferentes.
2. Realizar los pasos descritos en el procedimiento del apartado 3.5.3.6.2
3. Registrar los volares medidos.
4. Construir la curva de calibración.

Para desarrollar el procedimiento de validación se utilizó el material de referencia certificado de 1000µg/ml Zn, Los niveles de concentración escogidos y la preparación de soluciones se presentan en las siguientes tablas:

Tabla 3. 17 Niveles de concentración para validar Zinc

Matriz	Rango de validación	Niveles escogidos
Agua clara	0,1 – 10 mg/l	0,1 – 0,5 – 1,0 – 10 mg/l
Agua residual	0,1 – 1000 mg/l	0,1 – 0,5 – 1,0 – 10 – 20 – 100 – 1000 mg/l

Para el método del Zincón para análisis de zinc la lectura de concentración en absorbancia fue tomada a una longitud de onda de 620nm.

3.6.2.3.1 Tratamiento estadístico

Para el tratamiento estadístico de los datos de la validación por niveles de concentración, se realizó un análisis de varianza simple (ANOVA) de los resultados obtenidos con el fin de determinar la precisión (%CV_r y % CV_R).

Con el fin de obtener la exactitud del método de análisis, se calculó el % de Recuperación de los datos obtenidos para los diferentes niveles de concentración utilizados.

3.6.3 MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS

Para realizar la curva de calibración para métodos espectrofotométricos, en el intervalo lineal se calcula la recta de regresión lineal; en el eje de las abscisas (X) se ubica la concentración real de los patrones y en el eje de las ordenadas (Y) las lecturas obtenidas. La ecuación de la recta es por tanto:

$$L = mP + L_o \quad [3.1]$$

Donde

L = Lectura observada

m = Coeficiente de regresión

P = Concentración de los patrones

L_o = Coeficiente de la ordenada, en el origen del eje de las abscisas

El cálculo del coeficiente de regresión (m) y el coeficiente de la ordenada (L_o) se realiza por el método de los mínimos cuadrados. Adicionalmente se calcula el grado de ajuste de la recta, r^2 conocido también como coeficiente de correlación. El criterio para aceptar este grado de ajuste de la recta es $r^2 \geq 0.995$

A partir de la ecuación de la recta se calcula S_m , S_{L_o} y S_{LP} .

Para el cálculo de la desviación tipo del coeficiente de regresión S_m , se utiliza la siguiente ecuación:

$$S_m = \frac{S_{LP}}{\sqrt{\sum(P_i - \bar{P})^2}} \quad [3.2]$$

Donde:

S_{LP} = Desviación tipo de la recta

P_i = concentración obtenida

\bar{P} = Concentración media de los valores de los patrones.

Para el cálculo de la desviación estándar de la ordenada en el origen S_{L_0} , se utiliza la siguiente ecuación:

$$S_{L_0} = S_m * \sqrt{\sum \frac{(P_{MR})^2}{n}} \quad [3.3]$$

Donde:

S_m = Desviación tipo del coeficiente de regresión de la recta

P_{MR} = Concentración promedio del material de referencia

n = número de observaciones

Para el cálculo de la desviación estándar tipo en la estimación de L $S_{y,x}$, se utiliza la siguiente ecuación:

$$S_{LP} = \sqrt{\sum \frac{(L_{obs} - L_{est})^2}{n - 2}} \quad [3.4]$$

Donde

L_{obs} = respuesta del equipo

L_{est} = respuesta estimada

n = número de observaciones

Por lo tanto la desviación estándar o error tipo de la estimación de la concentración S_{xy} , es:

$$S_{xy} = \frac{S_{yx}}{m} \quad [3.5]$$

Donde:

S_{yx} = Desviación tipo de la recta

m = pendiente de la recta o coeficiente de regresión

3.6.3.1 Intervalo de confianza y los límites de confianza.

El intervalo de confianza es un rango de valores en el cual se encuentra el verdadero valor del parámetro, con una probabilidad determinada, que se encuentra en un intervalo

construido llamado nivel de confianza y la probabilidad de equivocación se llama nivel de significancia.

Los límites de confianza a partir del error tipo en la estimación de L se calcula a partir de los valores de P , m y S_{LP} .

Los límites de confianza del método se determinan con las siguientes ecuaciones:

$$L_{superior} = (L_0 + t * S_{yx}) + m * P_i \quad [3. 6]$$

$$L_{inferior} = (L_0 - t * S_{yx}) + m * P_i \quad [3. 7]$$

Donde:

P_i = valores de los estándares conocidos

t = estadístico de student a nivel de significación 0,05

3.6.3.2 Límite de Detección (LD).

El límite de detección se calcula a partir de la desviación estándar de las medidas del blanco:

$$LD = 3 * S_{Bl} \quad [3. 8]$$

Donde:

S_{Bl} = Desviación estándar de las medidas del blanco

3.6.3.3 Límite de cuantificación (LC).

El límite de cuantificación se calcula a partir de la desviación estándar de las medidas del blanco:

$$LC = 10 * S_{Bl} \quad [3. 9]$$

Donde:

S_{Bl} = Desviación estándar de las medidas del blanco

3.6.3.4 Determinación de la exactitud (% Recuperación)

El cálculo del porcentaje de recuperación se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{concentración medida}}{\text{concentración real}} * 100 \quad [3. 10]$$

3.6.3.5 Determinación de la precisión

Para datos provenientes de análisis químicos, a partir de ANOVA obtienen las desviaciones estándar tanto de repetibilidad como de reproducibilidad:

1. Desviación estándar de Repetibilidad (S_r):

$$S_r = \sqrt{DCM_W} \quad [3. 11]$$

2. Desviación estándar de Lectura (S_L):

$$S_L^2 = \frac{DCM_B - DCM_W}{p} \quad [3. 12]$$

3. Desviación estándar de reproducibilidad (S_R):

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2} \quad [3. 13]$$

Para realizar comparaciones se utilizan los coeficientes de variación de la repetibilidad y reproducibilidad respectivamente.

El coeficiente de variación de repetibilidad expresado en porcentaje se calcula de la siguiente manera:

$$\% CV_r = \frac{S_r}{\bar{x}_i} * 100 \quad [3.14]$$

Mientras que el coeficiente de reproducibilidad se determina de la siguiente manera:

$$\%CV_R = \frac{S_R}{\bar{x}} * 100 \quad [3. 15]$$

Por cada nivel de concentración se tiene un CV_R y varios CV_r según el número de grupos (días), sin embargo para el método se reporta el máximo CV_R y el máximo CV_r de todas las concentraciones.

3.6.3.6 Calculo de la incertidumbre expandida

Para los cálculos de la incertidumbre expandida de los métodos, se realizó los respectivos diagramas de causa-efecto (ANEXO VI), donde se analizaron las fuentes de incertidumbre de los procedimientos de ensayo y validación.

3.6.3.6.1 Incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida se calcula con la siguiente ecuación:

$$U = k * \mu_{\text{método}} \quad [3. 16]$$

Donde:

$\mu_{\text{método}}$ = Incertidumbre estándar combinada

k = factor de cobertura, igual a 2

3.6.3.6.2 Calculo del número efectivo de grados de libertad y del factor de cobertura

El número efectivo de grados de libertad se calcula según la ecuación de Welch-Satterthwaite, aun cuando existan observaciones sobre su validez merecedoras de atención, la cual puede escribirse en términos de la relación entre la contribución de la fuente i y la incertidumbre combinada como:

$$\frac{1}{V_{ef}} = \sum_{i=1}^N \frac{\left(\frac{u_i(y)}{u_c(y)}\right)^4}{V_i} \quad [3. 17]$$

Si el valor de V_{ef} resultante no es entero, generalmente se considera V_{ef} como el entero menor más próximo.

El factor de cobertura se calcula con el valor t de student para grados de libertad V_{ef} y probabilidad de cobertura p de 95%, se obtiene con la ayuda de una hoja de cálculo de la siguiente manera: $f(x)$ – categoría: estadísticas - DISTR.T.INV.

3.6.3.6.3 Cálculo de la incertidumbre

a.- Incertidumbre debida la preparación del estándar ($\mu_{prep\ estandar}$).

El material de referencia diluido se prepara para los diferentes niveles de concentración, a partir de la siguiente ecuación.

$$\mu_{xi}^2 = \Delta x^2 * \left[\left(\frac{\mu_{estandar}}{C_{estandar}} \right)^2 + \left(\frac{\mu_{MVaforo}}{V_{aforo}} \right)^2 + \left(\frac{\mu_{MValicuota}}{V_{alicuota}} \right)^2 \right] \quad [3. 18]$$

Donde:

Δx : Concentración del material de referencia

$\mu_{estandar}$: Incertidumbre del material de referencia

$C_{estandar}$: Concentración del material de referencia

$\mu_{MVaforo}$: Incertidumbre del material volumétrico de aforo

V_{aforo} : Volumen aforo

$\mu_{MValicuota}$: Incertidumbre del material volumétrico para la alícuota

$V_{alicuota}$: Volumen de la alícuota

- **Incertidumbre del material de referencia.** se la calculo con la siguiente ecuación.

$$\mu_{MR} = \frac{U}{k} \quad [3. 19]$$

- **Incertidumbre del material volumétrico de aforo.** Se la calculo con la siguiente ecuación.

$$\mu_{MRV}^2 = \mu_{cal Mat Vol}^2 + \mu_{error de medicion}^2 + \mu_{temperatura}^2 \quad [3. 20]$$

- Incertidumbre debida a la calibración de material volumétrico, se encuentra en el certificado de calibración, k es el factor de cobertura, y se calcula con la siguiente ecuación.

$$\mu_{cal Mat Vol} = \frac{U}{k} \quad [3. 21]$$

- Incertidumbre debida al error de medición del material volumétrico, se encuentra en el certificado de calibración, se calcula con la siguiente ecuación.

$$\mu_{error de medicion} = \frac{error}{\sqrt{3}} \quad [3. 22]$$

- Incertidumbre debida a la temperatura, se calcula con la siguiente ecuación.

$$\mu_{temperatura} = \frac{\Delta T * V * \alpha}{\sqrt{3}} = \frac{(T_{calibracion} - T_{medida}) * V * 2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}}{\sqrt{3}} \quad [3. 23]$$

Donde:

$T_{calibracion}$: Condición ambiental del ensayo al momento de la calibración

T_{medida} : Condición ambiental de ensayo en el laboratorio

V : Volumen del material volumétrico

α : Coeficiente de expansión térmica del agua. $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Castellan, 1996)

- **Incertidumbre del material volumétrico para la alícuota.** Se la calculo con la siguientes ecuaciones:

b.- Incertidumbre debida a la resolución del espectrofotómetro, ($\mu_{resolucion\ espect}$).

Para la determinación de la incertidumbre debida a la resolución del equipo se utilizó la ecuación:

$$\mu_{resolucion\ espect} = \frac{Resolución}{2 * \sqrt{3}} \quad [3. 24]$$

c.- Incertidumbre debida a la desviación tipo de la recta de calibración, ($\mu_{Sx,y}$).

Para el cálculo de la incertidumbre debido a la desviación tipo de la recta de calibración se utilizó la siguiente ecuación.

$$\mu_{Sx,y} = \frac{S_{x,y}}{\sqrt{n}} \quad [3. 25]$$

1. Incertidumbre debida a la reproducibilidad (μ_R^2).

La incertidumbre de reproducibilidad (o incertidumbre debida al analista) es de tipo A y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\mu_R = S_R \quad [3. 26]$$

Donde:

S_R = error estándar de reproducibilidad, obtenido en el análisis ANOVA.

2. Incertidumbre debida al procedimiento o del análisis

a.- AGUAS CLARAS

En el procedimiento se realizan lecturas de la concentración mediante el espectrofotómetro HACH DR 2800, para determinar la incertidumbre se aplicó la siguiente ecuación.

$$\mu_{procedimiento}^2 = C_{nivel}^2 * \mu_{Volumen-colorimetria}^2 \quad [3.29]$$

Para el procedimiento colorimétrico se emplea una pipeta aforada de 10 ml, por lo cual la incertidumbre $\mu_{Volumen-colorimetria}$ se la calcula mediante las ecuaciones [3.22], [3.23], [3.24], [3.25]

Entonces la ecuación [3.28] queda de la siguiente manera:

$$\mu_{procedimiento}^2 = C_{nivel}^2 * \left(\frac{\mu_{MV-pipeta 10ml}}{V_{muestra}} \right)^2 \quad [3.30]$$

b.- AGUAS RESIDUALES

En el procedimiento se realiza una digestión previa y luego se procede a realizar las lecturas de la concentración mediante el espectrofotómetro HACH DR 2800, para determinar la incertidumbre se aplicó la siguiente ecuación.

$$\mu_{procedimiento}^2 = C_{nivel}^2 * [\mu_{Vol-digestion}^2 + \mu_{aforo}^2 + \mu_{Vol-colorimetria}^2] \quad [3.31]$$

Donde:

$\mu_{Vol-digestion}$: Incertidumbre debida al volumen de muestra para digerir

μ_{aforo} : Incertidumbre debida al aforo de la muestra después de digerir

$\mu_{Vol-colorimetria}$: Incertidumbre debida al volumen de muestra digerida para proceder al método de colorimetría.

- **Incertidumbre debida al volumen de muestra para digerir.** ($\mu_{Vol-digestion}$) para tomar la muestra para digerir se utiliza una pipeta de 10ml, por lo cual la incertidumbre se calculó mediante las ecuaciones [3.22], [3.23], [3.24], [3.25].
- **Incertidumbre debida al aforo de la muestra después de digerir.** (μ_{aforo}) para aforar la muestra digerida se utilizó un balón aforado, por lo cual la incertidumbre se calculó mediante las ecuaciones [3.22], [3.23], [3.24], [3.25].
- **Incertidumbre debida al volumen de muestra digerida para proceder al método de colorimetría.** ($\mu_{Vol-colorimetria}$) para tomar la muestra para el procedimiento colorimétrico se utiliza una pipeta de 10ml, por lo cual la incertidumbre se calculó mediante las ecuaciones [3.22], [3.23], [3.24], [3.25].

Entonces la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\mu_{\text{procedimiento}}^2 = C_{\text{nivel}}^2 * \left[\left(\frac{\mu_{MV-pipeta\ 10ml}}{V_{\text{muestra a digerar}}} \right)^2 + \left(\frac{\mu_{MV-balon}}{V_{\text{aforo}}} \right)^2 + \left(\frac{\mu_{MV-pipeta\ 10ml}}{V_{\text{muestra}}} \right)^2 \right] \quad [3.32]$$

CAPITULO 4

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS

La primera prueba realizada con los datos obtenidos para cada rango validado fue la prueba de Grubbs. Los resultados de la prueba de Grubbs permiten comprobar el supuesto de homogeneidad de los datos, y ayuda a la decisión sobre si un dato es o no atípico. Este es un supuesto importante para poder aplicar el análisis de varianza simple a un conjunto de muestras.

Los datos y los resultados de los análisis experimentales se encuentran en el ANEXO I, los mismos que se utilizaron para realizar los cálculos matemáticos y estadísticos en base a los modelos descritos en el apartado 3.6.3 para determinar los contrastes de significación y los parámetros de validación de los métodos.

Los parámetros de validación de los métodos se determinaron la función de respuesta de linealidad, los límites de detección y cuantificación, el Análisis de varianza simple (ANOVA), la exactitud, la precisión (%CV_r y %CV_R) y finalmente las Incertidumbres expandidas asociadas a cada nivel de concentración.

4.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.2.1 MÉTODO DE ANÁLISIS DEL BORO

4.2.1.1 Ensayos previos

Con el propósito de disminuir el consumo de ácido requerido acorde al método Hach, es decir 70ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄), se realizaron pruebas de significancia para disminuir el reactivo, en la curva establecida por Hach.

Las pruebas de significancia se realizaron para una concentración de 10mg/L B, partiendo de una solución estándar de 1000µg/ml.

Tabla 4. 1 Pruebas para reducción de reactivo Borovert3.

Análisis Hach	Prueba 1	Prueba 2
2ml muestra	1ml muestra	0,5ml muestra
+35ml R	+10ml R	+10ml R

Tabla 4. 2 Datos obtenidos de las pruebas para reducir reactivo

Análisis Hach	Prueba 1	Prueba 2
Concentración	Concentración	Concentración
10	10,5	8,1
10,3	10,3	8,0
9,8	10,6	9,1

Se realizó el contraste de significación para la comparación de las medias muestrales y de las varianzas, mediante el cálculo de los estadísticos t y F respectivamente los datos obtenidos en la tabla 4.2 con respecto a lo establecido por Hach para ver si existe diferencia significativa.

Tabla 4. 3 Prueba t para dos muestras (Hach y Prueba 1) suponiendo varianzas desiguales

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	HACH 2mlM+35mlR	Prueba 1 1mlM+10R
Media	10,0333333	10,4666667
Varianza	0,06333333	0,02333333
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	3	
Estadístico t	-2,54950976	
P(T<=t) una cola	0,04198941	
Valor crítico de t (una cola)	2,35336343	
P(T<=t) dos colas	0,08397882	
Valor crítico de t (dos colas)	3,18244631	
DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NULA	

Tabla 4. 4 Prueba F para dos muestras (Hach y Prueba1)

Prueba F para varianzas de dos muestras

	<i>HACH</i> 2mlM+35mlR	<i>Prueba 1</i> 1mlM+10R
Media	10,0333333	10,4666667
Varianza	0,06333333	0,02333333
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	2,71428571	
P(F<=f) una cola	0,26923077	
Valor crítico para F (una cola)	19	
DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NULA	

Se realizaron las mismas pruebas para lo establecido por Hach y la prueba 2.

Tabla 4. 5 Prueba t para dos muestras (Hach y Prueba 2) suponiendo varianzas desiguales

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	<i>HACH</i> 2mlM+35mlR	<i>Prueba 2</i> 0,5mlM+10mlR
Media	10,0333333	8,4
Varianza	0,06333333	0,37
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	3	
Estadístico t	4,29758429	
P(T<=t) una cola	0,01158745	
Valor crítico de t (una cola)	2,35336343	
P(T<=t) dos colas	0,0231749	
Valor crítico de t (dos colas)	3,18244631	
DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	APRECIABLE	

Tabla 4. 6 Prueba F para dos muestras (HACH y Prueba 2)

Prueba F para varianzas de dos muestras

	<i>HACH</i> 2mlM+35mlR	<i>Prueba 2</i> 0,5mlM+10mlR
Media	10,03333333	8,4
Varianza	0,063333333	0,37
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,171171171	
P(F<=f) una cola	0,146153846	
Valor crítico para F (una cola)	0,052631579	
DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	APRECIABLE	

Podemos ver que no hay diferencia significativa respecto al análisis Hach con la primera prueba, por ende si es posible la reducción del reactivo con la primera prueba es decir añadiendo a 1ml de la muestra 10ml de reactivo preparado (70ml de H₂SO₄ + 1 sachet de reactivo BoroVer 3 Boron Reagent).

4.2.1.2 Función respuesta

La relación entre la concentración del boro y la señal detectada por el espectrofotómetro queda establecida por la pendiente de la recta de calibración, cuya expresión lineal queda determinada por la ecuación:

$$L = 0,07011844 * P + 0,009598985$$

La curva de calibración está determinada por los siguientes datos:

Tabla 4. 7 Datos para calcular función respuesta del boro

Parámetro	Valor nominal
Pendiente (m)	0,07011844
Intersección al eje (Lo)	0,009598985
Coefficiente de correlación (R)	0,998

Tabla 4. 8 Análisis de la curva de calibración del boro

Parámetro	Unidades	Valor
Pendiente (m)	Abs/Con	0,07011844
Desviación estándar de la pendiente (Sm)	Abs/Con	0,00095281
Coefficiente de correlación (R2)	-	0,99760529
Estadístico F	-	5415,62419
t de student (t)	-	2,16036866
Límite de confianza superior (Lo,sup)	Abs	0,04124796
Límite de confianza inferior (Lo.inf)	Abs	-0,02204999
Resolución del equipo	mg/l	0,01
$\mu_{\text{resolución}}$	mg/l	0,0057735
Ordenada en el origen (Lo)	mg/l	0,009598985
Desviación estándar del origen de la recta (Slo)	mg/l	0,007014677
Desviación estándar de la regresión (Sy,x)	mg/l	0,014649802
Grados de libertad	-	13
Desviación tipo de la recta (Sx,y)	mg/l	0,208929361

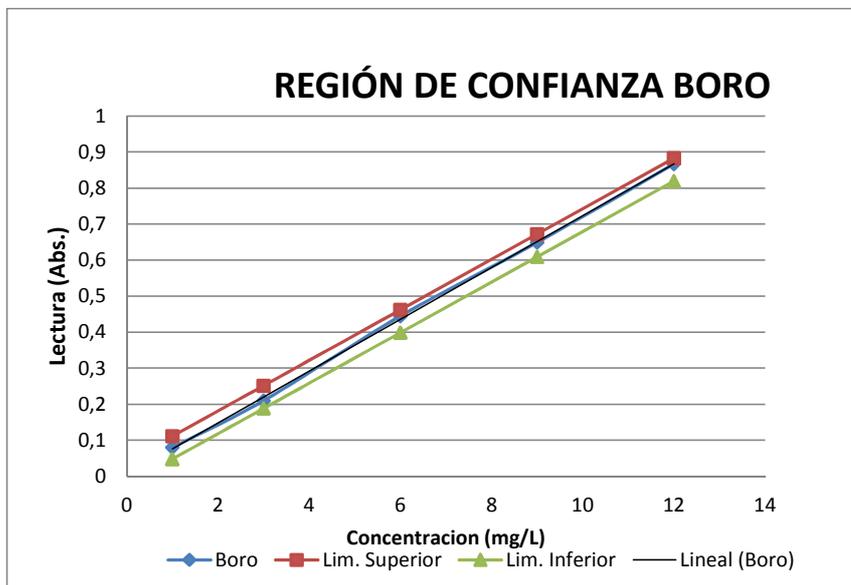
4.2.1.3 Intervalos de confianza

Los límites de confianza superior e inferior del método para cada concentración se determina con las ecuaciones [3.6] y [3.7], los valores de P , m y $S_{x,y}$ (S_{LP}) se los obtienen de la Tabla 4.8 Los datos de los resultados se presentan a continuación:

Tabla 4. 9 Intervalos de confianza del método de análisis de boro

INTERVALO O REGIÓN DE CONFIANZA DE LA CALIBRACIÓN			
CONCENTRACIÓN		Abs. Superior	Abs. Inferior
1,00	mg/L	0,1113664	0,048068456
3,00	mg/L	0,251603287	0,188305343
6,00	mg/L	0,461958617	0,398660673
9,00	mg/L	0,672313947	0,609016002
12,00	mg/L	0,882669277	0,819371332

Figura 4. 1 Región de confianza del Boro



4.2.1.4 Límite de detección (L.D) y límite de cuantificación (L.C)

El límite de detección para este método fue calculado por la fórmula [3.8], y el límite de cuantificación para este método fue calculado por la fórmula [3.9], en función de la desviación estándar de los ensayos realizados de las medidas de los blancos y se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 4. 10 Límite de detección y límite de cuantificación para el método de boro

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	0,216 mg/L
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	1 mg/L

4.2.1.5 Análisis de varianza

El análisis de varianza para cada uno de los niveles de concentración analizados, permitió la obtención del estadístico F y el valor crítico para F; si F crítico es mayor al F se comprueba la uniformidad en los datos.

Tabla 4. 11 Resultados de los estadísticos F y valor crítico para F en aguas claras

Conc. [mg/L]	1	2	5	10
F crítico	2,866	2,866	2,866	2,866
F	1,371	1,311	1,815	0,988

Tabla 4. 12 Resultados de los estadísticos F y valor crítico para F en aguas residuales

Conc. [mg/L]	1	2	5	10	20	50	100
F crítico	3,471	3,471	3,471	3,471	3,471	3,471	3,471
F	0,674	0,738	0,363	0,575	1,051	0,758	0,420

4.2.1.6 Determinación de la exactitud (% Recuperación)

La exactitud se calculó a través del % de Recuperación con la formula [3.10] obtenido tanto para aguas claras como residuales

Los resultados de la recuperación sobre una matriz real, medidas en cada rango, cumplieron con los objetivos planteados para la validación, al reportar valores ubicados ente 90 y 110%, como se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla 4. 13 Porcentaje de recuperación obtenido en diferentes niveles de concentración de boro para aguas claras

Valor Real mg/L B	Valor medido mg/L B	% Recuperación
1	1,025	102,520
2	1,886	94,300
5	4,816	96,320
10	10,644	106,440

Tabla 4. 14 Porcentaje de recuperación obtenido en diferentes niveles de concentración de boro para aguas residuales

Valor Real mg/L B	Valor medido mg/L B	% Recuperación
1	1,017	101,667
2	1,978	98,900
5	4,961	99,227
10	10,395	103,953
20	19,460	97,300
50	50,227	100,453
100	100,000	100,000

4.2.1.7 Determinación de la precisión

Para la determinación de la desviación estándar por repetibilidad (S_r) se utilizó la fórmula 3.11; para a desviación estándar de reproducibilidad (S_R) se utilizó la fórmula 3.13

El coeficiente de variación de repetibilidad expresado en porcentaje se calcula con la forma 3.14; mientras que el coeficiente de reproducibilidad se determina con la fórmula 3.15.

Tabla 4. 15 Coeficientes de variación para método de boro en aguas claras

Nivel de concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad	
	S_r	% CVr	SR	% CVR
1	0,0399	3,8944	0,0414	4,0364
2	0,0398	2,0381	0,0369	1,8893
5	0,0390	0,7886	0,0392	0,7925
10	0,2643	2,4830	0,2813	2,6425

Tabla 4. 16 Coeficientes de variación para método de boro en aguas residuales

Nivel de concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad	
	S_r	% CVr	SR	% CVR
1	0,0244	2,3959	0,0230	2,2621
2	0,0535	2,7037	0,0511	2,5828
5	0,0545	1,0978	0,0483	0,9743
10	0,3429	3,2988	0,3177	3,0564
20	0,5762	2,9609	0,5811	2,9861
50	1,4987	2,9838	1,4369	2,8609
100	2,7447	2,7447	2,4653	2,4653

4.2.1.8 Grados efectivos de libertad y factor de cobertura

Los grados efectivos de libertad se calculan con la fórmula 3.17 los datos obtenidos se presentan a continuación:

Tabla 4. 17 Grados efectivos de libertad para aguas claras

Conc. (mg/L)	1	2	5	10
Grados de libertad	14,620	23,877	119,706	126,221

Tabla4. 18 Grados efectivos de libertad para aguas residuales

Conc. (mg/L)	1	2	5	10	20	50	100
Grados de libertad	14,309	25,266	121,984	59,287	61,014	20,746	90,295

El factor de cobertura se calcula con el valor t de student para grados de libertad V_{ef} y probabilidad de cobertura p de 95%, se obtiene con la ayuda de una hoja de cálculo de la siguiente manera: $f(x)$ – categoría: estadísticas - DISTR.T.INV. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 4.19.

4.2.1.9 Incertidumbre expandida

En la tabla 4.17 se presentan los valores de la incertidumbre relativa obtenidos en cada nivel de concentración tanto para el rango alto y bajo establecidos para el método.

El factor de cobertura k , se calculó a partir de los grados efectivos de libertad, para un nivel de confianza del 95,5%, obteniéndose valores cercanos a 2.

Como se puede observar, ningún valor de incertidumbre relativa obtenido, superó el valor establecido $\leq 15\%$ establecido en los objetivos de validación.

Tabla 4. 19 Resultados de la incertidumbre expandida para aguas claras

Incertidumbre expandida del método				
Concentración (mgB/L)	u_c Método (mgB/L)	k	Incertidumbre Expandida	
			(mgB/L)	%
1	0,0556	2,1448	0,12	11,6228
2	0,0628	2,0687	0,13	6,6488
5	0,0940	1,9801	0,19	3,7642
10	0,1078	1,9790	0,21	2,0037

Tabla 4. 20 Resultados de la incertidumbre expandida para aguas residuales

Incertidumbre expandida del método				
Concentración (mgB/L)	u_c Método (mgB/L)	k	Incertidumbre Expandida	
			(mgB/L)	%
1	0,055	2,145	0,12	11,560
2	0,064	2,060	0,13	6,719
5	0,094	1,980	0,19	3,784
10	0,123	2,001	0,25	2,316
20	0,218	2,000	0,44	2,238
50	0,409	2,086	0,85	1,700
100	1,014	1,987	2,02	2,015

4.2.2 MÉTODO DE ANÁLISIS DEL POTASIO

4.2.2.1 Ensayos previos

4.2.2.1.1 Pruebas para reducir el reactivo

Con el propósito de disminuir el consumo de reactivo requerido acorde al método Hach, se realizaron pruebas de significancia para disminuir el reactivo.

Las pruebas de significancia se realizaron para una concentración de 1mg/L K, partiendo de una solución estándar de 1000µg/ml K.

Para el análisis de potasio utilizamos 3 reactivos:

Potassium 1 Reagent Powder Pillows (R1)

Potassium 2 Reagent Solution Pillows (R2)

Potassium 3 Reagent Powder Pillows (R3)

Se realizó pruebas con el reactivo para ver si era posible hacerlo más productivo para lo cual se hizo la siguiente prueba en las concentraciones como lo indica la tabla 4.21

Tabla 4. 21 Pruebas para reducción de reactivo

Análisis Hach	Prueba 1	Prueba 2
25ml muestra	25ml muestra	10ml muestra
+R1+ R2+ R3	+5ml R1+ R2 (preparado)	+5ml R1+ R2 (preparado)
	+R3	+5mlR3 (preparado)+ aforo 25ml

Tabla 4. 22 Datos obtenidos de las pruebas para reducir reactivo

Análisis Hach		Prueba 1		Prueba 2	
Concent.	Absorb.	Concent.	Absorb.	Concent.	Absorb.
1,06	0,135	1,02	0,126	0,5	0,013
1,03	0,129	1,13	0,153	0,52	0,018
1,02	0,127	1	0,122	0,49	0,011
1,01	0,124	1,08	0,141	0,48	0,009

Luego a los datos obtenidos se realizó una prueba t y F de significancia con respecto a lo establecido por Hach para ver si existe deferencia significativa

Tabla 4. 23 Prueba t para dos muestras (Hach y Prueba 1) suponiendo varianzas desiguales

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	<i>HACH</i> 25mlM+R1+R2+R3	<i>Prueba 1</i> 25mlM+5ml R1yR2+R3
Media	1,03	1,0575
Varianza	0,000466667	0,003491667
Observaciones	4	4
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	6	
Estadístico t	-0,874191356	
P(T<=t) una cola	0,21568013	
Valor crítico de t (una cola)	2,131846786	
P(T<=t) dos colas	0,431360261	
Valor crítico de t (dos colas)	2,776445105	
DIFERENCIA SIGNIFICATIVA	NULA	

Tabla 4. 24 Prueba F para dos muestras (Prueba 1 y HACH).

Prueba F para varianzas de dos muestras

	<i>HACH</i> 25mlM+R1+R2+R3	<i>PRUEBA 1</i> 25mlM+5ml R1yR2+R3
Media	1,03	1,0575
Varianza	0,000466667	0,003491667
Observaciones	4	4
Grados de libertad	3	3
F	7,482142857	
P(F<=f) una cola	0,066236933	
Valor crítico para F (una cola)	9,276628153	

DIFERENCIA SIGNIFICATIVA NULA

Podemos ver que no hay diferencia significativa respecto al análisis Hach por ende si es posible la reducción del reactivo.

Se realiza las mismas pruebas para lo establecido por Hach y la prueba 2.

Tabla 4. 25 Prueba t para dos muestras (HACH y Prueba 2) suponiendo varianzas desiguales

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	<i>25mlM+R1+R2+R3</i>	<i>10mlM+5mlR1yR2+5mlR3+AFORO25ml</i>
Media	1,03	0,4975
Varianza	0,000466667	0,000291667
Observaciones	4	4
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	6	
Estadístico t	38,67403934	
P(T<=t) una cola	9,98142E-09	
Valor crítico de t (una cola)	1,943180281	
P(T<=t) dos colas	1,99628E-08	
Valor crítico de t (dos colas)	2,446911851	

DIFERENCIA SIGNIFICATIVA APRECIABLE

Tabla 4. 26 Prueba F para dos muestras (HACH y Prueba 2)

Prueba F para varianzas de dos muestras

	<i>HACH</i> <i>25mlM+R1+R2+R3</i>	<i>PRUEBA 2</i> <i>10mlM+5mlR1yR2+5mlR3+AFORO25ml</i>
Media	1,03	0,4975
Varianza	0,000466667	0,000291667
Observaciones	4	4
Grados de libertad	3	3
F	1,6	
P(F<=f) una cola	0,354402319	
Valor crítico para F (una cola)	9,276628153	

DIFERENCIA SIGNIFICATIVA NULA

Podemos ver que no hay diferencia significativa respecto al análisis Hach con la primera prueba, por ende si es posible la reducción del reactivo con la primera prueba es decir añadiendo a 25ml de la muestra el reactivo preparado con los sachets de potasio uno más el sachet de potasio 2, y por ultimo colocar un sobre de potasio 3.

4.2.2.2 Función respuesta

La relación entre la concentración del potasio y la señal detectada por el espectrofotómetro queda establecida por la pendiente de la recta de calibración, cuya expresión lineal queda determinada por la ecuación:

$$L = 0,2173 * P + 0,0992333$$

La curva de calibración está determinada por los siguientes datos:

Tabla 4. 27 Datos para calcula función respuesta del potasio

Parámetro	Valor nominal
Pendiente (m)	0,2173
Intersección al eje (Lo)	-0,0992333
Coefficiente de correlación (R)	0,998

Tabla 4. 28 Análisis de la curva de calibración del potasio

Parámetro	Unidades	Valor
Pendiente (m)	Abs/Con	0,2173
Desviación estándar de la pendiente (Sm)	Abs/Con	0,00261683
Coefficiente de correlación (R2)	-	0,99811828
Estadístico F	-	6895,56401
t de student (t)	-	2,16036866
Límite de confianza superior (Lo,sup)	Abs	-0,06826889
Límite de confianza inferior (Lo.inf)	Abs	-0,13019778
Resolución del equipo	mg/l	0,01
$\mu_{\text{resolución}}$	mg/l	0,0057735
Ordenada en el origen (Lo)	mg/l	-0,099233333
Desviación estándar del origen de la recta (Slo)	mg/l	0,00867903
Desviación estándar de la regresión (Sy,x)	mg/l	0,014332946
Grados de libertad	-	13
Desviación tipo de la recta (Sx,y)	mg/l	0,065959253

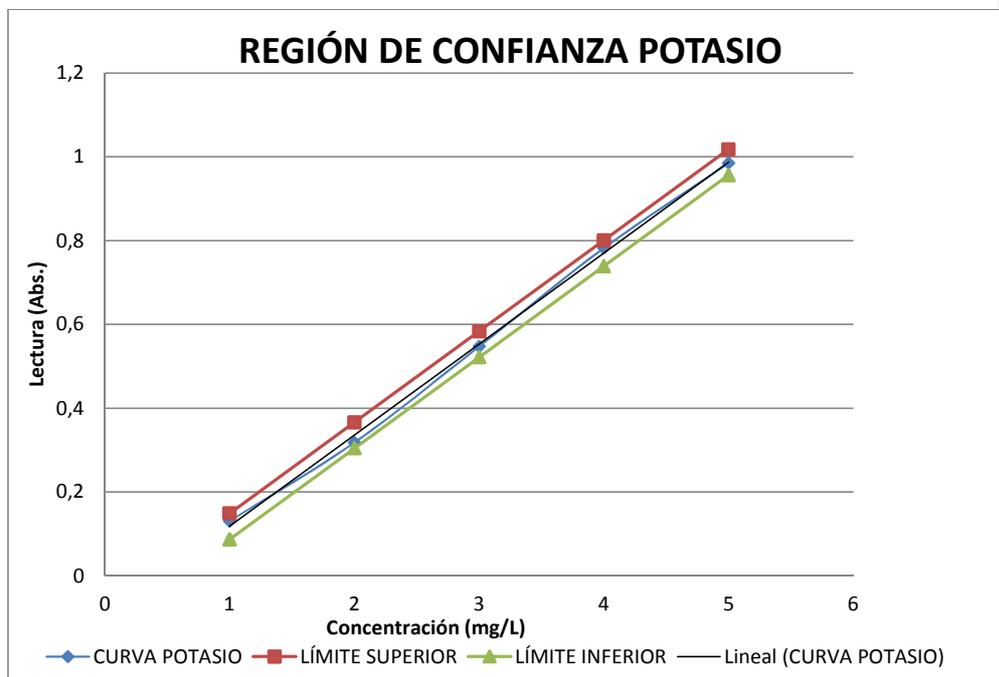
4.2.2.3 Intervalos de confianza

Los límites de confianza superior e inferior del método para cada concentración se determina con las ecuaciones [3.6] y [3.7], los valores de P , m y $S_{x,y}$ (S_{LP}) se los obtienen de la Tabla 4.28 Los datos de los resultados se presentan a continuación

Tabla 4. 29 Intervalos de confianza del método de análisis de potasio

INTERVALO O REGIÓN DE CONFIANZA DE LA CALIBRACIÓN			
CONCENTRACIÓN		Abs. Superior	Abs. Inferior
1,00	mg/L	0,149031113	0,08710222
2,00	mg/L	0,366331113	0,30440222
3,00	mg/L	0,583631113	0,52170222
4,00	mg/L	0,800931113	0,73900222
5,00	mg/L	1,018231113	0,95630222

Figura 4. 2 Región de confianza del Potasio



4.2.2.4 Límite de detección (L.D) y límite de cuantificación (L.C)

El límite de detección para este método fue calculado por la fórmula [3.8], y el límite de cuantificación para este método fue calculado por la fórmula [3.9], en función de la desviación estándar de los ensayos realizados de las medidas de los blancos y se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 4. 30 Límite de detección y límite de cuantificación para el método de potasio

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	0,0862mg/L
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	1 mg/L

4.2.2.5 Análisis de varianza

El análisis de varianza para cada uno de los niveles de concentración analizados, permitió la obtención del estadístico F y el valor crítico para F; si F crítico es mayor al F se comprueba la uniformidad en los datos.

Tabla 4. 31 Resultados de los estadísticos F y valor crítico para F en aguas claras

Conc. [mg/L]	1	2,5	5	10
F crítico	2,866	2,866	2,866	2,866
F	0,952	1,766	2,789	0,966

Tabla 4. 32 Resultados de los estadísticos F y valor crítico para F en aguas residuales

Conc. [mg/L]	1	2,5	5	10	20	100	1000
F crítico	3,478	3,478	3,478	3,478	3,478	3,478	3,478
F	0,408	2,647	1,054	0,085	2,560	1,215	0,964

4.2.2.6 Determinación de la exactitud (% Recuperación)

La exactitud se calculó a través del % de Recuperación con la fórmula [3.10] obtenido tanto para aguas claras como residuales

Los resultados de la recuperación sobre una matriz real, medidas en cada rango, cumplieron con los objetivos planteados para la validación, al reportar valores ubicados entre 90 y 110%, como se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla 4. 33 Porcentaje de recuperación obtenido en diferentes niveles de concentración de potasio para aguas claras

Valor Real mg/L K	Valor medido mg/L K	% Recuperación
1	1,064	106,4
2,5	2,3907	95,628
5	4,9248	98,496
10	10,444	104,44

Tabla 4. 34 Porcentaje de recuperación obtenido en diferentes niveles de concentración de potasio para aguas residuales

Valor Real mg/L K	Valor medido mg/L K	% Recuperación
1	1,009	100,867
2,5	2,474	98,960
5	4,998	99,960
10	10,233	102,333
20	20,067	100,333
100	102,333	102,333
1000	1014,667	101,467

4.2.2.7 Determinación de la precisión

Para la determinación de la desviación estándar por repetibilidad (S_r) se utilizó la fórmula 3.11; para a desviación estándar de reproducibilidad (S_R) se utilizó la fórmula 3.13

El coeficiente de variación de repetibilidad expresado en porcentaje se calcula con la forma 3.14; mientras que el coeficiente de reproducibilidad se determina con la fórmula 3.15.

Tabla 4. 35 Coeficientes de variación para método de potasio en aguas claras

Nivel de concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad	
	S_r	% CVr	SR	% CVR
1	0,0355	3,3361	0,0353	3,3202
2,5	0,0259	1,0838	0,0283	1,1829
5	0,0448	0,9104	0,0522	1,0608
10	0,3906	3,7403	0,3893	3,7276

Tabla 4. 36 Coeficientes de variación para método de potasio en aguas residuales

Nivel de concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad	
	Sr	% CVr	SR	% CVR
1	0,0497	4,9305	0,0446	4,4177
2,5	0,0375	1,5160	0,0467	1,8868
5	0,1025	2,0515	0,1034	2,0698
10	0,2805	2,7408	0,2338	2,2848
20	0,3715	1,8512	0,4580	2,2825
100	2,1909	2,1409	2,2681	2,2164
1000	21,4476	2,1138	21,3177	2,1010

4.2.2.8 Grados efectivos de libertad y factor de cobertura

Los grados efectivos de libertad se calculan con la fórmula 3.17 los datos obtenidos se presentan a continuación:

Tabla 4. 37 Grados efectivos de libertad para aguas claras

Conc. (mg/L)	1	2,5	5	10
Grados de libertad	22,319	25,637	60,357	36,471

Tabla 4. 38 Grados efectivos de libertad para aguas residuales

Conc. (mg/L)	1	2,5	5	10	20	100	1000
Grados de libertad	28,062	34,352	36,646	25,328	22,787	22,322	25,315

El factor de cobertura se calcula con el valor t de student para grados de libertad V_{ef} y probabilidad de cobertura p de 95%, se obtiene con la ayuda de una hoja de cálculo de la siguiente manera: $f(x)$ – categoría: estadísticas - DISTR.T.INV. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 4.38.

4.2.2.9 Incertidumbre expandida

En la tabla 4.38 se presentan los valores de la incertidumbre relativa obtenidos en cada nivel de concentración tanto para el rango alto como para el bajo, establecidos para el método.

El factor de cobertura k , se calculó a partir de los grados efectivos de libertad, para un nivel de confianza del 95,5%, obteniéndose valores cercanos a 2.

Como se puede observar, ningún valor de incertidumbre relativa obtenido, superó el valor establecido $\leq 15\%$ establecido en los objetivos de validación.

Tabla4. 39 Resultados de la incertidumbre expandida para aguas claras

Incertidumbre expandida				
Concentración (mgK/L)	u_c Método (mgK/L)	k	Incertidumbre Expandida	
			(mgK/L)	%
1	0,0196	2,0739	0,0406	3,8149
2,5	0,0202	2,0595	0,0416	1,7415
5	0,0255	2,0003	0,0509	1,0343
10	0,0865	2,0281	0,1755	1,6805

Tabla4. 40 Resultados de la incertidumbre expandida para aguas residuales

Incertidumbre expandida del método				
Concentración (mgK/L)	u_c Método (mgK/L)	k	Incertidumbre Expandida	
			(mgK/L)	%
1	0,0216	2,0484	0,0442	4,3817
2,5	0,0229	2,0322	0,0465	1,8795
5	0,0354	2,0281	0,0718	1,4362
10	0,0701	2,0595	0,1444	1,4115
20	0,1336	2,0739	0,2770	1,3806
100	0,6581	2,0739	1,3648	1,3336
1000	6,3828	2,0595	13,1455	1,2956

4.2.3 MÉTODO DE ANÁLISIS DEL ZINC

4.2.2.10 Ensayos previos

Se realizó pruebas con el reactivo para ver si era posible reducirlo para lo cual se hizo las siguientes pruebas para una concentración de 1,2mg/L Zn como lo indica la siguiente tabla.

Tabla 4. 41 Prueba del reactivo

	CONCENTRACIÓN	ABSORBANCIA
Prueba 1: 5ml muestra + 5ml reactivo	0,76	0,458
Prueba 2: 10ml muestra + 5ml reactivo	0,94	0,569
Prueba 3: 5ml muestra + 10ml reactivo	0,54	0,324

Análisis: una vez realizada la prueba se observa que la mejor opción por la absorbancia obtenida es la segunda, es decir colocar 10mL de muestra y 5mL del reactivo preparado. Se escogió esta opción porque está entre los límites de la región de confianza que son:

Tabla 4. 42 Región de confianza para 1,20 mg/L Zn

CONCENTRACIÓN	Abs. Superior	Abs. Inferior
1,20 mg/L	0,689207098	0,561186246

Tabla 4. 43 Pruebas del reactivo y región de confianza

CONCENTRACIÓN REAL	Región de confianza		Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
	Abs. Superior	Abs. Inferior			
1,2	0,6892071	0,561186	0,458	0,569	0,324

Entonces la absorbancia de la segunda prueba se encuentra en la región de confianza por ende cumple con los límites, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4. 44 Pruebas del reactivo y región de confianza

		REGIÓN DE CONFIANZA		
Prueba 3	Prueba 1	Abs. Inferior	Prueba 2	Abs. Superior
0,324	0,458	0,561	0,569	0,689
NO CUMPLE	NO CUMPLE		CUMPLE	

4.2.3.2 Función respuesta

La relación entre la concentración de zinc y la señal detectada por el espectrofotómetro queda establecida por la pendiente de la recta de calibración, cuya expresión lineal queda determinada por la ecuación:

$$L = 0,516058 * P + 0.00592$$

La curva de calibración está determinada por los siguientes datos:

Tabla 4. 45 Datos para calcula función respuesta del zinc

Parámetro	Valor nominal
Pendiente (m)	0,51605837
Intersección al eje (Lo)	0,0059266
Coefficiente de correlación (R)	0,995

A continuación se muestra el análisis de la curva de calibración de todos los datos.

Tabla 4. 46 Análisis de la curva de calibración del Zinc.

Parámetro	Unidades	Valor
Pendiente (m)	Abs/Con	0,516058374
Desviación estándar de la pendiente (Sm)	Abs/Con	0,008637710
Coefficiente de correlación (R2)	-	0,995537509
Estadístico F	-	3569,442199
t de student (t)	-	2,1199053
Límite de confianza superior (Lo,sup)	Abs	0,06993705
Límite de confianza inferior (Lo.inf)	Abs	-0,0580838
Resolución del equipo	mg/l	0,01
$\mu_{\text{resolución}}$	mg/l	0,0057735
Ordenada en el origen (Lo)	mg/l	0,00592662
Desviación estándar del origen de la recta (Slo)	mg/l	0,01164223
Desviación estándar de la regresión (Sy,x)	mg/l	0,03019495
Grados de libertad	-	16
Desviación tipo de la recta (Sx,y)	mg/l	0,05851071

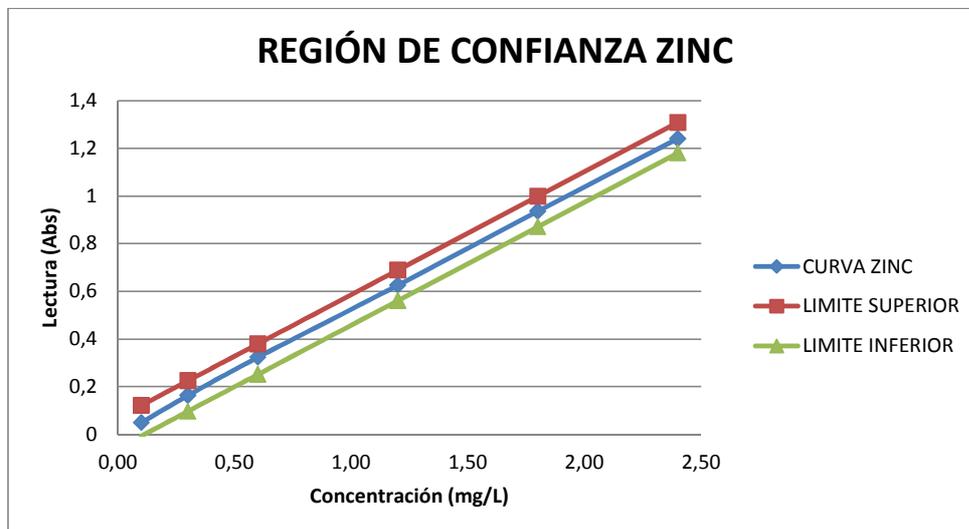
4.2.3.1 Intervalos de confianza

Los límites de confianza superior e inferior del método para cada concentración se determina con las ecuaciones [3.6] y [3.7], los valores de P , m y $S_{x,y}$ (S_{LP}) se los obtienen de la Tabla 4.44 Los datos de los resultados se presentan a continuación

Tabla 4. 47 Intervalos de confianza del método de análisis de zinc

INTERVALO O REGIÓN DE CONFIANZA DE LA CALIBRACIÓN			
CONCENTRACIÓN		Abs. Superior	Abs. Inferior
0,10	mg/L	0,121542886	-0,006477965
0,30	mg/L	0,224754561	0,096733709
0,60	mg/L	0,379572073	0,251551222
1,20	mg/L	0,689207098	0,561186246
1,80	mg/L	0,998842123	0,870821271
2,40	mg/L	1,308477147	1,180456295

Figura 4. 3 Región de confianza del Zinc



4.2.3.2 Límite de detección (L.D) y límite de cuantificación (L.C)

El límite de detección para este método fue calculado por la fórmula [3.8], y el límite de cuantificación para este método fue calculado por la fórmula [3.9], en función de la desviación estándar de los ensayos realizados de las medidas de los blancos y se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 4. 48 Límite de detección y límite de cuantificación para el método de boro

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	0,0478 mg/L
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	0,5 mg/L

4.2.3.3 Análisis de varianza

El análisis de varianza para cada uno de los niveles de concentración analizados, permitió la obtención del estadístico F y el valor crítico para F; si F crítico es mayor al F se comprueba la uniformidad en los datos.

Tabla 4. 49 Resultados de los estadísticos F y valor crítico para F en aguas claras

Conc. [mg/L]	0,10	0,50	1,00	10,00
F crítico	2,8661	2,8661	2,8661	2,8661
F	1,3293	0,5133	0,3646	1,8228

Tabla 4. 50 Resultados de los estadísticos F y valor crítico para F en aguas residuales

Conc. [mg/L]	0,10	0,50	1,00	10,00	20,00	100,00	1000,00
F crítico	3,478	3,478	3,478	3,478	3,478	3,478	3,478
F	0,371	1,856	1,540	1,393	1,421	0,783	0,116

4.2.3.4 Determinación de la exactitud (% Recuperación)

La exactitud se calculó a través del % de Recuperación con la fórmula [3.10] obtenido tanto para aguas claras como residuales

Los resultados de la recuperación sobre una matriz real, medidas en cada rango, cumplieron con los objetivos planteados para la validación, al reportar valores ubicados ente 90 y 110%, como se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla 4. 51 Porcentaje de recuperación obtenido en diferentes niveles de concentración de zinc para aguas claras

Valor Real mg/L Zn	Valor medido mg/L Zn	% Recuperación
0,1	0,0972	97,2
0,5	0,5216	104,32
1	1,0128	101,28
10	10,92	109,2

Tabla 4. 52 Porcentaje de recuperación obtenido en diferentes niveles de concentración de zinc para aguas residuales

Valor Real mg/L Zn	Valor medido mg/L Zn	% Recuperación
0,1	0,09	85,33
0,5	0,54	108,13
1	1,01	101,00
10	10,87	108,73
20	19,22	96,10
100	95,43	95,43
1000	995,02	99,50

4.2.3.5 Determinación de la precisión

Para la determinación de la desviación estándar por repetibilidad (S_r) se utilizó la fórmula 3.11; para a desviación estándar de reproducibilidad (S_R) se utilizó la fórmula 3.13

El coeficiente de variación de repetibilidad expresado en porcentaje se calcula con la forma 3.14; mientras que el coeficiente de reproducibilidad se determina con la fórmula 3,15.

Tabla 4. 53 Coeficientes de variación para método de zinc en aguas claras

Nivel de concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad	
	Sr	% CVr	SR	% CVR
0,1	0,01811077	18,63247971	0,01869759	19,2362072
0,5	0,030066593	5,764300759	0,02856571	5,47655554
1	0,088034084	8,692148925	0,08225084	8,12113308
10	0,313368792	2,869677585	0,33817155	3,0968091

Tabla 4. 54 Coeficientes de variación para método de zinc en aguas residuales

Nivel de concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad	
	Sr	% CVr	SR	% CVR
0,1	0,0144	16,8468	0,0128	14,9768
0,5	0,0308	5,6907	0,0349	6,4514
1	0,0886	8,7704	0,0962	9,5270
10	0,4933	4,5367	0,5246	4,8248
20	0,7874	4,0968	0,8408	4,3748
100	2,7502	2,8818	2,6490	2,7758
1000	2,9506	0,2965	2,4778	0,2490

4.2.3.6 Grados efectivos de libertad y factor de cobertura

Los grados efectivos de libertad se calculan con la fórmula 3.17 los datos obtenidos se presentan a continuación:

Tabla 4. 55 Grados efectivos de libertad para aguas claras

Conc. (mg/L)	0,1	0,5	1	10
Grados de libertad	25,7587821	30,2765389	49,3620807	48,5669716

Tabla 4. 56 Grados efectivos de libertad para aguas residuales

Conc. (mg/L)	0,1	0,5	1	10	20	100	1000
Grados de libertad	26,144	35,307	25,040	18,685	20,976	22,594	14189,314

El factor de cobertura se calcula con el valor t de student para grados de libertad V_{ef} y probabilidad de cobertura p de 95%, se obtiene con la ayuda de una hoja de cálculo de la siguiente manera: $f(x)$ – categoría: estadísticas - DISTR.T.INV. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 4.54.

4.2.3.7 Incertidumbre expandida

En la tabla 4.38 se presentan los valores de la incertidumbre relativa obtenidos en cada nivel de concentración tanto para el rango alto y bajo establecidos para el método.

El factor de cobertura k , se calculó a partir de los grados efectivos de libertad, para un nivel de confianza del 95,5%, obteniéndose valores cercanos a 2.

Como se puede observar, ningún valor de incertidumbre relativa obtenido, superó el valor establecido $\leq 15\%$ establecido en los objetivos de validación.

Tabla 4. 57 Resultados de la incertidumbre expandida para aguas claras

Incertidumbre expandida del método				
Concentración (mgK/L)	(mgK/L)	k	Incertidumbre Expandida	
			(mgK/L)	%
0,10	0,0155	2,0595	0,0320	32,9454
0,50	0,0163	2,0423	0,0332	6,3640
1	0,0226	2,0096	0,0455	4,4900
10	0,0807	2,0106	0,1623	1,4862

Tabla 4. 58 Resultados de la incertidumbre expandida para aguas residuales

Incertidumbre expandida del método				
Concentración (mgK/L)	(mgK/L)	K	Incertidumbre Expandida	
			(mgK/L)	%
0,10	0,0156	2,0301	0,0321	37,5945
0,50	0,0176	2,0595	0,0358	6,6165
1,00	0,0293	2,0595	0,0604	5,9769
10	0,1456	2,1009	0,3059	2,8131
20	0,2402	2,0860	0,5010	2,6069
100	0,7709	2,0739	1,5988	1,6753
1000	3,6097	1,9601	7,0755	0,7111

4.3 ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL Y DECLARACIÓN DEL MÉTODO VALIDADO.

El informe final y declaración de validación del método se entregó al CICAM, de acuerdo al formato especificado en el manual de Calidad. Este formato resume los resultados más relevantes para la validación, los mismos que se presenta a continuación:

4.3.1 BORO

4.3.1.1 Para aguas claras

CUANTITATIVO	<input checked="" type="checkbox"/>	Analito: Boro
CUALITATIVO	<input type="checkbox"/>	Unidades: mg/l
DE IDENTIFICACIÓN	<input type="checkbox"/>	Matriz: Aguas claras

FUNCIÓN DE RESPUESTA	INSTRUMENTAL	DEL MÉTODO
m	0,07011844	-
S_m	0,00095281	-
b	0,0095	-
S_b	0,0070	-
R^2	0,9976	-

PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE						
Nivel: conc.	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud % recup.	U Expand %U (k = 2)
	Sr	%CVr	S_R	%CV _R		
1	0,0399	3,8944	0,0414	4,036	102,520	11,6228
2	0,0398	2,0381	0,0369	1,8893	94,300	6,6488
5	0,0390	0,7886	0,0392	0,7925	96,320	3,7642
10	0,2643	2,4830	0,2813	2,6425	106,440	2,0037
Global	No aplica, ya que se reporta por rangos					

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	0,216 mg/l
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	1 mg/l

SELECTIVIDAD/ESPECIFICIDAD	
INTERFERENCIAS CONOCIDAS:	Los iones encontrados comúnmente en el agua clara y aguas residuales no interfieren.
TIPO DE INTERFERENCIA CORRECCIÓN:	Ninguna

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: **1 – 10 mg/L**

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN/RECHAZO:

EXACTITUD: 90% < %E < 110%, datos entre (94-1067); **validación aceptada.**

INCERTIDUMBRE: <= 15%, datos entre (2-12); **validación aceptada.**

%CVR <= 10%, datos entre (0,7-5); **validación aceptada**

4.3.1.2 Para aguas residuales

CUANTITATIVO	<input checked="" type="checkbox"/>	Analito: Boro
CUALITATIVO	<input type="checkbox"/>	Unidades: mg/l
DE IDENTIFICACIÓN	<input type="checkbox"/>	Matriz: Aguas residuales

FUNCIÓN DE RESPUESTA	INSTRUMENTAL	DEL MÉTODO
m	0,07011844	-
S_m	0,00095281	-
b	0,0095	-
S_b	0,0070	-
R^2	0,9976	-

PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE						
Nivel: concentración.	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud % recup.	U Expand %U (k = 2)
	Sr	%CVr	S_R	%CV _R		
1	0,0244	2,3959	0,0230	2,2621	101,667	11,560
2	0,0535	2,7037	0,0511	2,5828	98,900	6,719
5	0,0545	1,0978	0,0483	0,9743	99,227	3,784
10	0,3429	3,2988	0,3177	3,056	103,953	2,316
20	0,5762	2,9609	0,5811	2,9861	97,300	2,238
50	1,4987	2,9838	1,4369	2,8609	100,453	1,700
100	2,744	2,7447	2,4653	2,4653	100,000	2,015
Global	No aplica, ya que se reporta por rangos					

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	0,216 mg/l
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	1 mg/l

SELECTIVIDAD/ESPECIFICIDAD	
INTERFERENCIAS CONOCIDAS:	Los iones encontrados comúnmente en el agua clara y aguas residuales no interfieren.
TIPO DE INTERFERENCIA CORRECCIÓN:	Ninguna

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 1 – 100 mg/L

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN/RECHAZO:
EXACTITUD: 90% < %E < 110%, datos entre (97-104); **validación aceptada.**
INCERTIDUMBRE: <= 15 %, datos entre (1-12); **validación aceptada.**
%CVR: <= 15%, datos entre (0,9 -4); **validación aceptada.**

4.3.2 POTASIO

4.3.2.1 Para aguas claras

CUANTITATIVO	<input checked="" type="checkbox"/>	Analito: Potasio
CUALITATIVO	<input type="checkbox"/>	Unidades: mg/L
DE IDENTIFICACIÓN	<input type="checkbox"/>	Matriz: Aguas claras

FUNCIÓN DE RESPUESTA	INSTRUMENTAL	DEL MÉTODO
m	0,217	-
S_m	0,003	-
b	-0,099	-
S_b	0,008	-
R^2	0,998	-

PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE						
Nivel: concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud % recup.	U Expand %U (k = 2)
	Sr	%CVr	S_R	%CV _R		
1	0,0355	3,3361	0,0353	3,3202	106,4	3,814
2,5	0,0259	1,0838	0,0283	1,1829	95,628	1,7415
5	0,0448	0,9104	0,0522	1,0608	98,496	1,0343
10	0,3906	3,7403	0,3893	3,7276	104,44	1,6805
Global	No aplica, ya que se reporta por rangos					

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	0,086 mg/l
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	1 mg/l

SELECTIVIDAD/ESPECIFICIDAD		
INTERFERENCIAS CONOCIDAS:	Nitrógeno Amoniacal	> a 15mg/L como N
	Calcio	>a 7000 mg/L como CaCO ₃
	Cloro	> a 15,000 mg/L
	Magnesio	> a 6000 mg/L como CaCO ₃
TIPO DE INTERFERENCIA CORRECCIÓN:	Negativa Adición de los reactivos : Potassium 1 Reagent Powder Pillows y Potassium 2 Reagent Solution Pillows	

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 1 – 10 mg/L

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN/RECHAZO:

EXACTITUD: 90% < %E < 110%, datos entre (95-107); **validación aceptada.**

INCERTIDUMBRE: 10 <= %, datos entre (1-4); **validación aceptada.**

%CVR <= 5%, datos entre (1-4); **validación aceptada**

4.3.2.2 Para aguas residuales

CUANTITATIVO	<input checked="" type="checkbox"/>	Analito: Potasio
CUALITATIVO	<input type="checkbox"/>	Unidades: mg/L
DE IDENTIFICACIÓN	<input type="checkbox"/>	Matriz: Aguas residuales

FUNCIÓN DE RESPUESTA	INSTRUMENTAL	DEL MÉTODO
m	0,217	-
S_m	0,003	-
b	-0,099	-
S_b	0,008	-
R^2	0,998	-

PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE						
Nivel: concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud % recup.	U Expand %U (k = 2)
	Sr	%CVr	S_R	%CV _R		
1	0,0497	4,9305	0,0446	4,4177	100,867	4,3817
2,5	0,0375	1,5160	0,0467	1,8868	98,960	1,8795
5	0,1025	2,0515	0,1034	2,0698	99,960	1,4362
10	0,2805	2,7408	0,2338	2,2848	102,333	1,4115
20	0,3715	1,8512	0,4580	2,2825	100,333	1,3806
100	2,1909	2,1409	2,2681	2,2164	102,333	1,3336
1000	21,4476	2,1138	21,3177	2,1010	101,467	1,2956
Global	No aplica, ya que se reporta por rangos					

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	0,086 mg/l
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	1 mg/l

SELECTIVIDAD/ESPECIFICIDAD		
INTERFERENCIAS CONOCIDAS:	Nitrógeno Amoniacal	> a 15mg/L como N
	Calcio	>a 7000 mg/L como CaCO ₃
	Cloro	> a 15,000 mg/L
	Magnesio	> a 6000 mg/L como CaCO ₃
TIPO DE INTERFERENCIA CORRECCIÓN:	Negativa Adición de los reactivos : Potassium 1 Reagent Powder Pillows y Potassium 2 Reagent Solution Pillows	
INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 1 – 1000 mg/L		

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN/RECHAZO: EXACTITUD: 90% < %E < 110%, datos entre (98-103); validación aceptada. INCERTIDUMBRE: 10 <= %, datos entre (1-5); validación aceptada. %CVR: <= 10%, datos entre (1-5); validación aceptada
--

4.3.3 ZINC

4.3.3.1 Para aguas claras

CUANTITATIVO	<input checked="" type="checkbox"/>	Analito: Zinc
CUALITATIVO	<input type="checkbox"/>	Unidades: mg/L
DE IDENTIFICACIÓN	<input type="checkbox"/>	Matriz: Aguas claras

FUNCIÓN DE RESPUESTA	INSTRUMENTAL	DEL MÉTODO
<i>m</i>	0,516	-
<i>S_m</i>	0,009	-
<i>b</i>	0,006	-
<i>S_b</i>	0,012	-
<i>R²</i>	0,996	-

PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE						
Nivel: concentración.	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud % recup.	U Expand %U (k = 2)
	Sr	%CV _r	S _R	%CV _R		
0,5	0,0301	5,7643	0,0286	5,4766	104,32	6,3640
1	0,0880	8,6921	0,0823	8,1211	101,28	4,4900
10	0,3134	2,8697	0,3382	3,0968	109,20	1,4862
Global	No aplica, ya que se reporta por rangos					

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	0,031 mg/l
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	0,50 mg/l

SELECTIVIDAD/ESPECIFICIDAD	
INTERFERENCIAS CONOCIDAS:	Aluminio cadmio cobre hierro ferroso, manganeso, níquel
TIPO DE INTERFERENCIA CORRECCIÓN:	Negativa Adición de reactivo Zincover 5

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 0.5 – 10 mg/L

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN/RECHAZO: EXACTITUD: 90% < %E (109,2) < 110%, datos entre (104-109,2); validación aceptada. INCERTIDUMBRE: 10 <= %, datos entre (1-7); validación aceptada. %CVR: <= 10%, datos entre (3-9); validación aceptada

4.3.3.2 Para aguas residuales

CUANTITATIVO	<input checked="" type="checkbox"/>	Analito: Zinc
CUALITATIVO	<input type="checkbox"/>	Unidades: mg/L
DE IDENTIFICACIÓN	<input type="checkbox"/>	Matriz: Aguas residuales

FUNCIÓN DE RESPUESTA	INSTRUMENTAL	DEL MÉTODO
m	0,516	-
S_m	0,009	-
b	0,006	-
S_b	0,012	-
R^2	0,996	-

PRECISIÓN, EXACTITUD, INCERTIDUMBRE						
Nivel: concentración.	Repetibilidad		Reproducibilidad		Exactitud % recup.	U Expand %U (k = 2)
	Sr	%CVr	S_R	%CV _R		
0,5	0,0308	5,6907	0,0349	6,4514	108,13	6,6165
1	0,0886	8,7704	0,0962	9,5270	101,00	5,9769
10	0,4933	4,5367	0,5246	4,8248	108,73	2,8131
20	0,7874	4,0968	0,8408	4,3748	96,10	2,6069
100	2,7502	2,8818	2,6490	2,7758	95,43	1,6753
1000	2,9506	0,2965	2,4778	0,2490	99,50	0,7111
Global	No aplica, ya que se reporta por rangos					

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	0,031 mg/l
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	0,50 mg/l

SELECTIVIDAD/ESPECIFICIDAD	
INTERFERENCIAS CONOCIDAS:	Aluminio cadmio cobre hierro ferroso, manganeso, níquel
TIPO DE INTERFERENCIA	Negativa
CORRECCIÓN:	Adición de reactivo Zincover 5

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 0.5 – 1000 mg/L

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN/RECHAZO:
EXACTITUD: 90% < %E (108,73) < 110%, datos entre (95-109); **validación aceptada.**
INCERTIDUMBRE: 10 <= %, datos entre (0,7-7); **validación aceptada.**
%CVR: <= 10%, datos entre (0,2-7); **validación aceptada**

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Se validaron los métodos analíticos empleados en el análisis de muestras de aguas claras y residuales, utilizando espectrofotometría visible, en el Centro de Investigaciones y Control Ambiental (CICAM) de la Escuela Politécnica Nacional. Para la determinación de cada elemento, los métodos utilizados según el "Standard Methods" (Tablas 3.1, 3.2 y 3.3), fueron: el método carmín para el Boro; el método de tetrafenilborato para el Potasio; y el método del zincon para el Zinc.
- El método para la detección de boro pese a que el requerimiento por parte del laboratorio fue validar desde 0,3 no fue posible debido a que el método del carmín según el "Standard Method", funciona desde 1mg/L y se comprobó al realizar las curvas (Ver ANEXO V), ya que no existía linealidad desde ese punto además el coeficiente de correlación no cumplía con los objetivos planteados es decir que debía ser mayor a 0,995; por lo que el método se validó en dos rangos para concentraciones comprendidas entre 1 a 10 mg/L para aguas claras y el rango para aguas residuales de 1 a 100 mg/L, cabe recalcar que este método no sirve para agua potable (ya que en el agua potable la cantidad que se encuentra de Boro generalmente es menor a 1).
- Se determinó que no existen diferencias significativas entre lo que establece el método HACH (8015) del carmín y el cambio que se realizó para disminuir reactivo, según las pruebas t y f de significancia, como se demuestra en la tabla 4.3 y 4.4, por ende si fue posible reducir el reactivo BoroVer 3 Boron Reagent empleado en el análisis.
- El método de análisis de Boro se validó con un porcentaje de recuperación de 106,44% para el rango bajo y del 103,95% para el rango alto. La

incertidumbre menor al 12% para los dos rangos. El coeficiente de repetibilidad y reproducibilidad para todos los rangos resultó cercano al 5%.

- El método para la detección de Potasio se validó para un rango de concentraciones de 1 a 10 mg/L para aguas claras y 1 hasta 1000 mg/L para aguas residuales.
- El método de análisis de Potasio permite obtener resultados con un porcentaje de recuperación de 106,40% para el rango bajo y del 102,33% para el rango alto. La incertidumbre del método para los dos rangos fue menor al 5%. El coeficiente de variación de repetibilidad y de reproducibilidad fue menor al 5% en todos los rangos.
- Aunque la curva para el método del Zinc fue realizada desde 0,1 se demostró en las corridas que no fue factible partir de 0,1 ya que los valores de la recuperación y de los coeficientes de repetibilidad y reproducibilidad son muy altos, como se puede observar en las tablas 4.52, 4.53, 4.54, 4.57, 4.58; por ende el método se lo validó desde 0,5 en donde cumple con los objetivos planteados.
- El método para la determinación de Zinc se validó para un rango de concentraciones de 0,5 a 10 mg/L para aguas claras y de 0,5 a 1000mg/L para aguas residuales.
- El método de análisis de Zinc se validó con un porcentaje de recuperación de 109,2% para el rango bajo y del 108,73% para el rango alto. La incertidumbre para todos los rangos resultó menor al 7%. El coeficiente de repetibilidad y reproducibilidad menor al 9% para el rango bajo y menor al 10% para el rango alto.
- Los resultados obtenidos de los parámetros de validación para todos los métodos desarrollados en la presente investigación, cumplieron con los objetivos de validación que especificaban: % de Recuperación 90% - 110, % CV% \leq 15% y % CV_R \leq 15% e Incertidumbre \leq 15%. Por tanto, en

función de estos resultados se procedió a la aceptación y declaración de la validación de los métodos físico-químicos para el análisis de: Boro, Potasio y Zinc.

5.2 RECOMENDACIONES

- Desarrollar un método para el análisis del boro para concentraciones menores a 1mg/L, una opción sería el Cromatógrafo Iónico (IC).
- Para el análisis de boro se recomienda lavar y secar muy bien las celdas para evitar contaminación y dilución de la muestra, ya que por su sensibilidad los resultados se pueden ver afectados.
- Elaborar un procedimiento para recuperar los desechos de la ciclohexanona ya que por su toxicidad no se puede arrojar directamente al alcantarillado.
- Debido a la alta toxicidad de los reactivos que se utiliza para los análisis en el laboratorio, se recomienda que SIEMPRE se debe trabajar en la campana de extracción de olores, con gafas, guates y mascarilla, para el caso del análisis del Zinc es de suma importancia colocarse un traje especial que proteja al analista ya el contacto de la piel con la ciclohexanona puede reseca y enrojecer la piel.
- Dada la toxicidad de la ciclohexanona, es importante realizar investigaciones, con el fin de utilizar otro método para la determinación del Zinc.
- Al momento de ajustar el pH en muestra que contienen Zinc se debe tener cuidado de no sobrepasar el valor de 5, para evitar la precipitación de Zinc presente en la muestra.

BIBLIOGRAFÍA

1. Centro español de metrología (CEM), 2008, "Vocabulario internacional de metrología-Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM)", ed. 3, Madrid, España, (Julio, 2012)
2. Ing. Ariel Soso, Bioq. Alejandro Rimini, Ing. Liliana Marbán y Lic. Viviana Fiorani, "Validación de métodos analíticos", www.suelos.org.ar/adjuntos/validacion_metodos_analiticos.pdf, (Julio 2012)
3. Clesceri S. Leonore, Eaton D. Andrew, Greenberg E. Arnold, Rice W. Eugene, 2005 "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 21st Edition, (Julio, 2012)
4. Macas Acurio, Aníbal Javier. 2011, "Validación de métodos analíticos para la determinación de cloro libre residual, cromo hexavalente, cromo total y nitritos en muestras de agua, en el Centro de Investigaciones y Control Ambiental "CICAM" ", Ambato, Universidad Técnica de Ambato. (Julio, 2012)
5. ASECAL S. L., 2007, "Validación de métodos analíticos físico-químicos", ASECAL, Madrid, España. (Julio, 2012)
6. Eaton A., Clesceri L., Rice E. y Greenberg A., "Standard Methods for the Examination of Water & Wasterwater", 21va edición, American Public Health Association, Washington, Estados Unidos de América (Julio 2012)
7. Eurachem, 1998, "Métodos Analíticos adecuados a su propósito, Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados", primera edición, <http://www.eurachem.org/guides/pdf/valid.pdf>, (Julio, 2012)
8. Skoog, Holler, Nieman, (2001), Principios de Análisis Instrumental, Ed McGraw-Hill, Quinta Edición. (Julio, 2012)

9. Skoog, West, Holler, Crouch, 2005, "Fundamentos de Química Analítica", Ed Thomson, Octava Edición, México D.F. (Julio, 2012)
10. Bulltek, 2009, "ISO 17025: Acreditación de Laboratorios", http://www.bulltek.com/Spanish_Site/ISO%209000%20INTRODUCCION/ISO%209000-2000_Spanish/ISO17025_Spanish/iso17025_spanish.html, (Julio, 2012)
11. Fierro Carola, Jaramillo Luis, CICAM, 2006, "Manual de Calidad, Procedimientos Generales, Procedimiento Específico" (Agosto, 2012)
12. Eurachem/Citac Guide, 2000, "Cuantificación de la incertidumbre en las mediciones analíticas", <http://www.eurachem.org/guides/pdf/QUAM2000-1.pdf>, (Agosto 2012)
13. Cesar Oswaldo Yambay, agosto-septiembre 2011, "Curso taller de validación y cálculo de la incertidumbre de la medición", Quito, EPN (Agosto 2012)
14. ORGANISMO DE ACREDITACIÓN URUGUAYO OAU. 2009. "Laboratorios Ambientales: Directrices para la Acreditación". DINAMA. RLAU. http://www.mvotma.gub.uy/dinama/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=920&Itemid=158 (Septiembre 2012)
- 12 Martinez, P., 2007, "Química en microondas", CEM, USA.
- 13 Riu, J., 2005, "Gráficos de Control de Sherwhart", Grupo de Quimiometría y Cualimetría, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, http://www.quimica.urv.es/quimio/general/grafics_de_control.pdf, (Septiembre, 2012)
- 14 Riu, J., Boqué, R., Maroto, A. y Rius, X. F., 2000, "Exactitud y Trazabilidad", Universitat Rovira i Virgili, Tarragona <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/exatra.pdf>, (Septiembre, 2012)

- 15 Riu, J., Maroto, A., Boqué, R. y Rius, X. F., 2001, "Determinación de la Trazabilidad en Medidas Químicas", Universitat Rovira i Virgili, Tarragona <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/trazaq.pdf>, (Septiembre, 2012)
- 16 Lenntech, WaterTreatmentSolution, "Boro-B", <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/b.htm>, (Enero, 2013)
- 17 Lenntech, WaterTreatmentSolution, "Potasio-K", <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/k.htm>, (Enero, 2013)
- 18 Lenntech, Water Treatment Solution, "Zinc-Zn", <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/zn.htm>, (Enero, 2013)
- 19 Schmid, W. A. y Lazos, R. J., 2004, "Guía para estimar la Incertidumbre de la Medición", Centro Nacional de Metrología (CENAM), México, http://www.unalmed.edu.co/fisica/paginas/cursos/paginas_cursos/metrologia/documentos/GUM_CENAM.pdf, (Enero, 2013).
- 20 Sámano, J., 2000, "Sistemas de Aseguramiento de Calidad ISO 9000 en la Gestión Integral del Agua", Biblioteca Virtual de Desarrollo Sostenible y Salud Ambiental (BVSDE), <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/saneab/mexicon/R-0184.pdf>, (Enero, 2013)
- 21 Maroto, A., 2002, "Incertidumbre en Métodos Analíticos de Rutina", Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, http://www.tdx.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0602103-133121//tesis_Alicia_Maroto.PDF, (Enero, 2013)
- 22 Maroto A., Boqué, R., , Riu, J. y Rius, F. X., 2001, "Incertidumbre y Precisión", Grupo de Quimiometría y Cualimetría, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/incert.pdf>, (Enero, 2013).

- 23 Miller, J. N y Miller, J. C., 2002, "Estadística y Quimiometría para Química Analítica", 4ta Edición, Prentice Hall, España. Enero, 2013
- 24 Mauricio Santiago Garrido Montenegro. 2010, "Diseño e implementación de un sistema de validación de métodos físico-químicos para el análisis de cobre y níquel por espectrofotometría y de mercurio y arsénico por voltametría, en muestras de agua", Quito, Escuela Politécnica Nacional. (Febrero, 2013)
- 25 María Josefina Suárez Guevara 2011, "Validación de métodos analíticos para la determinación de hierro, sulfatos, turbiedad, dureza total y cálcica en muestras de aguas claras y residuales", Quito, Escuela Politécnica Nacional. (Febrero, 2013)
- 26 Méndez S., Paúl 2010, "Diseño e implantación de un sistema de validación de métodos físico-químicos para el análisis de surfactantes aniónicos y compuestos fenólicos por espectrofotometría y de cadmio y plomo por voltametría en muestras de agua", Quito, Escuela Politécnica Nacional. (Febrero, 2013)

ANEXOS

ANEXO I

DATOS EXPERIMENTALES

- **Boro**

Aguas Claras

	MUESTRA CONCENTRACIÓN = 1,000 mg/l				
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	0,98	1,08	1,05	0,98	1,04
2	0,93	1,09	1,00	0,97	0,98
3	1,10	1,03	0,98	1,02	1,01
4	1,08	1,05	1,03	1,03	1,02
5	1,01	1,06	1,03	1,05	1,03

	MUESTRA CONCENTRACIÓN = 2,000 mg/l				
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	1,88	1,99	1,96	1,98	1,96
2	1,95	1,95	2,00	1,90	1,90
3	1,98	1,97	1,94	1,93	1,93
4	1,93	1,90	1,98	1,95	1,95
5	1,97	2,01	1,93	1,97	2,04

	MUESTRA CONCENTRACIÓN = 5,000 mg/l				
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	4,93	4,94	4,95	4,99	4,91
2	4,88	4,88	4,93	4,95	5,00
3	4,96	4,97	5,00	4,93	4,97
4	4,93	4,91	4,90	5,02	4,94
5	4,90	4,95	4,97	4,89	4,99

	MUESTRA CONCENTRACIÓN = 10,000 mg/l				
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	10,25	11,00	10,30	10,70	10,50
2	10,85	10,70	10,95	10,60	10,80
3	10,10	10,90	11,20	10,40	10,70
4	10,70	10,50	10,60	10,80	10,40
5	10,50	10,80	11,10	10,25	10,50

• **Boro**
Aguas Residuales

MUESTRA CONCENTRACIÓN = 1,00 mg/l					
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	1,05	1,04	1,01	0,99	0,98
2	1,02	1,02	0,99	1,01	1,03
3	0,98	1,05	1,03	1,03	1,02

MUESTRA CONCENTRACIÓN = 2,00 mg/l					
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	1,88	1,97	2,03	1,92	1,98
2	1,93	2,01	1,89	2,01	2,01
3	2,02	2,00	1,96	2,02	2,04

MUESTRA CONCENTRACIÓN = 5,00 mg/l					
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	4,97	4,99	4,91	5,05	4,95
2	4,90	4,91	4,98	4,89	4,97
3	4,95	4,93	5,03	4,96	5,03

MUESTRA CONCENTRACIÓN = 10,00 mg/l					
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	10,60	9,90	10,80	10,03	10,60
2	10,40	10,50	10,10	10	10,90
3	10,20	10,30	10,30	10,9	10,40

MUESTRA CONCENTRACIÓN = 20,00 mg/l					
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	18,90	19,60	18,80	20,1	19,8
2	19,80	20,50	19,10	19,7	19,3
3	20,40	19,30	19,00	18,9	18,7

MUESTRA CONCENTRACIÓN = 50,00 mg/l					
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	50,1	48,8	49,2	49,4	52,4
2	49,4	49,6	52,6	51,8	48,9
3	52,0	49,0	51,4	48,3	50,5

	MUESTRA CONCENTRACIÓN =			100,00	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	97	97	102	98	103
2	102	103	97	102	104
3	99	98	99	101	98

- **Potasio**

Aguas Claras

	MUESTRA CONCENTRACIÓN =			1,000	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	1,10	1,07	1,11	1,05	1,06
2	1,03	1,12	1,07	1,06	1,01
3	1,09	1,10	1,09	1,10	1,07
4	0,970	1,02	1,03	1,08	1,03
5	1,07	1,07	1,1	1,05	1,05

	MUESTRA CONCENTRACIÓN =			2,500	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1		2,39	2,40	2,36	2,35
2	2,46	2,38	2,42	2,41	2,39
3	2,43	2,43	2,37	2,39	2,40
4	2,38	2,36	2,35	2,37	2,37
5	2,40	2,41	2,38	2,39	2,36

	MUESTRA CONCENTRACIÓN =			5,000	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	4,93	4,90	4,85	5,02	4,94
2	4,97	4,93	4,90	4,88	4,89
3	4,88	4,89	4,92	5,00	5,01
4	4,91	4,87	4,87	4,99	4,97
5	4,85	4,96	4,89	4,91	4,99

	MUESTRA CONCENTRACIÓN =			10,000	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	9,30	10,40	10,50	9,9	10,1
2	10,40	10,80	10,90	10,3	10,6
3	10,70	10,00	11,10	10,8	10,5
4	10,60	10,3	10,40	10,5	10,7
5	10,80	10,1	10,6	10	10,8

• **Potasio**
Aguas Residuales

	MUESTRA	CONCENTRACIÓN =			1,000	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	
1	0,99	0,95	0,98	0,97	1,04	
2	1,02	0,96	1,08	1,03	0,98	
3	1,04	1,09	1,05	1,00	0,95	

	MUESTRA	CONCENTRACIÓN =			2,500	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	
1	2,48	2,46	2,45	2,41	2,50	
2	2,44	2,57	2,50	2,47	2,49	
3	2,40	2,55	2,48	2,45	2,46	

	MUESTRA	CONCENTRACIÓN =			5,000	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	
1	4,81	5,18	5,05	4,98	5,04	
2	5,05	5,09	4,84	4,87	4,90	
3	5,03	5,03	4,96	5,06	5,08	

	MUESTRA	CONCENTRACIÓN =			10,000	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	
1	10,20	9,90	10,50	10,1	9,7	
2	10,50	10,30	10,00	10,5	10,3	
3	10,10	10,40	10,30	10,2	10,5	

	MUESTRA	CONCENTRACIÓN =			20,000	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	
1	20,50	19,90	19,90	19,7	20,5	
2	20,30	19,40	20,30	19,5	19,8	
3	20,80	19,80	20,70	20,3	19,6	

	MUESTRA	CONCENTRACIÓN =			100,000	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	
1	102	103	99	102	101	
2	99	106	101	99	103	
3	105	104	102	104	105	

	MUESTRA CONCENTRACIÓN =			1000,000	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	980	1010	1050	1030	1020
2	1030	1020	1020	990	1010
3	1020	990	1030	1040	980

- **Zinc**

Aguas Claras

	MUESTRA CONCENTRACIÓN =			0,100	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	0,06	0,12	0,07	0,09	0,11
2	0,10	0,13	0,09	0,11	0,08
3	0,11	0,12	0,11	0,08	0,10
4	0,09	0,1	0,08	0,09	0,12
5	0,08	0,08	0,09	0,13	0,09

	MUESTRA CONCENTRACIÓN =			0,500	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	0,55	0,51	0,53	0,57	0,56
2	0,5	0,48	0,56	0,53	0,52
3	0,53	0,53	0,52	0,48	0,55
4	0,57	0,49	0,48	0,50	0,5
5	0,52	0,54	0,54	0,49	0,49

	MUESTRA CONCENTRACIÓN =			1,000	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	1,07	1,09	0,94	1,15	0,89
2	1,03	1,14	0,96	0,98	0,96
3	0,98	0,80	0,98	0,96	1,01
4	1,01	1,12	1,04	1	1,15
5	0,96	1,01	0,95	1,07	1,07

	MUESTRA CONCENTRACIÓN =			10,000	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	11,20	11,20	10,50	10,6	10,4
2	11,30	10,60	11,00	11,3	10,7
3	11,50	10,80	10,30	11,5	10,5
4	11,10	11	10,80	10,8	11,2
5	10,9	10,7	11,2	10,9	11

- **Zinc**

Aguas Residuales

MUESTRA CONCENTRACIÓN = 0,10 mg/l					
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	0,07	0,08	0,10	0,07	0,09
2	0,11	0,06	0,08	0,09	0,08
3	0,08	0,09	0,09	0,10	0,09

MUESTRA CONCENTRACIÓN = 0,50 mg/l					
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	0,53	0,60	0,55	0,51	0,50
2	0,54	0,58	0,50	0,56	0,52
3	0,57	0,55	0,48	0,54	0,58

MUESTRA CONCENTRACIÓN = 1,00 mg/l					
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	0,81	1,18	1,05	0,98	1,04
2	0,93	1,09	1,00	0,87	0,98
3	1,10	1,03	0,96	1,02	1,11

MUESTRA CONCENTRACIÓN = 10,00 mg/l					
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	10,50	11,30	11,50	10,7	9,7
2	11,30	10,60	11,00	11,5	10,7
3	11,50	10,80	10,30	11,2	10,5

MUESTRA CONCENTRACIÓN = 20,00 mg/l					
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	19,30	18,60	18,80	20,2	20,4
2	20,20	19,40	19,00	19,1	18
3	19,80	19,60	17,30	19,5	19,1

MUESTRA CONCENTRACIÓN = 100,00 mg/l					
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5
1	95,9	95,7	97,7	94,2	93,5
2	98,3	90,4	93,2	98,3	97,4
3	91,2	93,6	95,6	97,6	98,9

	MUESTRA CONCENTRACIÓN =				1000,00	mg/l
REPETICIONES	DÍA 1	DÍA 2	DÍA 3	DÍA 4	DÍA 5	
1	991,0	998,3	997,5	996,5	995,4	
2	998,7	995,0	990,7	994,6	996,7	
3	995,1	992,1	995,0	996,7	992	

ANEXO II

ANÁLISIS DE GRUBBS

• **Boro**

Aguas Claras

Concentración: 1,00

DIA1	0,98
	0,93
	1,10
	1,08
	1,01
DIA2	1,08
	1,09
	1,03
	1,05
	1,06
DIA3	1,05
	1,00
	0,98
	1,03
	1,03
DÍA 4	0,98
	0,97
	1,02
	1,03
DÍA 5	1,05
	1,04
	0,98
	1,01
	1,02
	1,03

PROM. 1,025
DESV.EST. 0,04114203

MIN. 0,93
MAX. 1,10

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS		ANÁLISIS GRUBBS	
DE:	0,93	DE:	1,10
	-2,313935385		1,818092088
	2,063898562		2,063898562
ACEPTADO		ACEPTADO	

- **Boro**

Aguas Claras

Concentración: 2,00

DIA1	1,88	MIN.	1,88
	1,95		
	1,98		
	1,93		
	1,97		
1,99			
DIA2	1,95		
	1,97		
	1,90		
	2,01		
	1,96		
DIA3	2,00		
	1,94		
	1,98		
	1,93		
	1,98		
DÍA 4	1,90		
	1,93		
	1,95		
	1,97		
	1,96		
DÍA 5	1,90		
	1,93		
	1,95		
	2,04		
	PROM.	1,954	
DESV. EST.	0,03741657		

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS		ANÁLISIS GRUBBS	
DE:	1,88	DE:	2,04
	-1,97773319		2,29844668
	2,063898562		2,063898562
ACEPTADO		RECHAZADO	

• **Boro**

Aguas Claras

Concentración: 5,00

	4,93	MIN.	4,88
	4,88	MAX.	5,02
DIA1	4,96		
	4,93		
	4,90		
	4,94		
DIA2	4,88		
	4,97		
	4,91		
	4,95		
DIA3	4,95		
	4,93		
	5,00		
	4,90		
	4,97		
DÍA 4	4,99		
	4,95		
	4,93		
	5,02		
DÍA 5	4,89		
	4,91		
	5,00		
	4,97		
	4,94		
	4,99		
PROM.	4,944		
DESV.EST.	0,0391450		

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR	MAYOR
MAYOR	MENOR
ACEPTADO	RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS		ANÁLISIS GRUBBS	
DE:	4,88	DE:	5,02
-1,624727349		1,951716502	
2,063898562		2,063898562	
ACEPTADO		ACEPTADO	

- **Boro**

Aguas Claras

Concentración: 10,00

	10,25	MIN. 10,10 MAX. 11,20
	10,85	
DIA1	10,10	
	10,70	
	10,50	
	10,50	
DIA2	11,00	
	10,70	
	10,90	
	10,50	
	10,80	
DIA3	10,30	
	10,95	
	11,20	
	10,60	
	11,10	
DÍA 4	10,70	
	10,60	
	10,40	
	10,80	
	10,25	
DÍA 5	10,50	
	10,80	
	10,70	
	10,40	
	10,50	

PROM. 10,644
DESV.EST. 0,27850793

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS	DE:	ANÁLISIS GRUBBS	DE:
	10,10		11,20
-1,953265752		1,996352497	
2,063898562		2,063898562	
ACEPTADO		ACEPTADO	

• **Boro**
Aguas Residuales

Concentración: 1,00

DÍA 1	1,05	MIN. 0,98 MAX. 1,05
	1,02	
	0,98	
DÍA 2	1,04	
	1,02	
	1,05	
DÍA 3	1,01	
	0,99	
	1,03	
DÍA 4	0,99	
	1,01	
	1,03	
DÍA 5	0,98	
	1,03	
	1,02	
PROM.	1,017	
DESV.EST.	0,02319688	

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR	MAYOR
MAYOR	MENOR
ACEPTADO	RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 0,98	ANÁLISIS GRUBBS DE: 1,05
-1,580672349	1,436974862
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

Concentración: 2,00

DÍA 1	1,88	MIN. 1,88 MAX. 2,04
	1,93	
	2,02	
DÍA 2	1,97	
	2,01	
	2,00	
DÍA 3	2,03	
	1,89	
	1,96	
DÍA 4	1,92	
	2,01	
	2,02	
DÍA 5	1,98	
	2,01	
	2,04	
PROM.	1,978	
DESV.EST.	0,05143651	

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR	MAYOR
MAYOR	MENOR
ACEPTADO	RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 1,88	ANÁLISIS GRUBBS DE: 2,04
-1,905261556	1,205369556
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

Concentración: 5,00

DÍA 1	4,97	MIN. 4,89 MAX. 5,05
	4,90	
	4,95	
DÍA 2	4,99	
	4,91	
	4,93	
DÍA 3	4,91	
	4,98	
	5,03	
DÍA 4	5,05	
	4,89	
	4,96	
DÍA 5	4,95	
	4,97	
	5,03	

PROM. 4,961

DESV.EST. 0,04926121

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR	MAYOR
MAYOR	MENOR
ACEPTADO	RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 4,89	ANÁLISIS GRUBBS DE: 5,05
-1,448062998	1,799928774
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

Concentración: 10,00

DÍA 1	10,6	MIN. 9,9 MAX. 10,9
	10,4	
	10,2	
DÍA 2	9,9	
	10,5	
	10,3	
DÍA 3	10,8	
	10,10	
	10,3	
DÍA 4	10,03	
	10	
	10,9	
DÍA 5	10,60	
	10,90	
	10,40	

PROM. 10,395

DESV.EST. 0,32144466

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR	MAYOR
MAYOR	MENOR
ACEPTADO	RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 9,9	ANÁLISIS GRUBBS DE: 10,9
-1,540959928	1,569995512
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

- **Concentración:** 20,00

DÍA 1	18,9	MIN. 18,7 MAX. 20,5
	19,8	
	20,4	
DÍA 2	19,6	
	20,5	
	19,3	
DÍA 3	18,8	
	19,1	
	19,0	
DÍA 4	20,1	
	19,7	
	18,9	
DÍA 5	19,8	
	19,3	
	18,7	
PROM.	19,460	
DESV.EST.	0,58039395	

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR	MAYOR
MAYOR	MENOR
ACEPTADO	RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE	18,7	ANÁLISIS GRUBBS DE	20,5
	-1,309455403		1,791886341
	2,144786688		2,144786688
	ACEPTADO		ACEPTADO

- **Concentración:** 20,00

DÍA 1	50,1	MIN. 48,3 MAX. 52,6
	49,4	
	52,0	
DÍA 2	48,8	
	49,6	
	49,0	
DÍA 3	49,2	
	52,6	
	51,4	
DÍA 4	49,4	
	51,8	
	48,3	
DÍA 5	52,4	
	48,9	
	50,5	
PROM.	50,227	
DESV.EST.	1,44591378	

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR	MAYOR
MAYOR	MENOR
ACEPTADO	RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE:	48,3	ANÁLISIS GRUBBS DE:	52,6
	-1,332490699		1,641407228
	2,144786688		2,144786688
	ACEPTADO		ACEPTADO

- **Concentración:** 1000,00

DÍA 1	991,0	MIN.	990,7
	998,7		
	995,1		
DÍA 2	998,3		
	995,0		
	992,1		
DÍA 3	997,5		
	990,7		
	995,0		
DÍA 4	996,5		
	994,6		
	996,7		
DÍA 5	995,4		
	996,7		
	992,0		
PROM.	995,020		
DESV.EST.	2,55068618		

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR	MAYOR
MAYOR	MENOR
ACEPTADO	RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS	ANÁLISIS GRUBBS
DE: 990,7	DE: 998,7
-1,693661898	1,442749024
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

- **Potasio**

Aguas Claras

Concentración: 1,00

DIA1	1,10
	1,03
	1,09
	0,97
	1,07
DIA2	1,07
	1,12
	1,10
	1,02
	1,07
DIA3	1,11
	1,07
	1,09
	1,03
	1,10
DÍA 4	1,05
	1,06
	1,10
	1,08
	1,05
DÍA 5	1,06
	1,01
	1,07
	1,03
	1,05

PROM. 1,064**DESV.EST.** 0,0353553**MIN.** 0,97**MAX.** 1,12

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS	ANÁLISIS GRUBBS
DE: 0,97	DE: 1,12
-2,658721497	1,58391919
2,063898562	2,063898562
ACEPTADO	ACEPTADO

• **Potasio**

Aguas Claras

- **Concentración:** 2,50

DIA1	2,55
	2,46
	2,43
	2,38
	2,40
DIA2	2,39
	2,38
	2,43
	2,36
	2,41
DIA3	2,40
	2,42
	2,37
	2,35
	2,38
DÍA 4	2,36
	2,41
	2,39
	2,37
	2,39
DÍA 5	2,35
	2,39
	2,40
	2,37
	2,36

MIN. 2,35
 MAX. 1 2,55
 MAX. 2 2,46

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR MAYOR ACEPTADO

MAYOR MENOR RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE:	2,35	ANÁLISIS GRUBBS DE:	2,55	ANÁLISIS GRUBBS DE:	2,46
	-1,0970015	3,672570287	1,526262976		
	2,0638985	2,063898562	2,063898562		
	ACEPTADO	RECHAZADO	ACEPTADO		

PROM. 2,396

DESV.EST. 0,0419325

• **Potasio**

Aguas Claras

Concentración: 5,00

DIA1	4,93
	4,97
	4,88
	4,91
	4,85
DIA2	4,90
	4,93
	4,89
	4,87
	4,96
DIA3	4,85
	4,90
	4,92
	4,87
	4,89
DÍA 4	5,02
	4,88
	5,00
	4,99
	4,91
DÍA 5	4,94
	4,89
	5,01
	4,97
	4,99

PROM. 4,925

DESV.EST. 0,0510816

MIN. 4,85

MAX. 5,02

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS	ANÁLISIS GRUBBS
DE: 4,85	DE: 5,02
-1,464322774	1,86368353
2,063898562	2,063898562
ACEPTADO	ACEPTADO

• **Potasio**

Aguas Claras

Concentración: 10,00

DIA1	9,30
	10,40
	10,70
	10,60
	10,80
DIA2	10,40
	10,80
	10,00
	10,30
	10,10
DIA3	10,50
	10,90
	11,10
	10,40
	10,60
DÍA 4	9,9
	10,3
	10,8
	10,5
	10
DÍA 5	10,1
	10,6
	10,5
	10,7
	10,8

PROM. 10,444
DESV.EST. 0,3895296

MIN. 9,3
MAX. 11,1

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS	9,3	ANÁLISIS GRUBBS	11,1
DE:	9,3	DE:	11,1
-2,936875424		1,684082411	
2,063898562		2,063898562	
ACEPTADO		ACEPTADO	

- **Potasio**

Aguas Residuales

Concentración: 1,00

DÍA 1	0,99
	1,02
	1,04
DÍA 2	0,95
	0,96
	1,09
DÍA 3	0,98
	1,08
	1,05
DÍA 4	0,97
	1,03
	1,00
DÍA 5	1,04
	0,98
	0,95

MIN. 0,95**MAX.** 1,09

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 0,95	ANÁLISIS GRUBBS DE: 1,09
--------------------------	--------------------------

-1,294077668

1,794062221

2,144786688

2,144786688

ACEPTADO**ACEPTADO****PROM.** 1,009**DESV.EST.** 0,045335**Concentración: 2,50**

DÍA 1	2,48
	2,44
	2,40
DÍA 2	2,46
	2,57
	2,55
DÍA 3	2,45
	2,50
	2,48
DÍA 4	2,41
	2,47
	2,45
DÍA 5	2,50
	2,49
	2,46

MIN. 2,4**MAX.** 2,57

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 2,4	ANÁLISIS GRUBBS DE: 2,57
-------------------------	--------------------------

-1,627033364

2,110745986

2,144786688

2,144786688

ACEPTADO**ACEPTADO****PROM.** 2,474**DESV.EST.** 0,045482

Concentración: 5,00

DÍA 1	4,81
	5,05
	5,03
DÍA 2	5,18
	5,09
	5,03
DÍA 3	5,05
	4,84
	4,96
DÍA 4	4,98
	4,87
	5,06
DÍA 5	5,04
	4,90
	5,08

MIN. 4,81
MAX. 5,18

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE:	4,81	ANÁLISIS GRUBBS DE:	5,18
	-1,819652413		1,7615784
	2,144786688		2,144786688
	ACEPTADO		ACEPTADO

PROM. 4,998
DESV.EST. 0,103316

Concentración: 10,00

DÍA 1	10,20
	10,50
	10,10
DÍA 2	9,90
	10,30
	10,40
DÍA 3	10,50
	10,00
	10,30
DÍA 4	10,1
	10,5
	10,2
DÍA 5	9,7
	10,3
	10,5

MIN. 9,7
MAX. 10,5

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE:	9,7	ANÁLISIS GRUBBS DE:	10,5
	-2,212730183		1,106365092
	2,144786688		2,144786688
	ACEPTADO		ACEPTADO

PROM. 10,233
DESV.EST. 0,24103

Concentración: 20,00

DÍA 1	20,50
	20,30
	20,80
DÍA 2	19,90
	19,40
	19,80
DÍA 3	19,90
	20,30
	20,70
DÍA 4	19,7
	19,5
	20,3
DÍA 5	20,5
	19,8
	19,6

MIN. 19,4
MAX. 20,8

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS		ANÁLISIS GRUBBS	
DE:	19,4	DE:	20,8
	-1,492489817		1,641738799
	2,144786688		2,144786688
	ACEPTADO		ACEPTADO

PROM. 20,067
DESV.EST. 0,446681

Concentración: 100,00

DÍA 1	102
	99
	105
DÍA 2	103
	106
	104
DÍA 3	99,0
	101
	102
DÍA 4	102
	99
	104
DÍA 5	101
	103
	105

MIN. 99
MAX. 106

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS		ANÁLISIS GRUBBS	
DE:	99	DE:	106
	-1,476714379		1,624385817
	2,144786688		2,144786688
	ACEPTADO		ACEPTADO

PROM. 102,333
DESV.EST. 2,257263

Concentración: 100,00

DÍA 1	980
	1030
	1040
DÍA 2	1010
	1020
	990
DÍA 3	1050
	1020
	1030
DÍA 4	1030
	990
	1040
DÍA 5	1020
	1010
	980

MIN. 980
MAX.
1 1050

$$Grubbs = \frac{Valor\ dudoso - Promedio}{Desviación\ estándar}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS	ANÁLISIS GRUBBS
DE: 980	DE: 1050
-1,614588663	1,524889293
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

PROM. 1016,000
DESV.EST. 22,2967

• **Zinc**

Aguas Claras

- **Concentración:** 0,10

DIA1	0,06
	0,10
	0,11
	0,09
	0,08
DIA2	0,12
	0,13
	0,12
	0,10
	0,08
DIA3	0,07
	0,09
	0,11
	0,08
	0,09
DÍA 4	0,09
	0,11
	0,08
	0,09
	0,13
DÍA 5	0,11
	0,08
	0,10
	0,12
	0,09

MIN. 0,06
MAX. 0,13

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 0,06		ANÁLISIS GRUBBS DE: 0,13	
-1,99988439	2,063898562	1,763338924	2,063898562
ACEPTADO		ACEPTADO	

PROM. 0,097
DESV.EST. 0,018601

- **Zinc**

Aguas Claras

- **Concentración:** 0,50

	0,550
	0,500
DIA1	0,530
	0,570
	0,520
DIA2	0,510
	0,480
	0,530
	0,490
	0,540
DIA3	0,530
	0,560
	0,520
	0,480
	0,540
DÍA 4	0,570
	0,530
	0,480
	0,500
	0,490
DÍA 5	0,560
	0,520
	0,550
	0,500
	0,490

MIN. 0,48
MAX. 0,57

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 0,48	ANÁLISIS GRUBBS DE: 0,57
-1,443377526	1,679314237
2,063898562	2,063898562
ACEPTADO	ACEPTADO

PROM. 0,522

DESV.EST. 0,028821

- **Zinc**

Aguas Claras

- **Concentración:** 1,00

DIA1	1,07
	1,03
	0,98
	1,01
	0,96
DIA2	1,09
	1,14
	0,80
	1,12
	1,01
DIA3	0,94
	0,96
	0,98
	1,04
	0,95
DÍA 4	1,15
	0,98
	0,96
	1,00
	1,07
DÍA 5	0,89
	0,96
	1,01
	1,15
	1,07

MIN. 0,80
MAX. 1,15

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE:		ANÁLISIS GRUBBS DE:	
	0,80		1,15
-2,556382859		1,648194212	
2,063898562		2,063898562	
ACEPTADO		ACEPTADO	

PROM. 1,013
DESV.EST. 0,083243

• **ZINC**
Aguas Claras

- **Concentración:** 10,00

DIA1	11,20
	11,30
	11,50
	11,10
	10,90
DIA2	11,20
	10,60
	10,80
	11,00
DIA3	10,70
	10,50
	11,00
	10,30
	10,80
DÍA 4	11,20
	10,6
	11,3
	11,5
DÍA 5	10,8
	10,9
	10,4
	10,7
	10,5
	11,2
	11

PROM. 10,920
DESV.EST. 0,334166

MIN. 10,30
MAX. 11,5

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE:	10,30	ANÁLISIS GRUBBS DE:	11,5
	-1,855367365		1,735666245
	2,063898562		2,063898562
ACEPTADO		ACEPTADO	

• **ZINC**
Aguas Residuales

- **Concentración:** 01,00

DÍA 1	0,07
	0,11
	0,08
DÍA 2	0,08
	0,06
	0,09
DÍA 3	0,10
	0,08
	0,09
DÍA 4	0,07
	0,09
	0,10
DÍA 5	0,09
	0,08
	0,09

PROM. 0,085
DESV.EST. 0,0130201

MIN. 0,06
MAX. 0,11

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR	MAYOR
MAYOR	MENOR
ACEPTADO	RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 0,06 **ANÁLISIS GRUBBS DE:** 0,11

-1,94570496	1,894502198
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

- **Concentración:** 05,00

DÍA 1	0,53
	0,54
	0,57
DÍA 2	0,60
	0,58
	0,55
DÍA 3	0,55
	0,50
	0,48
DÍA 4	0,51
	0,56
	0,54
DÍA 5	0,50
	0,52
	0,58

PROM. 0,541
DESV.EST. 0,0343234

MIN. 0,48
MAX. 0,60

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR	MAYOR
MAYOR	MENOR
ACEPTADO	RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 0,48 **ANÁLISIS GRUBBS DE:** 0,60

-1,767502078	1,728655878
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

Concentración: 1,00

DÍA 1	0,81
	0,93
	1,10
DÍA 2	1,18
	1,09
	1,03
DÍA 3	1,05
	1,00
	0,96
DÍA 4	0,98
	0,87
	1,02
DÍA 5	1,04
	0,98
	1,11

PROM. 1,010
DESV.EST. 0,095169

MIN. 0,81
MAX. 1,18

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 0,81	ANÁLISIS GRUBBS DE: 1,18
-2,101524158	1,786295534
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

- **Concentración: 10,00**

DÍA 1	10,5
	11,3
	11,5
DÍA 2	11,3
	10,6
	10,8
DÍA 3	11,5
	11,0
	10,3
DÍA 4	10,7
	11,5
	11,2
DÍA 5	9,7
	10,7
	10,5

PROM. 10,873
DESV.EST. 0,5202563

MIN. 9,7
MAX. 11,5

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 9,7	ANÁLISIS GRUBBS DE: 11,5
-2,25529845	1,2045344
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

- **Concentración:** 20,00

DÍA 1	19,3
	20,2
	19,8
DÍA 2	18,6
	19,4
	19,6
DÍA 3	18,8
	19,0
	17,3
DÍA 4	20,2
	19,1
	19,5
DÍA 5	20,4
	18
	19,1

MIN. 17,3
MAX. 20,4

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 17,3	ANÁLISIS GRUBBS DE: 20,4
-2,303789377	1,415870555
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

PROM. 19,220
DESV.EST. 0,8334095

- **Concentración:** 100,00

DÍA 1	95,9
	98,3
	91,2
DÍA 2	95,7
	90,4
	93,6
DÍA 3	97,7
	93,2
	95,6
DÍA 4	94,2
	98,3
	97,6
DÍA 5	93,5
	97,4
	98,9

MIN. 90,4
MAX. 98,9

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 90,4	ANÁLISIS GRUBBS DE: 98,9
-1,889610118	1,301453326
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

PROM. 95,433
DESV.EST. 2,6636888

Concentración: 1000,00

DÍA 1	991,0
	998,7
	995,1
DÍA 2	998,3
	995,0
	992,1
DÍA 3	997,5
	990,7
	995,0
DÍA 4	996,5
	994,6
	996,7
DÍA 5	995,4
	996,7
	992

PROM. 995,020
DESV.EST. 2,5506862

MIN. 990,7
MAX. 998,7

$$Grubbs = \frac{\text{Valor dudoso} - \text{Promedio}}{\text{Desviación estándar}}$$

MENOR
MAYOR
ACEPTADO

MAYOR
MENOR
RECHAZADO

ANÁLISIS GRUBBS DE: 990,7	ANÁLISIS GRUBBS DE: 998,7
-1,693661898	1,442749024
2,144786688	2,144786688
ACEPTADO	ACEPTADO

ANEXO III
ANÁLISIS DE VARIANZA DE
UN FACTOR (ANOVA)

- **Boro**

Agua claras

Concentración: 1,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	5	5,1	1,02	0,00495
DÍA 2	5	5,31	1,062	0,00057
DÍA 3	5	5,09	1,018	0,00077
DÍA 4	5	5,05	1,01	0,00115
DÍA 5	5	5,08	1,016	0,00053

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,008744	4	0,002186	1,37139272	0,27925482	2,8660814
Dentro de los grupos	0,03188	20	0,001594			
Total	0,040624	24				

- **Boro**

Agua claras

Concentración: 2,00

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
DÍA 1	5	9,71	1,942	0,00157		
DÍA 2	5	9,82	1,964	0,00178		
DÍA 3	5	9,81	1,962	0,00082		
DÍA 4	5	9,73	1,946	0,00103		
DÍA 5	5	9,78	1,956	0,00273		

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,00188	4	0,00047	0,296343	0,87686154	2,8660814
Dentro de los grupos	0,03172	20	0,001586			
Total	0,0336	24				

- **Boro**

Agua claras

- **Concentración:** 5,00

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
DÍA 1	5	24,6	4,92	0,00095		
DÍA 2	5	24,65	4,93	0,00125		
DÍA 3	5	24,75	4,95	0,00145		
DÍA 4	5	24,78	4,956	0,00258		
DÍA 5	5	24,81	4,962	0,00137		

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,006376	4	0,001594	1,04868421	0,40723776	2,8660814
Dentro de los grupos	0,0304	20	0,00152			
Total	0,036776	24				

- **Boro**

Agua claras

- **Concentración:** 10,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	5	52,4	10,48	0,09575
DÍA 2	5	53,9	10,78	0,037
DÍA 3	5	54,15	10,83	0,1395
DÍA 4	5	52,75	10,55	0,05
DÍA 5	5	52,9	10,58	0,027

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,4646	4	0,11615	1,66284896	0,19798616	2,8660814
Dentro de los grupos	1,397	20	0,06985			
Total	1,8616	24				

- **Boro**

Agua residuales

- **Concentración:** 1,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	3	3,05	1,01666667	0,00123333
DÍA 2	3	3,11	1,03666667	0,00023333
DÍA 3	3	3,03	1,01	0,0004
DÍA 4	3	3,03	1,01	0,0004
DÍA 5	3	3,03	1,01	0,0007

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,0016	4	0,0004	0,6741573	0,62493564	3,47804969
Dentro de los grupos	0,00593333	10	0,00059333			
Total	0,00753333	14				

- **Boro**

Agua residuales

- **Concentración:** 2,00

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
DÍA 1	3	5,83	1,94333333	0,00503333		
DÍA 2	3	5,98	1,99333333	0,00043333		
DÍA 3	3	5,88	1,96	0,0049		
DÍA 4	3	5,95	1,98333333	0,00303333		
DÍA 5	3	6,03	2,01	0,0009		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,00844	4	0,00211	0,73776224	0,58714959	3,47804969
Dentro de los grupos	0,0286	10	0,00286			
Total	0,03704	14				

- **Boro**

Agua residuales

- **Concentración:** 5,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	3	14,82	4,94	0,0013
DÍA 2	3	14,83	4,94333333	0,00173333
DÍA 3	3	14,92	4,97333333	0,00363333
DÍA 4	3	14,9	4,96666667	0,00643333
DÍA 5	3	14,95	4,98333333	0,00173333

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,00430667	4	0,00107667	0,36292135	0,82958319	3,47804969
Dentro de los grupos	0,02966667	10	0,00296667			
Total	0,03397333	14				

- **Boro**

Agua residuales

- **Concentración:** 10,00

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
DÍA 1	3	31,2	10,4	0,04		
DÍA 2	3	30,7	10,2333333	0,09333333		
DÍA 3	3	31,2	10,4	0,13		
DÍA 4	3	30,93	10,31	0,2613		
DÍA 5	3	31,9	10,6333333	0,06333333		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,27064	4	0,06766	0,57537275	0,68705839	3,47804969
Dentro de los grupos	1,17593333	10	0,11759333			
Total	1,44657333	14				

- **Boro**

Agua residuales

- **Concentración:** 20,00

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
DÍA 1	3	59,1	19,7	0,57		
DÍA 2	3	59,4	19,8	0,39		
DÍA 3	3	56,9	18,9666667	0,02333333		
DÍA 4	3	58,7	19,5666667	0,37333333		
DÍA 5	3	57,8	19,2666667	0,30333333		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	1,396	4	0,349	1,05120482	0,42882984	3,47804969
Dentro de los grupos	3,32	10	0,332			
Total	4,716	14				

- **Boro**

Agua residuales

- **Concentración:** 50,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	3	151,5	50,5	1,81
DÍA 2	3	147,4	49,1333333	0,17333333
DÍA 3	3	153,2	51,0666667	2,97333333
DÍA 4	3	149,5	49,8333333	3,20333333
DÍA 5	3	151,8	50,6	3,07

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	6,80933333	4	1,70233333	0,75794004	0,5755529	3,47804969
Dentro de los grupos	22,46	10	2,246			
Total	29,2693333	14				

- **Boro**

Agua residuales

- **Concentración:** 100,00

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
DÍA 1	3	298	99,3333333	6,33333333		
DÍA 2	3	298	99,3333333	10,3333333		
DÍA 3	3	298	99,3333333	6,33333333		
DÍA 4	3	301	100,333333	4,33333333		
DÍA 5	3	305	101,666667	10,3333333		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	12,6666667	4	3,16666667	0,42035398	0,79063218	3,47804969
Dentro de los grupos	75,3333333	10	7,53333333			
Total	88	14				

- **Potasio**

Agua claras

- **Concentración:** 1,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	5	5,26	1,052	0,00282
DÍA 2	5	5,38	1,076	0,00143
DÍA 3	5	5,4	1,08	0,001
DÍA 4	5	5,34	1,068	0,00047
DÍA 5	5	5,22	1,044	0,00058

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,0048	4	0,0012	0,95238095	0,454743195	2,866081402
Dentro de los grupos	0,0252	20	0,00126			
Total	0,03	24				

- **Potasio**

Agua claras

- **Concentración:** 2,50

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	4	9,67	2,4175	0,001225
DÍA 2	5	11,97	2,394	0,00073
DÍA 3	5	11,92	2,384	0,00073
DÍA 4	5	11,92	2,384	0,00038
DÍA 5	5	11,87	2,374	0,00043

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,004740833	4	0,001185208	1,76550046	0,177527332	2,895107308
Dentro de los grupos	0,012755	19	0,000671316			
Total	0,017495833	23				

- **Potasio**

Agua claras

- **Concentración:** 5,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	5	24,54	4,908	0,00212
DÍA 2	5	24,55	4,91	0,00125
DÍA 3	5	24,43	4,886	0,00073
DÍA 4	5	24,8	4,96	0,00375
DÍA 5	5	24,8	4,96	0,0022

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,022424	4	0,005606	2,78905473	0,054423659	2,866081402
Dentro de los grupos	0,0402	20	0,00201			
Total	0,062624	24				

- **Potasio**

Agua claras

- **Concentración:** 10,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	5	51,8	10,36	0,373
DÍA 2	5	51,6	10,32	0,097
DÍA 3	5	53,5	10,7	0,085
DÍA 4	5	51,5	10,3	0,135
DÍA 5	5	52,7	10,54	0,073

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,5896	4	0,1474	0,96592398	0,447785218	2,866081402
Dentro de los grupos	3,052	20	0,1526			
Total	3,6416	24				

- **Potasio**

Agua residuales

- **Concentración:** 1,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	3	3,05	1,01666667	0,00063333
DÍA 2	3	3	1	0,0061
DÍA 3	3	3,11	1,03666667	0,00263333
DÍA 4	3	3	1	0,0009
DÍA 5	3	2,97	0,99	0,0021

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,00404	4	0,00101	0,4083558	0,7987886	3,47804969
Dentro de los grupos	0,02473333	10	0,00247333			
Total	0,02877333	14				

- **Potasio**

Agua residuales

- **Concentración:** 2,50

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
DÍA 1	3	7,32	2,44	0,0016		
DÍA 2	3	7,58	2,52666667	0,00343333		
DÍA 3	3	7,43	2,47666667	0,00063333		
DÍA 4	3	7,33	2,44333333	0,00093333		
DÍA 5	3	7,45	2,48333333	0,00043333		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,01489333	4	0,00372333	2,64691943	0,09655998	3,47804969
Dentro de los grupos	0,01406667	10	0,00140667			
Total	0,02896	14				

- **Potasio**

Agua residuales

- **Concentración:** 5,00

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
DÍA 1	3	14,89	4,96333333	0,01773333		
DÍA 2	3	15,3	5,1	0,0057		
DÍA 3	3	14,85	4,95	0,0111		
DÍA 4	3	14,91	4,97	0,0091		
DÍA 5	3	15,02	5,00666667	0,00893333		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,04430667	4	0,01107667	1,05358275	0,42780289	3,47804969
Dentro de los grupos	0,10513333	10	0,01051333			
Total	0,14944	14				

- **Potasio**

Agua residuales

- **Concentración:** 10,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	3	30,8	10,2666667	0,04333333
DÍA 2	3	30,6	10,2	0,07
DÍA 3	3	30,8	10,2666667	0,06333333
DÍA 4	3	30,8	10,2666667	0,04333333
DÍA 5	3	30,5	10,1666667	0,17333333

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,02666667	4	0,00666667	0,08474576	0,98523401	3,47804969
Dentro de los grupos	0,78666667	10	0,07866667			
Total	0,81333333	14				

- **Potasio**

Agua residuales

- **Concentración:** 20,00

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
DÍA 1	3	61,6	20,5333333	0,06333333		
DÍA 2	3	59,1	19,7	0,07		
DÍA 3	3	60,9	20,3	0,16		
DÍA 4	3	59,5	19,8333333	0,17333333		
DÍA 5	3	59,9	19,9666667	0,22333333		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	1,41333333	4	0,35333333	2,56038647	0,10388091	3,47804969
Dentro de los grupos	1,38	10	0,138			
Total	2,79333333	14				

- **Potasio**

Agua residuales

- **Concentración:** 100,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	3	306	102	9
DÍA 2	3	313	104,333333	2,33333333
DÍA 3	3	302	100,666667	2,33333333
DÍA 4	3	305	101,666667	6,33333333
DÍA 5	3	309	103	4

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	23,3333333	4	5,83333333	1,21527778	0,36358748	3,47804969
Dentro de los grupos	48	10	4,8			
Total	71,3333333	14				

- **Potasio**

Agua residuales

- **Concentración:** 1000,00

Análisis de varianza de un factor							
RESUMEN							
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>			
DÍA 1	3	3030	1010	700			
DÍA 2	3	3020	1006,66667	233,333333			
DÍA 3	3	3100	1033,33333	233,333333			
DÍA 4	3	3060	1020	700			
DÍA 5	3	3010	1003,33333	433,333333			
ANÁLISIS DE VARIANZA							
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>	
Entre grupos	1773,33333	4	443,333333	0,96376812	0,4683541	3,47804969	
Dentro de los grupos	4600	10	460				
Total	6373,33333	14					

- **Zinc**

Agua claras

- **Concentración:** 0,10

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	5	0,44	0,088	0,00037
DÍA 2	5	0,55	0,11	0,0004
DÍA 3	5	0,44	0,088	0,00022
DÍA 4	5	0,5	0,1	0,0004
DÍA 5	5	0,5	0,1	0,00025

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,001744	4	0,000436	1,32926829	0,29346322	2,866081402
Dentro de los grupos	0,00656	20	0,000328			
Total	0,008304	24				

- **Zinc**

Agua claras

- **Concentración:** 0,50

Análisis de varianza de un factor							
RESUMEN							
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>			
DÍA 1	5	2,67	0,534	0,00073			
DÍA 2	5	2,55	0,51	0,00065			
DÍA 3	5	2,63	0,526	0,00088			
DÍA 4	5	2,57	0,514	0,00133			
DÍA 5	5	2,62	0,524	0,00093			
ANÁLISIS DE VARIANZA							
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>	
Entre grupos	0,001856	4	0,000464	0,51327434	0,72674423	2,866081402	
Dentro de los grupos	0,01808	20	0,000904				
Total	0,019936	24					

- **Zinc**

Agua claras

- **Concentración:** 1,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	5	5,05	1,01	0,00185
DÍA 2	5	5,16	1,032	0,01927
DÍA 3	5	4,87	0,974	0,00158
DÍA 4	5	5,16	1,032	0,00607
DÍA 5	5	5,08	1,016	0,00998

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,011304	4	0,002826	0,36464516	0,83085776	2,866081402
Dentro de los grupos	0,155	20	0,00775			
Total	0,166304	24				

- **Zinc**

Agua claras

- **Concentración:** 10,00

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	5	56	11,2	0,05
DÍA 2	5	54,3	10,86	0,058
DÍA 3	5	53,8	10,76	0,133
DÍA 4	5	55,1	11,02	0,137
DÍA 5	5	53,8	10,76	0,113

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,716	4	0,179	1,82281059	0,16403148	2,866081402
Dentro de los grupos	1,964	20	0,0982			
Total	2,68	24				

- **Zinc**

Agua residuales

- **Concentración:** 0,10

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
DÍA 1	3	0,26	0,08666667	0,00043333
DÍA 2	3	0,23	0,07666667	0,00023333
DÍA 3	3	0,27	0,09	0,0001
DÍA 4	3	0,26	0,08666667	0,00023333
DÍA 5	3	0,26	0,08666667	3,3333E-05

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,00030667	4	7,6667E-05	0,37096774	0,82414969	3,47804969
Dentro de los grupos	0,00206667	10	0,00020667			
Total	0,00237333	14				

- **Zinc**

Agua residuales

- **Concentración:** 0,50

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
DÍA 1	3	1,64	0,54666667	0,00043333		
DÍA 2	3	1,73	0,57666667	0,00063333		
DÍA 3	3	1,53	0,51	0,0013		
DÍA 4	3	1,61	0,53666667	0,00063333		
DÍA 5	3	1,6	0,53333333	0,00173333		

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,00702667	4	0,00175667	1,8556338	0,19498845	3,47804969
Dentro de los grupos	0,00946667	10	0,00094667			
Total	0,01649333	14				

- **Zinc**

Agua residuales

- **Concentración:** 1,00

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
DÍA 1	3	2,84	0,94666667	0,02123333		
DÍA 2	3	3,3	1,1	0,0057		
DÍA 3	3	3,01	1,00333333	0,00203333		
DÍA 4	3	2,87	0,95666667	0,00603333		
DÍA 5	3	3,13	1,04333333	0,00423333		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,04833333	4	0,01208333	1,53993203	0,26369913	3,47804969
Dentro de los grupos	0,07846667	10	0,00784667			
Total	0,1268	14				

- **Zinc**

Agua residuales

- **Concentración:** 10,00

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
DÍA 1	3	33,3	11,1	0,28		
DÍA 2	3	32,7	10,9	0,13		
DÍA 3	3	32,8	10,9333333	0,36333333		
DÍA 4	3	33,4	11,1333333	0,16333333		
DÍA 5	3	30,9	10,3	0,28		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	1,356	4	0,339	1,39315068	0,30456414	3,47804969
Dentro de los grupos	2,43333333	10	0,24333333			
Total	3,78933333	14				

- **Zinc**

Agua residuales

- **Concentración:** 20,00

Análisis de varianza de un factor							
RESUMEN							
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>			
DÍA 1	3	59,3	19,7666667	0,20333333			
DÍA 2	3	57,6	19,2	0,28			
DÍA 3	3	55,1	18,3666667	0,86333333			
DÍA 4	3	58,8	19,6	0,31			
DÍA 5	3	57,5	19,1666667	1,44333333			
ANÁLISIS DE VARIANZA							
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>	
Entre grupos	3,524	4	0,881	1,42096774	0,29631306	3,47804969	
Dentro de los grupos	6,2	10	0,62				
Total	9,724	14					

- **Zinc**

Agua residuales

- **Concentración:** 100,00

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
DÍA 1	3	285,4	95,1333333	13,0433333		
DÍA 2	3	279,7	93,2333333	7,12333333		
DÍA 3	3	286,5	95,5	5,07		
DÍA 4	3	290,1	96,7	4,81		
DÍA 5	3	289,8	96,6	7,77		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	23,7	4	5,925	0,78338475	0,56120365	3,47804969
Dentro de los grupos	75,6333333	10	7,56333333			
Total	99,3333333	14				

- **Zinc**

Agua residuales

- **Concentración:** 100,00

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
DÍA 1	3	2984,8	994,933333	14,8433333		
DÍA 2	3	2985,4	995,133333	9,62333333		
DÍA 3	3	2983,2	994,4	11,83		
DÍA 4	3	2987,8	995,933333	1,34333333		
DÍA 5	3	2984,1	994,7	5,89		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	4,024	4	1,006	0,11555249	0,97400493	3,47804969
Dentro de los grupos	87,06	10	8,706			
Total	91,084	14				

ANEXO IV
MANUAL DE USO DEL
MICROONDAS MARS 5

MANUAL DE USO DEL MICROONDAS MARS 5

1. OBJETO

El objetivo de este procedimiento es describir la correcta utilización del microondas donde se lleva a cabo la digestión de aguas residuales para el análisis de zinc.

2. REFERENCIAS

- Manual de instrucciones del MICROONDAS MARS Modelo 5
- PG/CICAM/01. Procedimiento General de Elaboración de Documentos

PROCEDIMIENTO DE USO

¿Cómo encender el equipo?

- Primero debemos prender el UPS, presionando "Test"
- Presionar el switch power, que se encuentra ubicado al lado derecho del equipo, esperar que se autocompare.



¿Cómo crear un nuevo programa?

1. En la pantalla "MÉTODOS CEM", presionar Select en "Revisar/ crear método".
2. Presionar Selecta dependiendo en donde se tenga guardado el método (se tiene las siguientes opciones)

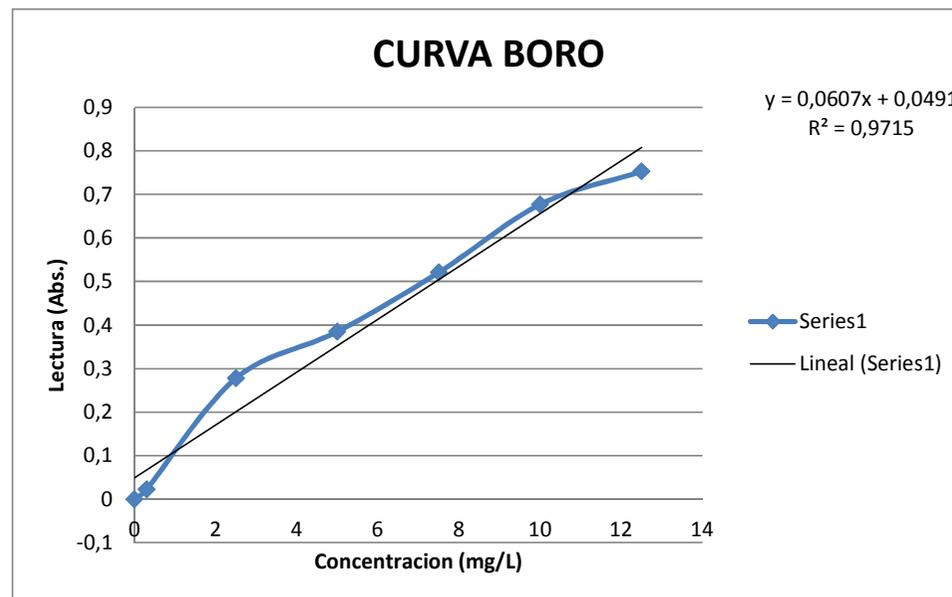
- “Directorio del usuario”
 - “Directorio CEM”
3. En la pantalla “DIRECTORIO DEL USUARIO”, seleccionar “Nuevo método”
 4. Escoger el tipo de vaso que se vaya a utilizar
 5. Seleccionar tipo de muestra, entre las siguientes opciones:
 - Orgánica
 - Inorgánica
 - Agua
 6. En la pantalla “TIPO DE CONTROL”, :
 - Control estándar
 - Rampa de temperatura
 - Rampa de presión
 - Control de potencia/ tiempo
 - Microvap
 7. Ingresar los parámetros del método, para lo cual hay las siguientes opciones:
 - **POTENCIA**
 Seleccionar el número de vatios, según el número de vasos a procesar, con base al siguiente cuadro:

Numero de vasos	Potencia (W)
2	400
4	800
Más de 6	1600
 - % Vat
 - Rampa
 - °C
 - Mantenimiento
 - enfriamiento
 8. una vez creado el método presionar “Start”

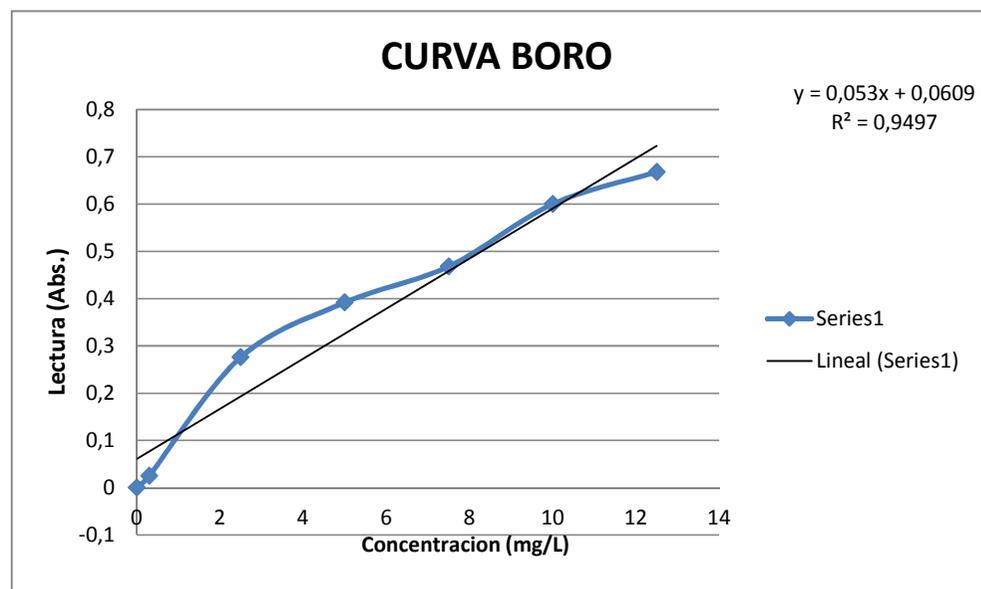
NOTA: Los vasos deben ser colocados en el carrusel cuidando que este esté equilibrado para esto se debe colocar un número de vasos pares, uno al frente del otro.

ANEXO V
CURVAS PRELIMINARES
DEL BORO

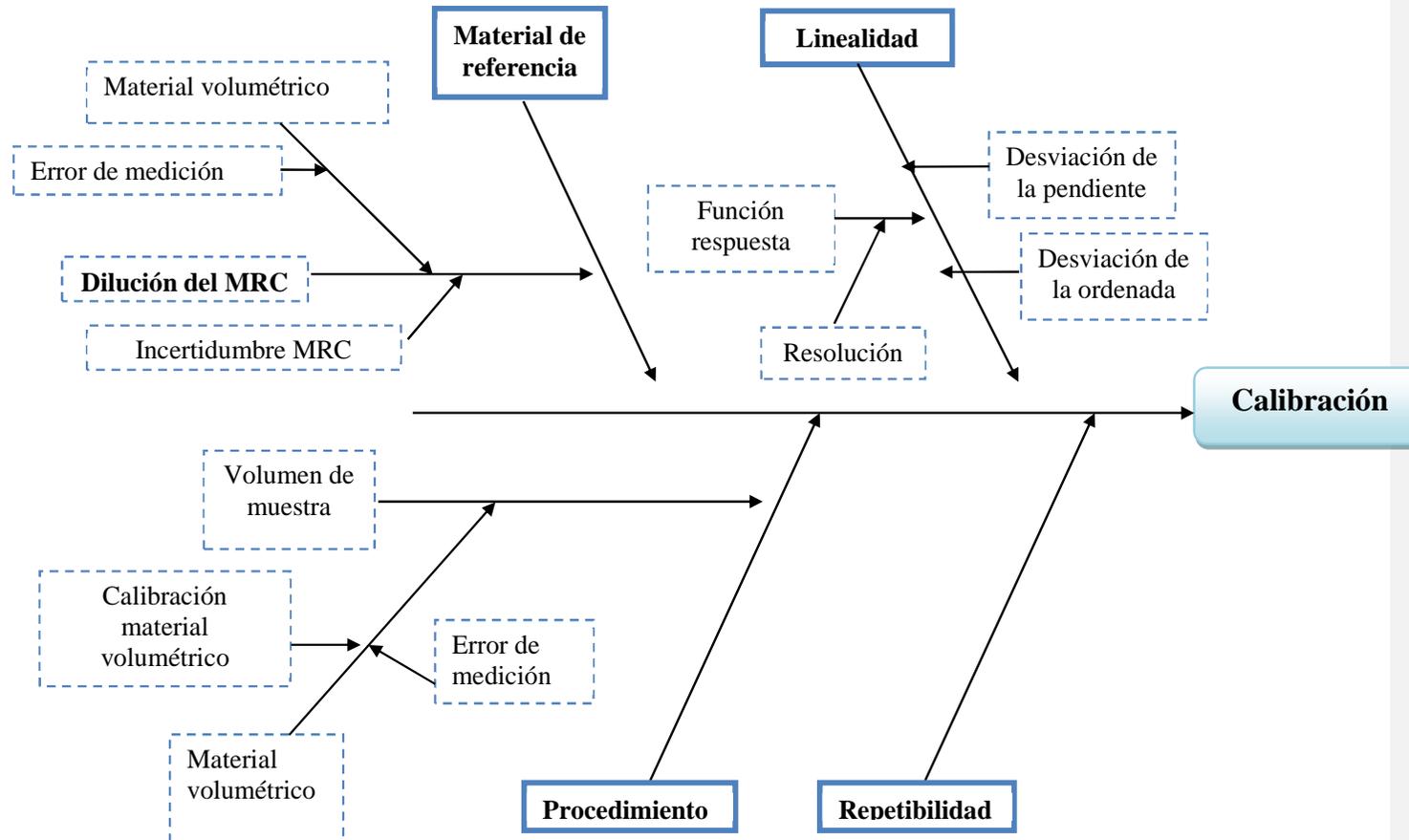
CONCENTRACIÓN	ABSORBANCIA
0	0
0,30	0,023
2,50	0,278
5,00	0,385
7,50	0,521
10,00	0,677
12,50	0,753

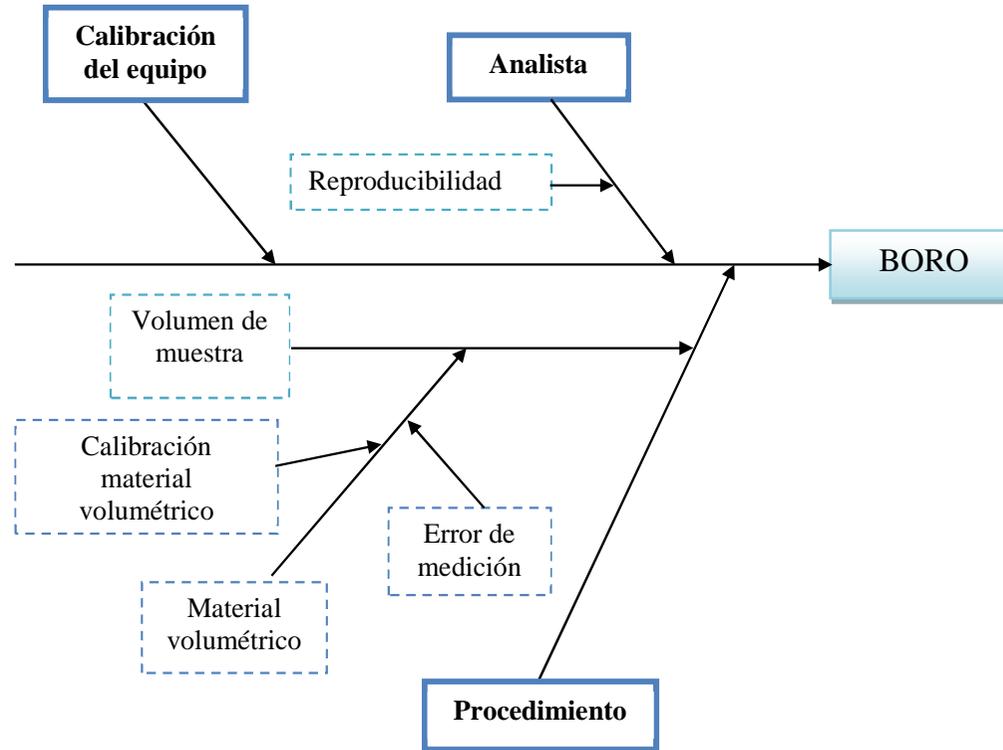


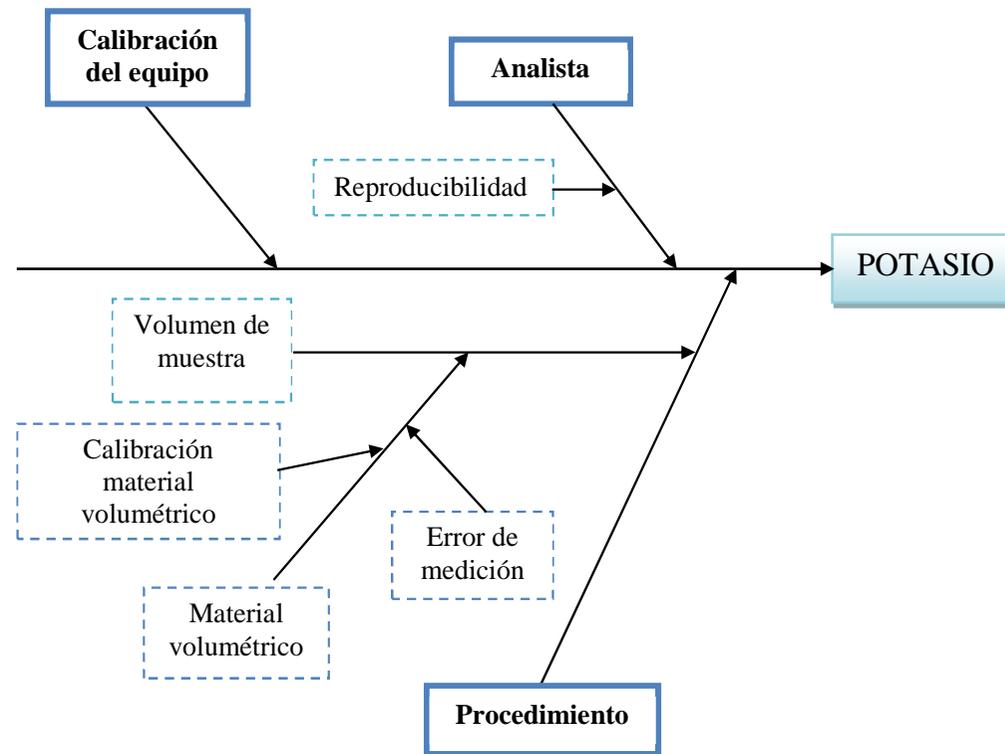
CONCENTRACIÓN	ABSORBANCIA
0	0
0,3	0,025
2,5	0,276
5	0,392
7,5	0,468
10	0,600
12,5	0,668

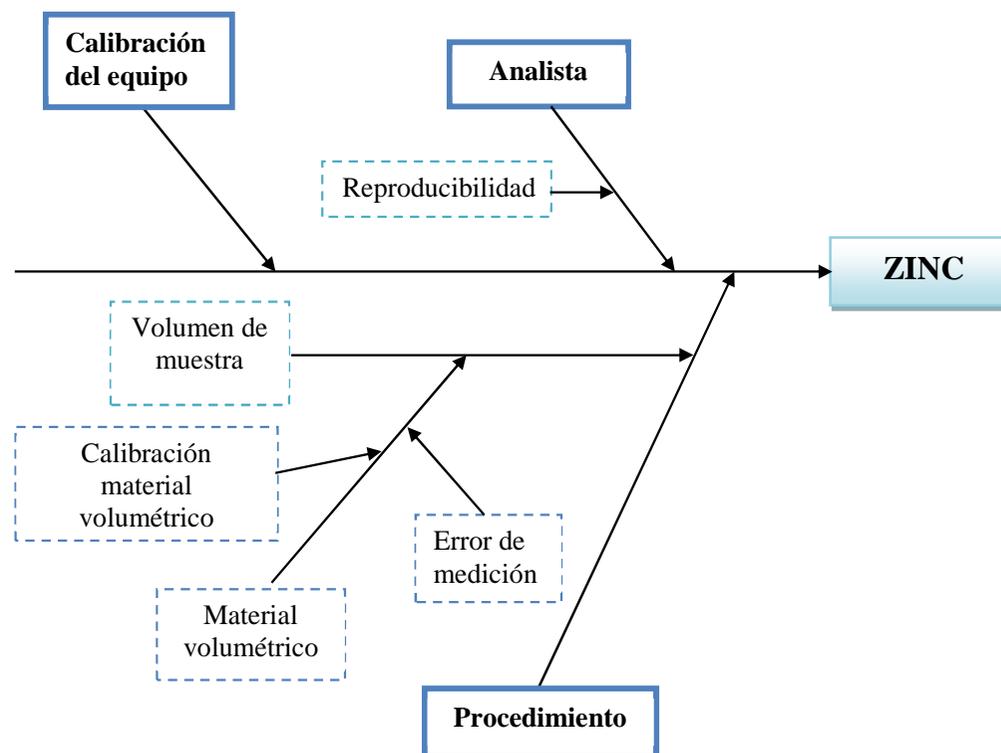


ANEXO VI
DIAGRAMAS ISHIKAWA
CAUSA-EFECTO

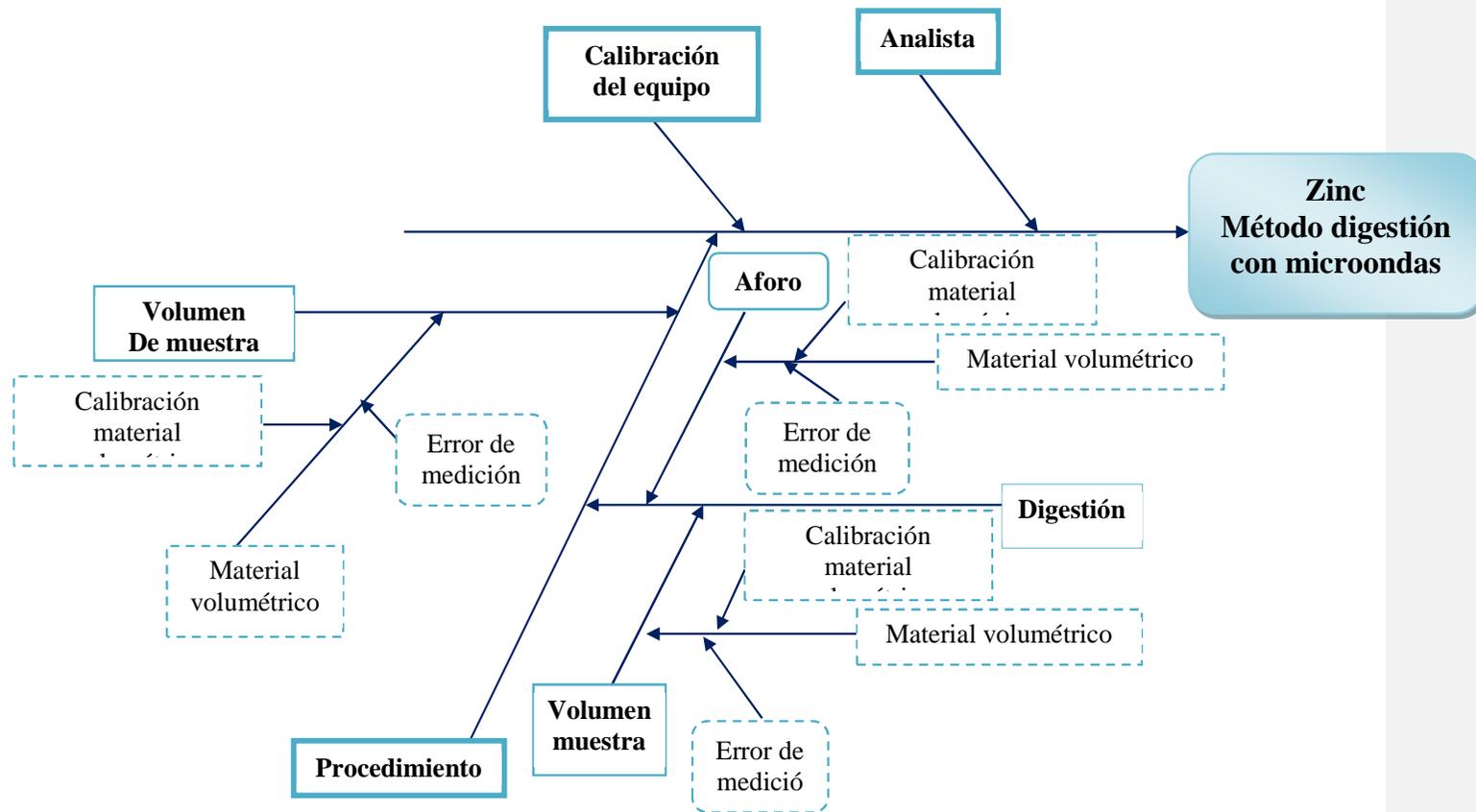
Incertidumbre de calibración

Incertidumbre del método para análisis de Boro

Incertidumbre del método para análisis de Potasio.

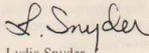
Incertidumbre del método para análisis de Zinc

Incertidumbre para el método de digestión con microondas para el análisis de Zinc



**ANEXO VII
CERTIFICADOS DE ANÁLISIS
DE LOS MATERIALES DE
REFERENCIA**

1. BORO

125 Market Street New Haven, CT 06513 USA	 AccuStandard® Inc.	Tel (203)786-5290 Fax (203)786-5287 www.AccuStandard.com
CERTIFICATE OF ANALYSIS		
AccuTrace™ Reference Standard		
Item Number: AA07W-1		
Element: Boron	Lot: 211015011	
Storage Condition: Ambient	Date Certified: 1/6/2011	
Hazards: IRRITANT	Expiration: Jan / 2016	
Matrix: Water, tr. NH4OH	Sample Size: 100 mL	
<input checked="" type="checkbox"/> Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation <input checked="" type="checkbox"/> Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation		
<u>Actual Lot Analysis</u>		
Boron 1000 µg/mL		
<p>The gravimetric uncertainty for this product is $\pm 0.24\%$. The CRM uncertainty is $\pm 5\%$. See reverse side for details.</p> <p>The concentration of the final solution was verified by ICP against NIST SRM# 3107</p> <p>RESULTS: This solution standard was certified for accuracy of major elemental constituency via methodology traceable to primary or well characterized secondary standards. All trace level elements and impurities were determined via plasma emission spectroscopy on the concentrate.</p> <p>This standard was prepared gravimetrically to contain the elemental concentrations shown above. Balances, used in the preparation, are calibrated regularly using NIST-traceable weights. All glassware is Class A.</p> <p>Use good laboratory procedure when diluting this product. Shake bottle prior to use and do not pipette directly out of the bottle. Use only cleaned Class A volumetric glassware.</p> <p>We certify the accuracy of this standard to be $\pm 0.5\%$ of the stated value until the expiration date listed above, provided it is kept tightly capped and stored under normal laboratory conditions.</p>		
For use in routine laboratory analysis.		 Lydia Snyder Inorganic QC Supervisor
AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001		
		<small>DR-ORG/INO-001 Rev. 7/11</small>

2. POTASIO

125 Market Street New Haven, CT 06513 USA	 AccuStandard® Inc.	Tel (203)786-5290 Fax (203)786-5287 www.AccuStandard.com
---	---	--

CERTIFICATE OF ANALYSIS

AccuTrace™ Reference Standard

Item Number: AA43N-1

Element: Potassium	Lot: 211075038
Storage Condition: Ambient	Date Certified: 7/13/2011
Hazards: IRRITANT	Expiration: Jul / 2016
Matrix: 2-5% Nitric acid	Sample Size: 100 mL

Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation
 Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation

Actual Lot Analysis

Potassium 1000 µg/mL

The gravimetric uncertainty for this product is $\pm 0.24\%$. The CRM uncertainty is $\pm 5\%$. See reverse side for details.

The concentration of the final solution was verified by ICP against NIST SRM# 3141a

RESULTS: This solution standard was certified for accuracy of major elemental constituency via methodology traceable to primary or well characterized secondary standards. All trace level elements and impurities were determined via plasma emission spectroscopy on the concentrate.

This standard was prepared gravimetrically to contain the elemental concentrations shown above. Balances, used in the preparation, are calibrated regularly using NIST-traceable weights. All glassware is Class A.

Use good laboratory procedure when diluting this product. Shake bottle prior to use and do not pipette directly out of the bottle. Use only cleaned Class A volumetric glassware.

We certify the accuracy of this standard to be $\pm 0.5\%$ of the stated value until the expiration date listed above, provided it is kept tightly capped and stored under normal laboratory conditions.

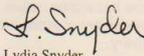
L. Snyder
Lydia Snyder
Inorganic QC Supervisor

For use in routine laboratory analysis.

AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001

OR-ORG/NOJGI
Rev. 7/11

3. ZINC

125 Market Street New Haven, CT 06513 USA	 AccuStandard® Inc.	Tel (203)786-5290 Fax (203)786-5287 www.AccuStandard.com
CERTIFICATE OF ANALYSIS		
AccuTrace™ Reference Standard		
Item Number: AA70N-1		
Element: Zinc		Lot: 211025060
Storage Condition: Ambient		Date Certified: 2/28/2011
Hazards: IRRITANT		Expiration: Feb / 2016
Matrix: 2.5% Nitric acid		Sample Size: 100 mL
<input checked="" type="checkbox"/> Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation		
<input checked="" type="checkbox"/> Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation		
<u>Actual Lot Analysis</u>		
Zinc 1000 µg/mL		
The gravimetric uncertainty for this product is ±0.24%. The CRM uncertainty is ±5%. See reverse side for details.		
The concentration of the final solution was verified by ICP against NIST SRM# 3168a		
RESULTS: This solution standard was certified for accuracy of major elemental constituency via methodology traceable to primary or well characterized secondary standards. All trace level elements and impurities were determined via plasma emission spectroscopy on the concentrate.		
This standard was prepared gravimetrically to contain the elemental concentrations shown above. Balances, used in the preparation, are calibrated regularly using NIST-traceable weights. All glassware is Class A.		
Use good laboratory procedure when diluting this product. Shake bottle prior to use and do not pipette directly out of the bottle. Use only cleaned Class A volumetric glassware.		
We certify the accuracy of this standard to be ± 0.5% of the stated value until the expiration date listed above, provided it is kept tightly capped and stored under normal laboratory conditions.		
For use in routine laboratory analysis.		 Lydia Snyder Inorganic QC Supervisor
AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001		
		OR-ORG/NO-001 Rev. 7/11

ANEXO VIII
Valores máximos permisibles de
la Norma INEN 1108:2011

Valores máximos permisibles de la Norma INEN 1108:2011

PARÁMETRO	UNIDAD	Límite máximo Permisible
Aluminio, Al	mg/L	0,25
Amonio, (N-NH ₃)	mg/L	1
Antimonio, Sb	mg/L	0,005
Arsénico, As	mg/L	0,01
Bario, Ba	mg/L	0,7
Boro, B	mg/L	0,3
Cadmio, Cd	mg/L	0,003
Cianuros, CN	mg/L	0
Cloro libre residual*	mg/L	0,3 – 1,5
Cloruros, Cl	mg/L	250
Cobalto, Co	mg/L	0,2
Cobre, Cu	mg/L	1
Cromo, Cr (cromo hexavalente)	mg/L	0,05
Dureza total, CaCO ₃	mg/L	300
Estaño, Sn	mg/L	0,1
Flúor, F	mg/L	1,5
Fósforo, (P-PO ₄)	mg/L	0,1
Hierro, Fe	mg/L	0,3
Litio, Li	mg/L	0,2
Manganeso, Mn	mg/L	0,1
Mercurio, Hg	mg/L	0
Níquel, Ni	mg/L	0,02
Nitratos, N-NO ₃	mg/L	10
Nitritos, N-NO ₂	mg/L	0
Plata, Ag	mg/L	0,05
Plomo, Pb	mg/L	0,01
Potasio, K	mg/L	20
Selenio, Se	mg/L	0,01
Sodio, Na	mg/L	200
Sulfatos, SO	mg/L	200
Vanadio, V	mg/L	0,1
Zinc, Zn	mg/L	3

ANEXO IX FOTOGRAFÍAS



Fotografía 1. Espectrofotómetro HACH DR 2800



Fotografía 2. Ultrasonido BRANSON



Fotografía 3. Sorbona LABCONCO



Fotografía 4. Microondas Mars 5



Fotografía 5. Reactivo para análisis de Boro



Fotografía 6. Reactivos para análisis de Potasio



Fotografía 7. Reactivos para análisis de Zinc