

SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



SEP

TRABAJO DE RESIDENCIA PROFESIONAL

LUGAR DE REALIZACIÓN

“IQUISSA” ASESORES QUÍMICOS

NOMBRE DEL PROYECTO

“DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRE AL VALORAR MÉTODOS DE
ANÁLISIS DE DUREZA Y ALCALINIDAD EN AGUAS”

PRESENTA:

MARCO ANTONIO PÉREZ PECHÁ

ASESOR INTERNO:

I.B. HUMBERTO TORRES JIMÉNEZ

ASESOR EXTERNO

I.A. LORENA DEL CARMEN MORALES BALCÁZAR

PERIODO DE REALIZACIÓN

DICIEMBRE 2012

TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS, MÉXICO

INDICE

1.- INTRODUCCION.....	6 – 11
2.- JUSTIFICACION.....	12 – 14
3.- OBJETIVOS.....	15
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	15
3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	15
4.- CARACTERISTICAS DEL AREA EN EL QUE SE PARTICIPO....	16 – 17
4.1 MISION.....	17
4.2 VISION.....	18
4.3 LOCALIZACION.....	18
4.4.- AREAS.....	19
4.5 ORGANIGRAMA.....	19
5.- PROBLEMA A RESOLVER.....	20
5.1 CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES.....	20
5.2.- DESCRIPCION DETALLADA DE ACTIVIDADES.....	21.
5.2.1.- ACTIVIDAD 1.....	21
5.2.2.- ACTIVIDAD 2.....	21
5.2.3.- ACTIVIDAD 3.....	22
6.- ALCANCES Y LIMITACIONES.....	22 - 25
7.- MARCO TEORICO.....	25
7.1.- DUREZA.....	25 - 30
7.2.- DEFINICIÓN DE DUREZA DE ACUERDO A NMX-AA-072-SCFI-2001.....	30
7.3.- OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN DE NMX-AA-072-SCFI- 2001.....	31
7.4.- PRINCIPIO DEL MÉTODO SEGÚN NMX-AA-072-SCFI-2001.....	31
7.5.- TITULACIÓN DE MUESTRA SEGÚN NMX-AA-072-SCFI-2001...31 – 32	

7.6.- CALCULO DE DUREZA TOTAL SEGÚN NMX-AA-072-SCFI-2001.....	32
8.- ALCALINIDAD.....	33 – 35
8.1.- DEFINICIÓN DE ALCALINIDAD DE ACUERDO NMX-AA-036-SCFI-2001.....	35
8.2.- OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN NMX-AA-036-SCFI-2001.....	35
8.3.- PRINCIPIO DEL MÉTODO.....	35
8.4.- TITULACIÓN DE MUESTRA SEGÚN NMX-AA-036-SCFI-2001.....	36
8.5.- CALCULO DE ALCALINIDAD SEGÚN NMX-AA-036-SCFI-2001.....	37
9.- TÉCNICA VOLUMÉTRICA.....	37 – 39
10.- CLASIFICACIÓN DE MÉTODOS.....	39 – 40
10.1.- MÉTODO NORMALIZADO.....	39 – 40
10.2.- MÉTODO NO NORMALIZADO	40
11.- VALIDACIÓN.....	41
11.1.- VALIDACIÓN PARCIAL.....	41
11.2.- IMPORTANCIA DE UNA VALIDACIÓN.....	42 – 43
11.3.- CUÁNDO REALIZAR UNA VALIDACIÓN.....	44 – 46
11.4.- PARÁMETROS DE DESEMPEÑO PARA UNA VALIDACIÓN.....	46 -49
12...- INCERTIDUMBRE.....	50
12.1.- FUENTES DE INCERTIDUMBRE.....	51
12.2.- ETAPAS PARA LA ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE.....	51
12.3.- COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE.....	51 – 52
13.-PROCEDIMIENTOS Y DESCRIPCION DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS.....	53
13.1 EQUIPOS, REACTIVOS Y MATERIAL A UTILIZAR PARA LA VALIDACIÓN DE NMX-AA-072-SCFI-2001.....	53 – 58
14.- VALIDACIÓN DE NMX-AA-072-SCFI-2001.....	59 – 60

14.1.- EQUIPOS, REACTIVOS Y MATERIAL A UTILIZAR PARA LA VALIDACIÓN DE NMX-AA-036-SCFI-2001.....	61- 65
14.2 VALIDACIÓN DE NMX-AA-036-SCFI-2001.....	65 – 67
15.- EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE DESEMPEÑO.....	67 – 76
16.- RESULTADOS.....	77
16.1 RESULTADOS VALIDACIÓN (PARÁMETROS DE DESEMPEÑO) DUREZA TOTAL.....	77 – 82
16.2.-PROMEDIOS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.....	83 – 84
16.3.- FORMATO DE PRESENTACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS EN EL PROCESO DE VALIDACIÓN DE LA NORMA NMX-AA-072-SCFI-2001 POR ANALITO Y PARÁMETRO DETERMINADO.....	85
16.4.- PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EVALUACIÓN DE LA CONFORMIDAD DE LOS PARÁMETROS DE LA VALIDACIÓN APLICADOS PARA LA NORMA NMX-AA-072-SCFI-2001.....	86
17.- RESULTADOS INCERTIDUMBRE.....	89
17.1 SIGUIENDO LA METODOLOGÍA DE CENAM.....	89
17.2 TABLA DE LOS COMPONENTES DE INCERTIDUMBRE, CON UN NIVEL DE CONFIANZA DEL 95 %, K = 2.....	90 – 92
17.3.- INCERTIDUMBRE SIGUIENDO LA METODOLOGÍA DE CCAYAC.....	92 - 93
17.4.- RESULTADOS VALIDACIÓN (PARÁMETROS DE DESEMPEÑO) ALCALINIDAD.....	93 – 100
17.5.- FORMATO DE PRESENTACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS EN EL PROCESO DE VALIDACIÓN DE LA NORMA NMX-AA-072-SCFI-2001 POR ANALITO Y PARÁMETRO DETERMINADO.....	101
17.6.- PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EVALUACIÓN DE LA CONFORMIDAD DE LOS PARÁMETROS DE LA	

VALIDACIÓN APLICADOS PARA LA NORMA NMX-AA-036-SCFI-2001.....	102- 105
17.7.- RESULTADOS DE INCERTIDUMBRE.....	105
17.7.1 SIGUIENDO LA METODOLOGÍA DE CENAM.....	105
17.7.2.-TABLA DE LOS COMPONENTES DE INCERTIDUMBRE, CON UN NIVEL DE CONFIANZA DEL 95 %, K = 2.....	106 – 108
17.7.3.-SIGUIENDO LA METODOLOGÍA DE CCAYAC.....	108- 109
18.- CONCLUSIÓN.....	109-111
20.- FUENTES DE INFORMACION.....	111- 113
21.- ANEXOS.....	113 - 120

1.- INTRODUCCIÓN

Cuando hablamos de agua nos referimos químicamente como la sustancia cuya molécula está formada por dos átomos de hidrógeno, enlazados covalentemente con un átomo de oxígeno (H₂O). (1)

El agua como tal, es esencial para la supervivencia de todas las formas conocidas de vida, ya que sin ella no se llevarían a cabo varios procesos metabólicos vitales.

Puede hallarse en su forma sólida llamada hielo, y en forma gaseosa denominada vapor. El agua cubre el 71% de la superficie de la corteza terrestre. Se localiza principalmente en los océanos donde se concentra el 96,5% del agua total, los glaciares y casquetes polares poseen el 1,74%, los depósitos subterráneos (acuíferos), los permafrost y los glaciares continentales suponen el 1,72% y el restante 0,04% se reparte en orden decreciente entre lagos, humedad del suelo, atmósfera, embalses, ríos y seres vivos. (12)

El acceso al agua potable se ha incrementado durante las últimas décadas en la superficie terrestre.

Se estima que aproximadamente el 70% del agua dulce es usada para agricultura. El agua en la industria absorbe una media del 20% del consumo mundial, empleándose en tareas de refrigeración, transporte y como disolvente de una gran variedad de sustancias químicas. El consumo doméstico absorbe el 10% restante. (10)

En la vida diaria del hombre, y dentro de su entorno, el agua es vital para llevar a cabo varios procesos o actividades, pero para cada una de estas actividades el agua que necesite debe de cumplir ciertos requisitos, ya que un agua para consumo humano, no debe ser la misma que un agua potable, o que un agua para riego o un agua para proceso industrial.

Al hablar de características propias que debe cumplir cierta agua para una actividad, hablamos y hacemos alusión a la “calidad del agua”.

La calidad de cualquier masa de agua, superficial o subterránea depende tanto de factores naturales como de la acción humana.

Sin la acción humana, la calidad del agua vendría determinada por la erosión del substrato mineral, los procesos atmosféricos de evapotranspiración y sedimentación de lodos y sales, la lixiviación natural de la materia orgánica y los nutrientes del suelo por los factores hidrológicos, y los procesos biológicos en el medio acuático que pueden alterar la composición física y química del agua.

Por lo general, la calidad del agua se determina comparando las características físicas y químicas de una muestra de agua con unas directrices de calidad del agua o estándares. En el caso del agua potable, estas normas se establecen para asegurar un suministro de agua limpia y saludable para el consumo humano y, de este modo, proteger la salud de las personas. Estas normas se basan normalmente en unos niveles de toxicidad científicamente aceptables tanto para los humanos como para los organismos acuáticos. (5)

El agua de ciertos lugares, presenta ciertas características diferentes como es el caso de la densidad, pH, color, turbiedad, temperatura, conductividad, dureza, alcalinidad, contiene en muchos casos cloruros, sulfatos, metales en ciertas cantidades, que muchas veces puede llegar ser dañino para las personas. (5)

En México, estos niveles de toxicidad y los grados de impurezas son reguladas por normas oficiales (NMX), dadas a conocer por la Secretaria de Salud (SSA), el cual nos indican los límites máximos y mínimos permisibles para cada agua y la Secretaria de Comercio y Fomento Industrial (SCFI) nos da a conocer la metodología para cuantificar estas impurezas.

Este proyecto de residencia se enfoca principalmente a dos características del agua, que son la dureza y la alcalinidad, utilizando para su cuantificación las normas:

NMX-AA-072-SCFI-2001 “ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA”

NMX-AA-036-SCFI-2001 “ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE ACIDEZ Y ALCALINIDAD EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA”

Y para conocer los límites máximos permisibles para el consumo humano utilizamos:

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, "SALUD AMBIENTAL, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO-LIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACION".

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-201-SSA1-2002 "PRODUCTOS Y SERVICIOS, AGUA Y HIELO PARA CONSUMO HUMANO, ENVASADOS Y A GRANEL, ESPECIFICACIONES SANITARIAS"

Necesitamos estas normas como base para llevar a cabo la validación de los métodos de dureza y alcalinidad, es decir demostraremos que al aplicar un estos dos métodos normalizados se cumple con las especificaciones del mismo y se cuenta con la competencia técnica para realizarlo adecuadamente tomando en consideración las propias instalaciones, equipo y personal de "IQUISSA" asesores químicos.

Además con ayuda del esquema que utiliza CCAYAC y CENAM (Centro Nacional de Metrología) estimaremos la incertidumbre de estos métodos fisicoquímicos, esto con el fin de conocer la variación que se tienen en las mediciones, es decir que tanto nos alejamos del resultado real en dichos procesos de cuantificación de dureza y alcalinidad en aguas.

Dependiendo que resultados que se obtengan, este trabajo ayudara a ser una base para encontrar las fallas que pudiesen existir en el material, en los reactivos, en los equipos, en las instalaciones, incluso en el personal del laboratorio y corregirlos más adelante, esto con el fin de llegar a ser un laboratorio certificado ante CENAM o CCAYAC, redituando en el prestigio, en la confiabilidad que le brindan los clientes y en la calidad de la empresa.

2.- JUSTIFICACIÓN

La Validación es la acción y efecto de validar (convertir algo en válido, darle fuerza o firmeza), trasladando esta definición a las actividades de cuantificación de dureza y alcalinidad en aguas, podemos decir, que es el proceso que establece, mediante estudios de laboratorio, que las características de desempeño del método, satisfacen los requisitos para su aplicación analítica. (1)

Para esto contamos con CCAYAC que a través de sus “Criterios para la validación de métodos fisicoquímicos” nos da a conocer toda la metodología que debemos emplear para llevar a cabo dicha validación, dándonos a conocer los criterios mínimos de aceptación y una serie de parámetros para llevarlo a cabo.

Los laboratorios que se dedican a realizar análisis fisicoquímicos en aguas, deben de validar sus métodos normalizados, para determinar que fallas o errores pueden existir durante el proceso, además para confirmar que los resultados que se obtienen en dichas normas pueden ser aptos para dar resultados confiables a nuestros clientes.

La validación de métodos es una herramienta muy importante de control de calidad, ya que esto nos sirve como un respaldo para nuestros métodos normalizados, porque con ello podemos asegurar que en todo el proceso se están haciendo las cosas de manera correcta, cumpliendo con los objetivos de la empresa, asegurando además nuestro servicio y la demanda de los que lo solicitan, ganando con el tiempo un prestigio ante la competencia, un reconocimiento y una preferencia por parte de nuestros clientes.

La actividad de validar un método, implica además la determinación de la incertidumbre.

Al hablar de incertidumbre en métodos normalizados nos referimos a la estimación que caracteriza el intervalo de valores, dentro de los cuales se encuentra el valor convencionalmente verdadero de la magnitud medida, es decir la variación de la medición (el intervalo). (3)

La junta actividad de realizar la validación con la incertidumbre implica tener una calidad en los resultados analíticos, ayudándonos a tener una comparación confiable contra límites permitidos (legislación), logrando abrir un camino para llegar a tener más adelante los requerimientos que expide la ISO 17025.

Es una tarea conjunta que ayudara a tener un panorama más claro de la importancia de realizar los análisis fisicoquímicos con la mayor exactitud, el personal que pertenece a "IQUISSA" asesores químicos reforzara los conocimientos de calidad, teniendo una idea más clara, y en su caso dependiendo de los resultados obtenidos se podría más adelante mejorar el método.

Esto se lograra con la metodología "estimación de la incertidumbre de métodos fisicoquímicos" establecida por parte de CCAYAC (Comisión de Control Analítico y Ampliación de cobertura) y por parte de CENAM (Centro Nacional de Metrología) utilizaremos la "guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplea la técnica de titulación volumétrica".

Por todo lo anterior, el presente trabajo se basa en la validación y el cálculo de la incertidumbre de los métodos de análisis para la determinación de dureza y alcalinidad de las normas NMX-AA-072-SCFI-2001 y NMX-AA-036-SCFI-2001.

3.- OBJETIVOS

3.1 Objetivo general:

- Validar los métodos analíticos de determinación de dureza y alcalinidad, y realizar el cálculo de incertidumbre de las mediciones correspondientes, como parte del proceso de demostración de la validez de resultados en servicios de análisis.

3.2.- Objetivos específicos:

- Conocer los fundamentos teóricos para la realización del trabajo
- Llevar a la práctica mediante pruebas de laboratorio el desarrollo de los métodos analíticos, de la metodología de validación y del cálculo de incertidumbre.
- Validar los métodos y estimar la incertidumbre en las mediciones

4.- CARACTERIZACIÓN DEL AREA EN EL QUE SE PARTICIPO

“IQUISSA” Asesores Químicos, es una empresa fundada el 6 de enero de 1980, comenzando como laboratorio auxiliar en la industria alimentaria para efectuar análisis fisicoquímicos y bacteriológicos a los alimentos y bebidas, conjuntamente después comenzó la realización de análisis de aguas de todo tipo, obteniendo su licencia sanitaria y reconocimiento por parte del laboratorio de la secretaria de salubridad y asistencia (actual secretaria de salud) a través de los servicios coordinados de salud pública en el estado.

Con la finalidad de cumplir siempre con la normatividad, para el análisis de agua y alimentos con base en las normas oficiales mexicanas vigentes (NOM y NMX), se ha establecido un sistema de gestión acorde a sus actividades siguiendo los lineamientos de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006.

Actualmente “IQUISSA” Asesores Químicos, es una de las empresas que se consolida como una de las mejores en el estado, siguiendo siempre el objetivo de abarcar más allá del estado, es decir, en todo el sureste,

A más de 30 años de su creación “IQUISSA” cuenta con un laboratorio industrial en el que realiza análisis fisicoquímicos y bacteriológicos en aguas, alimentos y bebidas, además cuenta con el servicio de apoyo integral de servicios, asesorías y capacitación a empresas que así la requieran y soliciten, ha expandido sus áreas de venta ofreciendo, equipos para plantas potabilizadoras de agua, de plantas de tratamiento de aguas residuales, así como equipos para albercas y productos químicos.

4.1.- Misión

Proporcionar servicios de análisis físicos, químicos y microbiológicos de agua y alimentos a empresas, dependencias reguladoras y público en general para crear, mejorar productos y procesos. Así como generar confianza en nuestros clientes cumpliendo con exigencias normativas y logrando resultados técnicamente valido con base en un sistema de gestión.

4.2- Visión

Ser un laboratorio de pruebas físicas, químicas y microbiológicas de agua y alimentos, líder en el sureste del país y que además ofrezca un servicio integral para el desarrollo industrial alimentario.

4.3 Localización

“IQUISSA” Asesores Químicos se encuentra ubicado actualmente en el municipio de Tuxtla Gutiérrez, en el estado de Chiapas, en la avenida 12 sur poniente entre 7ª y 8ª poniente con el número 826-A.



Coordenadas

Norte	16°45'11''
Oeste	93°06'56''
Altitud	522 msnm

Figura 1. Ubicación geográfica del laboratorio IQUISSA

4.4.- Áreas de IQUISSA

1. Área de muestra
2. Área de recepción
3. Área administrativa
4. Área de almacenamiento
5. Área de cursos y asesorías
6. Área de análisis microbiológicos
7. Área de análisis fisicoquímico

4.5.- ORGANIGRAMA



5.- PROBLEMA A RESOLVER

5.1.- Cronograma de actividades

	S		E		M		A		N		A		S			
Actividad	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Investigación y análisis de los métodos bibliográficos																
Pruebas de laboratorio y metodología de validación de los métodos analíticos y cálculo de incertidumbre en las mediciones.																
Elaboración del informe de discusión de los resultados y conclusiones																

5.2.- Descripción detallada de las actividades

5.2.1.- Actividad 1:

Analizar las normas para aguas para la determinación de dureza y alcalinidad.

Analizar la metodología para la validación de los métodos de las normas y para la determinación de la incertidumbre en las mediciones correspondientes, utilizando la metodología aprobada por COFEPRIS (Comisión Federal Para la Protección de Riesgos Sanitarios)

5.2.2.- Actividad 2

Realizar pruebas de laboratorio hasta conocer los métodos analíticos y obtener resultados confiables, así como para aplicar experimentalmente la metodología para la validación de métodos analíticos y en particular en aguas. Estas pruebas generaran resultados experimentales las cuales se emplearan para realizar los cálculos de parámetros de validación, registrándose el procedimiento, los resultados analíticos y de los cálculos originando un registro valido del procedimiento de validación.

5.2.3.- Actividad 3.

Una vez hecho el procedimiento de validación y al obtener resultados para los métodos de las normas NMX-AA-072-SCFI-2001 y NMX-AA-036-SCFI-2001, se procede a la estimación de la incertidumbre siguiendo la metodología impartida con el CENAM (Centro Nacional de Metrología) y el CCAYAC (Comisión de Control Analítico y Ampliación de cobertura), haciendo un comparativo final y reporte de los resultados obtenidos por estos dos métodos.

6.- ALCANCES Y LIMITACIONES

El laboratorio de "IQUISSA", cuenta con servicios de análisis fisicoquímicos de aguas, basándose en las metodologías que nos dan las normas mexicanas.

Para el caso de dureza y alcalinidad de este proyecto utilizamos las normas NMX-AA-072-SCFI-2001 y NMX-AA-036-SCFI-2001 respectivamente.

Realizar los análisis en aguas, implica llegar a un resultado confiable, un resultado que implique tener la mayor exactitud posible, pero para llegar a estos resultados esperados, debemos tener una serie de condiciones y procedimientos el cual ayuden a lograr dicho proceso.

Para evaluar que tan bien se realizan los análisis fisicoquímicos, existe una opción que nos da a conocer CCAYAC, el proceso de validación, en su guía llamada “Criterios Para la Validación de Métodos Fisicoquímicos”, el cual nos explica la manera de evaluar nuestros métodos normalizados.

Gracias a sus series de parámetros y criterios, evaluamos los resultados obtenidos en el proceso de lo que queremos cuantificar, encontrando los errores que pudiesen cometerse.

Un apoyo a este proceso de validación, es la estimación de la incertidumbre, metodologías diferentes que nos da también CCAYAC y CENAM, ya que con más detalle evaluamos desde la preparación de las soluciones hasta el proceso final de determinación del analito de nuestra agua.

Este proyecto validara el proceso de determinación de dureza y alcalinidad en aguas, ya que son de los análisis fisicoquímicos más solicitados por los clientes que cuentan con plantas purificadoras de agua, hoteles que tienen a sus disposición calderas y a industrias alimentarias que utilizan agua para su proceso.

Los resultados obtenidos, en la validación y en la incertidumbre, nos dará a conocer que tan alejados o en su caso que tan cercano estamos del valor real, descubriendo además en el área de fisicoquímica los posibles errores, nos daremos cuenta si es el material, los reactivos, los equipos, o incluso los laboratoristas que hagan que estos resultados varíen.

Con este estudio daremos una base, para que en conjunto con los resultados, se realicen las modificaciones pertinentes que corrijan los posibles errores que se encuentren en el proceso.

Contribuyendo además en ser un pilar para la futura certificación de estos métodos, dándole un mayor prestigio a la empresa, brindándole esa calidad y esa confianza que nuestros clientes demandan, colocando a “IQUISSA” a la par de otras empresas para competir.

Reafirmando y teniendo una visión más clara de la importancia de la calidad en los análisis fisicoquímicos entre el personal que labora dentro del laboratorio.

Algunas de las limitantes que se pudieran presentar y que puedan alterar el proyecto junto con los resultados, es la utilización de reactivos que no sean patrón, reactivos que no sean los especificados, además del material que en su mayoría no sea de clase A, incluso la mala calibración de equipos que alteren las condiciones que se necesitan, la validación y el cálculo de incertidumbre son actividades que requieren la inversión de dinero por parte de la empresa, esto con el fin de comprar material que nos ayudara a realizar estas actividades, siendo muchas veces una limitante también.

7.- MARCO TEORICO

7.1.- Dureza

Al hablar del termino “dureza”, nos referimos al contenido total de iones alcalinotérreos (grupo 2) que hay en el agua. Como la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} es, normalmente, mucho mayor que la del resto de iones alcalinotérreos, la dureza es prácticamente igual a la suma de las concentraciones de estos dos iones. (4)

Cationes que causan dureza

Ca +

Mg +

Sr ++

Fe ++

Mn ++

Aniones

HCO₃ -

SO₄ -

Cl -

NO₃-

SiO₃ -

En menor grado Al+++ y Fe +++ son considerados como iones causantes de dureza. En general, la dureza es igual a la concentración de cationes polivalentes del agua.

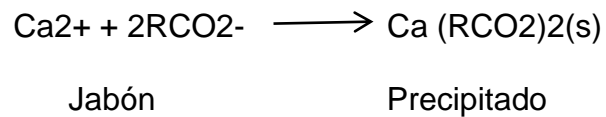
En otras palabras, nos referimos a las aguas duras aquellas que requieren cantidades considerables de jabón para producir espuma y producen incrustaciones en las tuberías de agua caliente, calentadores de calderas, intercambiadores de calor, entre otras unidades en las que se incrementa la temperatura del agua.

En términos de dureza las aguas pueden clasificarse así:

0 – 75 mg/L	Blanda
75 – 150 mg/L	Moderadamente Dura
150 – 300 mg/L	Dura
>300 mg/L	Muy Dura

La dureza se expresa en mg/L como CaCO₃

El agua dura reacciona con el jabón formando grumos insolubles:



R: hidrocarburo de cadena larga, como C₁₇H₃₅

Desde el punto de vista sanitario, las aguas duras son satisfactorias para el consumo humano como es el caso de las aguas blandas.

El agua dura deja depósitos sólidos o costras en las tuberías cuando se evapora. El calor convierte los bicarbonatos solubles en carbonatos (por pérdida de CO₂) y se forma un precipitado de CaCO₃ que puede llegar a obstruir las tuberías de una caldera: (4)



La fracción de dureza a causa del Ca (HCO₃)₂(aq) se denomina dureza temporal porque este calcio se pierde al calentar por precipitación de CaCO₃. La dureza debida a otras sales, sobre todo CaSO₄ disuelto, se denomina dureza permanente porque no se elimina por calefacción.

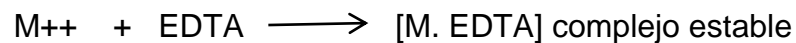
El agua dura es beneficiosa en agua de riego porque los iones alcalinotérreos tienden a flocular (formar agregados) con las partículas coloidales del suelo y, como consecuencia, aumenta la permeabilidad del suelo al agua.

El agua blanda ataca al hormigón y a otros derivados del cemento.

Para determinar la cantidad de CaCO₃ presente en aguas, podemos contar con la metodología ya elaborada por la NMX-AA-072-SCFI-2001.

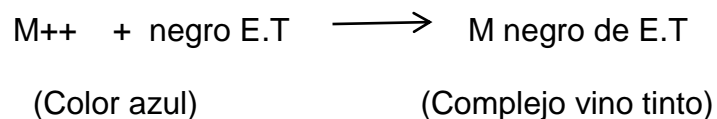
El método supone el uso de soluciones de ácido etilendiaminotetraacético o de sus sales de sodio como agente titulador. Dichas soluciones forman “iones complejos solubles” con el calcio, magnesio y otros iones causantes de dureza.

La reacción puede presentarse así:



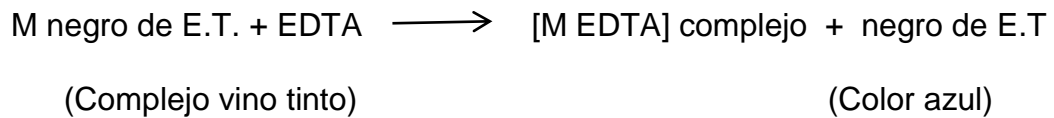
El colorante cromo negro T, o ericromo negro T, sirve para indicar cuando todos los iones calcio y magnesio han formado complejos con el EDTA.

Cuando se añade una pequeña cantidad de negro de ericromo T, color azul, a un agua dura con pH 10.0 ± 0.1, el indicador se combina con algunos iones Ca⁺⁺ y Mg⁺⁺ para formar un ion complejo débil de color vino tinto. Es decir:



Durante la titulación con EDTA todos los iones Ca^{++} y Mg^{++} (M^{++}) libres forman complejos; finalmente el EDTA descompone el complejo débil vino tinto para formar un complejo mas estable con los iones que causan dureza. , esta acción libera el indicador negro de ericromo T y la solución pasa de color vino tinto a color azul lo cual indica el punto final de titulación.

La reacción puede representarse así:



7.2.- Definición de dureza de acuerdo a NMX-AA-072-SCFI-2001

La dureza se entiende como la capacidad de un agua para precipitar al jabón y esto está basado en la presencia de sales de los iones calcio y magnesio. La dureza es la responsable de la formación de incrustaciones en recipientes y tuberías lo que genera fallas y pérdidas de eficiencia en diferentes procesos industriales como las unidades de transferencia de calor. El término dureza se aplicó en principio por representar al agua en la que era difícil (duro) de lavar y se refiere al consumo de jabón para lavado, en la mayoría de las aguas alcalinas esta necesidad de consumo de jabón está directamente relacionada con el contenido de calcio y magnesio (6)

7.3.- Objetivo y campo de aplicación de NMX-AA-072-SCFI-2001

Esta norma mexicana establece el método de análisis para la determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas (6)

7.4.- Principio del método según NMX-AA-072-SCFI-2001

El método se basa en la formación de complejos por la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético con los iones calcio y magnesio. El método consiste en una valoración empleando un indicador visual de punto final, el negro de eriocromo T, que es de color rojo en la presencia de calcio y magnesio y vira a azul cuando estos se encuentran acomplejados o ausentes. El complejo del EDTA con el calcio y el magnesio es más fuerte que el que estos iones forman con el negro de eriocromo T, de manera que la competencia por los iones se desplaza hacia la formación de los complejos con EDTA desapareciendo el color rojo de la disolución y tornándose azul. (6)

7.5.- Titulación de muestra según NMX-AA-072-SCFI-2001

- Colocar 50 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
- Añadir 1 mL ó 2 mL de disolución amortiguadora.

- Generalmente un mL es suficiente para alcanzar un pH de 10,0 a 10,1.
- Añadir una cantidad adecuada (0,2 g) del indicador eriocromo negro T (La muestra debe tomar un color vino rojizo)
- Titular con la disolución de EDTA 0,01 M agitando continuamente hasta que desaparezcan los últimos matices rojizos.
- Añadir las últimas gotas con intervalos de 3 s a 5 s. En el punto final la muestra cambia de color rojizo a azul.

7.6.- Calculo de dureza total según NMX-AA-072-SCFI-2001

$$\text{Dureza total CaCO}_3 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{[(A - B)C]1000}{D}$$

Dónde:

A: ml de EDTA gastados en la titulación de la muestra

B: ml de EDTA gastados en la titulación en el blanco (si fue utilizado)

C: mg de CaCO₃ equivalentes a 1 ml de EDTA

D: ml de muestra

8.- Alcalinidad

La alcalinidad de un agua puede definirse como su capacidad para neutralizar ácidos, como su capacidad para reaccionar con iones hidrogeno, como su capacidad para aceptar protones o como la medida de su contenido total de sustancias alcalinas (OH⁻).

La determinación de la alcalinidad total y de las distintas formas de alcalinidad es importante en los procesos de coagulación química, ablandamiento, control de corrosión y evaluación de la capacidad tampón de un agua.

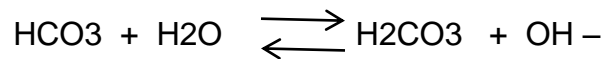
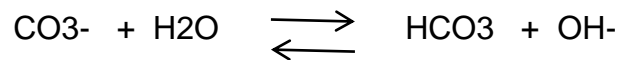
En aguas naturales la alcalinidad es debida generalmente a la presencia de tres clases de iones: (4)

- Bicarbonatos
- Carbonatos
- Hidróxidos

En algunas aguas es posible encontrar otras clases de compuestos (boratos, silicatos, fosfatos, etc.) que contribuyen a su alcalinidad, sin embargo, en la práctica la contribución de estos es insignificante y puede ignorarse.

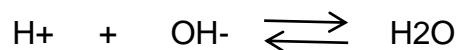
La alcalinidad del agua se determina por titulación con ácido sulfúrico 0.02 N y se expresa como mg/L de carbonato de calcio equivalente a la alcalinidad determinada. Los iones H⁺ procedentes de la solución 0.02 N de ácido neutralizan los iones OH⁻ libres y los disociados por concepto de la hidrólisis de carbonatos y bicarbonatos.

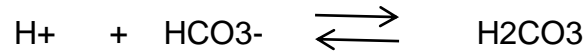
Las reacciones de hidrolización son las siguientes:



La titulación se efectúa en dos etapas sucesivas, definidas por los puntos de equivalencia para los bicarbonatos y el ácido carbónico, los cuales se indican electromecánicamente por medio de indicadores.

En la titulación con H₂SO₄ 0.02 N, los iones hidrogeno del ácido reaccionan con la alcalinidad de acuerdo a las siguientes ecuaciones: (4)





8.1.- Definición de alcalinidad de acuerdo NMX-AA-036-SCFI-2001

La alcalinidad se refiere a la presencia de sustancias hidrolizables en agua y que como producto de hidrólisis generan el ión hidroxilo (OH⁻), como son las bases fuertes, y los hidróxidos de los metales alcalinotérreos; contribuyen también en forma importante a la alcalinidad los carbonatos y fosfatos. La presencia de boratos y silicatos en concentraciones altas también contribuyen a la alcalinidad del medio. (9)

8.2.- Objetivo y campo de aplicación NMX-AA-036-SCFI-2001

Esta norma mexicana establece el método de prueba para la determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

8.3.- Principio del método

Este método está basado en la medición de la acidez o alcalinidad en el agua por medio de una valoración de la muestra empleando como disolución valorante un álcali o un ácido según sea el caso de concentración perfectamente conocida (9)

8.4.- Titulación de muestra según NMX-AA-036-SCFI-2001

- Transferir 100 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
- Adicionar 2 gotas de disolución indicadora de fenolftaleína
- Titular con la disolución valorada de ácido (0,02 N) hasta el vire de la fenolftaleína (de rosa a incoloro), registrar los mililitros gastados (alcalinidad a la fenolftaleína). Adicionar 2 gotas de la disolución indicadora de naranja de metilo (ver inciso 5.17).
- Continuar con la titulación hasta alcanzar el vire del naranja de metilo. (de canela a amarillo), alcalinidad total.
- Registrar los volúmenes para ambos puntos finales.
- Calcular la alcalinidad, tomando en cuenta el vire de los indicadores.

8.5.- Calculo de alcalinidad según NMX-AA-036-SCFI-2001

$$\text{Alcalinidad CaCO}_3 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{A * N}{100} (50)(1000)$$

Dónde:

A: volumen gastado de ácido en la titulación al vire del anaranjado de metilo en ml

N: Normalidad de la disolución del acido

100: Es el volumen de la muestra en ml

50: Factor para convertir Eq/L a mg CaCO₃/L

1000: Factor para convertir de ml a L

9.- Técnica volumétrica

La volumetría es una técnica que, basándose en la medida experimental del volumen gastado de una sustancia de concentración conocida, en una reacción química, permite determinar la concentración de otra disolución con la que reacciona partiendo de un volumen medido de esta. (13)

La sustancia de concentración conocida se denomina sustancia o reactivo valorante; la sustancia de concentración desconocida se denomina sustancia o reactivo a valorar.

Para CENAM la técnica volumétrica Es la medición de la cantidad de sustancia, a través de la medición de volumen de una disolución titulante de concentración conocida preparada a partir de un Material de Referencia Certificado (MRC), que se compara con otra medición de volumen donde se requiera cuantificar al mensurando; es necesario que la reacción o reacciones químicas involucradas tengan una eficiencia del 100 % y la estequiometría sea conocida. (2)

En titulación, la ecuación general que describe la medición es:

$$n(X) = n(MRC)$$

Dónde:

$n(X)$ es la cantidad de sustancia a ser medida.

$n(MRC)$ es la cantidad de sustancia conocida contenida en un volumen de disolución titulante (MRC).

Los métodos volumétricos normalizados, toman en cuenta que la estequiometría de la(s) reacción (es) procede(n) principalmente en una sola dirección, su velocidad de equilibrio es rápida, su reacción tiene una eficiencia del 100 % y la constante de equilibrio es suficiente para tener una indicación del punto final.

10.- Clasificación de métodos

10.1.- Método Normalizado

Es aquel método publicado como primera instancia en:

1. Normas Oficiales Mexicanas (NOM)
2. Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM)
3. Normas Mexicanas (NMX). (1)

Como segunda instancia:

- 4. Métodos Oficiales del AOAC
- 5. Standard Methods
- 6. Environmental Protection Agency (EPA)
- Pesticide Analytical Manual (PAM)
- Collaborative International Pesticides Analytical Council (CIPAC)
- United States Pharmacopoeia (USP)
- British Pharmacopoeia (BP)

- American Society for Testing Materials (ASTM)
- International Standard Organization (ISO)
- Codex Alimentarius
- Food and Drug Administration (FDA)
- Food and Agriculture Organization (FAO)
- European Commission (CE)
- United States Department of Agriculture (USDA)

10.2.- Método no Normalizado

Es aquel:

- Desarrollado por el laboratorio (método propio).
- Método obtenido de publicaciones científicas (Journals, tesis, etc).
- Método normalizado modificado, ampliado o usado fuera de su alcance.

11.- Validación

La validación es una herramienta muy importante dentro de la calidad de los análisis fisicoquímicos, ya que con ayuda de esto, se puede confirmar que el método cumple con los requerimientos y tiene un buen desempeño con los resultados que se quieren obtener.

Es el proceso que establece, mediante estudios de laboratorio, si las características de desempeño de un método, satisfacen los requisitos para su aplicación analítica.

11.1.- Validación parcial

Es la confirmación del método, es la evidencia objetiva para demostrar que al aplicar un método normalizado, se cumple con las especificaciones del mismo y se cuenta con la competencia técnica para realizarlo adecuadamente tomando en consideración sus propias instalaciones, equipo y personal. (1)

11.2.- Importancia de una validación

Existen varias formas de llevar a cabo una validación, de acuerdo a sus objetivos y alcances, los cuales dependen del analista, del laboratorio y del uso que se haga del método; además el analista debe conocer los resultados esperados y definir el nivel de confianza. El laboratorio que desarrolla o aplica el método es el responsable del proceso de validación.

La validación puede definirse como: i) El establecimiento de una base de datos experimental que certifica el rendimiento de un método analítico teniendo en cuenta su objetivo de diseño. ii) La confirmación por medio de una evaluación, con la cual se suministra la evidencia necesaria para ratificar que los objetivos de diseño del método bajo especificaciones particulares se cumplen en su totalidad

Dos palabras claves en estas dos definiciones reúnen los dos objetivos primordiales de una validación, establecer un método y confirmar su desempeño por medio de tratamientos estadísticos y apreciaciones cualitativas por parte del laboratorio en general. De ahí radica la importancia de una adecuada validación, ya que establece bajo qué circunstancias debe realizarse un análisis asegurando que los datos obtenidos cumplen en la

totalidad la calidad deseada, brindando seguridad y respaldo. Además, proporciona criterios para el rechazo o re análisis de lecturas anómalas.

La validación de un método, generalmente, está íntimamente relacionada con el desarrollo del método. En efecto, a menudo es difícil saber de forma exacta cuándo termina el desarrollo del método y cuando comienza la validación.

Por otro lado, acompañando el proceso de validación, está la transferencia de métodos. Este proceso se encarga de la introducción de un método validado a otro laboratorio de tal forma que pueda ser usado con la misma capacidad para el cual fue diseñado inicialmente. Generalmente, el proceso de transferencia de métodos está a cargo del laboratorio que usará el método validado. Sin embargo es de vital importancia la participación de ambas partes, tanto el que seleccionó/diseñó/validó el método como los laboratorios que harán un uso rutinario de estos. Una transferencia de métodos depende de una cooperación y comunicación cercana entre éstos laboratorios.

11.3.- Cuándo realizar una validación

La validación se encuentra dentro de un proceso de mejoramiento de la calidad de los laboratorios, y es parte de un ciclo que es renovado con cada modificación que se realiza a los métodos. El proceso de validación debe realizarse cuando:

- Se desarrolla un nuevo método para un problema en particular (primera validación).

- Se establece un método usado en otro laboratorio o con diferentes analistas.

- Cambio o actualización de equipos de análisis.

- Obsolescencia y correspondiente actualización del método.

- Se renueva el principio activo o se realizan correcciones al procedimiento debido a condiciones de logística o de diseño.

- Cuando el control de calidad indica que el método establecido reporta valores que varían con el tiempo.

- Cuando existen alteraciones de fondo en la matriz de análisis.

- Se desea demostrar la equivalencia de dos métodos, comparación entre un método alternativo y uno normalizado.

Estos factores no son excluyentes y por lo tanto pueden efectuarse varios a la vez. Se recomienda, entonces, cuando sea necesaria una re-validación, realizar la mayor cantidad de cambios previstos a futuro, y de esta forma no será necesario ejecutar validaciones de manera seguida; es decir, si por algún motivo se realiza una corrección en el procedimiento y es necesaria la validación, se debe realizar una búsqueda bibliográfica de la técnicas actuales para el método en cuestión y evaluar si en ese momento existen mejores técnicas para dicho análisis y si es apropiada su aplicación.

El proceso de validación está limitado por el alcance que se requiere, es importante definir bien los objetivos iniciales y el alcance que tendrá para de esta forma optimizar los ensayos. Es de notar que en una re-validación no es necesario realizar todo el proceso de validación, en ocasiones solo es necesario realizar el correspondiente análisis de robustez y precisión.

11.4.- Parámetros de desempeño para una validación

INTERVALO DE TRABAJO: Intervalo comprendido entre las concentraciones superior e inferior (incluyendo dichas concentraciones) y para las que se ha demostrado que el analito es cuantificado con un nivel satisfactorio de repetibilidad, recuperación y linealidad. (1)

INTERVALO LINEAL: Es la capacidad de un método analítico para dar resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito dentro de un intervalo dado.

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN: Es la concentración más baja a la cual el analito puede cuantificarse con una precisión y veracidad aceptables bajo las condiciones experimentales establecidas.

LÍMITE DE DETECCIÓN: Es la concentración más baja a la cual puede detectarse el analito pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones experimentales establecidas.

MATRIZ O PLACEBO: Muestra que contiene todos los componentes de un producto a excepción del analito

RECUPERACIÓN O RECOBRO: Cantidad del analito recuperada en la porción de muestra o muestra adicionada cuando esta es conducida a través del método analítico completo, y que permite evaluar la eficiencia de la extracción, proceso de preparación e interferencias que puedan existir al aplicarlo. Se expresa en términos de porcentaje

REPETIBILIDAD: Grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes porciones de una muestra homogénea por un solo analista, usando los mismos instrumentos y método en intervalos cortos de tiempo.

REPRODUCIBILIDAD (PRECISIÓN INTERMEDIA): Grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes porciones de una muestra homogénea por dos analistas o instrumentos diferentes, usando el mismo método en diferentes días.

RESPUESTA ANALÍTICA: Lectura obtenida al aplicar un método analítico, como pueden ser el área o altura del pico en un cromatograma, lectura de absorbancia, cuentas de iones en un Espectro de Masas, lectura en mV, mL gastados en volumetría, diferencia de peso en un gravimétrico, entre otros.

RESULTADO DE ENSAYO: Valor de un mensurando obtenido tras la realización de un método de ensayo específico.

ROBUSTEZ: Es la medida de la capacidad del método analítico de permanecer inalterado por pequeñas, pero deliberadas variaciones (efecto de cambio en las condiciones) en los parámetros del mismo, proporcionando un índice de su confiabilidad durante su uso normal.

SELECTIVIDAD: Es la capacidad de un método analítico para medir solamente lo que se pretende que se mida.

SENSIBILIDAD: Es el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito. Es la pendiente del intervalo de trabajo y cuanto mayor es esta, mayor es la sensibilidad del método.

SESGO: Es la diferencia entre el valor promedio obtenido de los resultados de prueba con respecto a un valor de referencia aceptado o conocido.

Según los criterios para la validación de métodos fisicoquímicos, establecido por la comisión de control analítico y ampliación de control (CCAYAC)

Parámetros de desempeño para la validación de la determinación de dureza y alcalinidad en aguas

Parámetros de desempeño	Tipo de Prueba
	Volumétrica
Intervalo lineal y de trabajo	<i>Si</i>
Límite de detección	<i>No</i>
Límite de cuantificación	<i>Si a</i>
Recuperación	<i>Si</i>
Sesgo	<i>Si</i>
Repetibilidad	<i>Si</i>
Reproducibilidad	<i>Si</i>
Incertidumbre	<i>Si</i>
Sensibilidad	<i>Si b</i>
Selectividad	<i>Si</i>
Robustez	<i>Si c</i>

a: Solo para análisis a nivel de trazas (ppm, ppb, ppt)

b: Solo para el análisis de aniones y cationes por ión selectivo

c: Solo aplica para métodos no normalizados.

Nota: Solo para métodos gravimétricos y volumétricos la selectividad se sustenta con los resultados de linealidad, recuperación, repetibilidad y reproducibilidad, si estos cumplen con los criterios de aceptación establecidos

12.- INCERTIDUMBRE

Las medidas o resultados de medición, son caracterizados por su trazabilidad y por un valor estimado de su incertidumbre. La confiabilidad del resultado de una medición es el factor de mayor importancia para la toma de decisiones de los usuarios de este resultado. (2)

Es la estimación que caracteriza el intervalo de valores, dentro de los cuales se encuentra el valor convencionalmente verdadero de la magnitud medida

12.1.- Fuentes de incertidumbre

En la práctica, en los procesos de análisis de métodos, se pueden encontrar una serie de circunstancias que generan incertidumbre, como es el caso de la pureza de los reactivos, material, condiciones ambientales, calibración de equipos, condiciones de almacenamiento.

12.2.- Etapas para la estimación de incertidumbre

- Expresar el modelo matemático del mensurando
- Identificar fuentes de incertidumbre
- Cuantificar la incertidumbre de cada componente
- Combinar las incertidumbres estándares
- Calcular la incertidumbre expandida y definir expresión de los resultados. (3)

12.3.- Componentes de la incertidumbre

En el cálculo de la incertidumbre de los métodos normalizados, se deben tomar en cuenta cada una de las fuentes que generen incertidumbre hay que manejarlo por separado, para obtener su resultado estándar.

Cada una de estas contribuciones a la incertidumbre, se entiende como un componente de la incertidumbre.

Incertidumbre estándar. Este componente está expresado como una desviación estándar.

Incertidumbre estándar combinada (u_c) Para un resultado de la medición (y), la incertidumbre total o incertidumbre estándar combinada es una estimación de la desviación estándar igual a la raíz cuadrada positiva del total de la varianza obtenida por la combinación de todos los componentes de la incertidumbre.

Incertidumbre expandida (U). Provee un intervalo dentro del cual el valor del analito es dado con un alto nivel de confianza. La incertidumbre expandida se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor k . La elección del factor k es en el nivel de confianza deseado (para un nivel de confianza del 95%, k es igual a 2). (3)

13.-PROCEDIMIENTOS Y DESCRIPCION DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS

13.1 Equipos, reactivos y material a utilizar para la validación de NMX-AA-072-SCFI-2001.

Equipos

EQUIPO	CARACTERISTICAS
Conductímetro	Marca: Pinnacle Series Modelo: M541P Núm. de serie: 07350377 Intervalo de Trabajo:
Balanza analítica	Marca: Ohaus Modelo: EP214C Núm. de serie: L2961128400244P Intervalo de Trabajo: 0 – 210 gr
pH-metro	Marca: Oakton Modelo: 1100 Núm. de serie: 250459 Intervalo de Trabajo:

Materiales

Materiales de uso general

MATERIAL	CARACTERISTICAS
Matraz Erlenmeyer 500 ml	Marca: Pyrex Lote: 26500 Volumen nominal: 500 ml Volumen Real: 498.9926374 ml .
Matraz Erlenmeyer 250 ml	Marca: Kimax Lote: 5340 Volumen nominal: 250 ml Volumen Real: 24.9747322 ml .
Matraz aforado 1000 ml	Marca: Pyrex Lote: 5660 Volumen nominal: 1000 ml Volumen Real: 996.9947081 ml
Matraz aforado 250 ml	Marca: Kimax Lote: 28014 Volumen nominal: 250 ml Volumen Real: 248.9746515 ml
Matraz aforado 100 ml	Marca: Pyrex Lote: 5641 Volumen nominal: 100 ml Volumen Real: 99.9747364 ml
Vaso de precipitado 100 ml	Marca: Kimax Lote: 28014: Volumen nominal: 100 ml Volumen Real: 98.9972364 ml .
Pipeta Graduada 50 ml	Marca: Kimax Lote:37004 Volumen nominal: 50 ml Volumen Real: 49.2826445 ml
Mortero	Marca: Lote:

Embudo	Marca: Lote:
Espátula	Marca: Lote:
SopORTE universal con pinzas para bureta	Marca: Lote:

Material volumétrico

Bureta de 25 ml	Marca: Brand Lote: 7653 Volumen nominal: 25 ml Volumen Real: 24.99824496 ml
Pipeta Volumétrica 50 ml	Marca: Brand Lote: 37004 Volumen nominal: 50 ml Volumen Real: 49.9486192 ml
Pipeta Volumétrica 10 ml	Marca: Kimax Lote: 37000 Volumen nominal: 10ml Volumen Real: 9.954135034 ml

Material certificado

Pipeta Volumétrica 50 ml	<p>Certificada por Corning Mexicana, S.A de C.V (ISO 9001 Certificado No. 208285 F-GCGC-030) y CaCO₃ con certificado por parte de Chelometric Estándar)</p> <p>Capacidad real: 49.9668 ml</p> <p>Incertidumbre expandida: 0.0144 ml</p>
--------------------------	--

Reactivos

NOMBRE REACTIVO	FORMULA MOLECULAR	CARACTERISTICAS
Carbonato de calcio anhídrido (CaCO ₃)	CaCO ₃	<p>Marca: Mallinckrodt</p> <p>Grado: Patrón</p> <p>Pureza: 100%</p> <p>Presentación: 124 gr</p> <p>Lote: J41631</p>
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	<p>Marca: J.T. Baker</p> <p>Grado: Reactivo</p> <p>Pureza: 100%</p> <p>Presentación: 500 gr</p> <p>Lote: G04C04</p>
Cloruro de magnesio hexahidratado	MgCl ₂ •6H ₂ O	<p>Marca: J.T. Baker</p> <p>Grado: Reactivo</p> <p>Pureza: 100%</p> <p>Presentación: 500 gr</p> <p>Lote: K49456</p>
Amoniaco concentrado	NH ₃	<p>Marca: Meyer</p> <p>Grado: Reactivo</p> <p>Pureza: 29%</p> <p>Presentación: 500 ml</p> <p>Lote: L0510248</p>

Indicador negro ericromo T	$C_{20}H_{12}N_3EI_7$ de SNA	Marca: Química Dinámica Grado: Indicador Pureza: Indicador Presentación: 25 gr Lote: 95649
Cloruro de sodio	NaCl	Marca: J.T. Baker Grado: Reactivo Pureza: 99% Presentación: 500 gr Lote: K06C55
Ácido clorhídrico concentrado	HCl	Marca: J.T. Baker Grado: Reactivo Pureza: 37.5% Presentación: 1 Litro Lote: H50C03
Sal de sodio del rojo de metilo	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	Marca: Sigma de México Grado: Indicador Pureza: Indicador Presentación: 25 gr Lote: 63894

Reactivo con certificado

CaCO ₃	certificado por parte de Chelometric Estándar
-------------------	---

Preparación de soluciones

Disolución de carbonato de calcio (1mg/ml)	Pesar aproximadamente y con precisión 1,0 g de carbonato de calcio anhidro (patrón primario o reactivo especial bajo en metales pesados, álcalis y magnesio) en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Colocar un embudo en el cuello del matraz y añadir poco a poco el ácido clorhídrico (1:1) hasta la disolución total del carbonato de calcio. Añadir 200 mL de agua y llevar a ebullición durante unos minutos para eliminar el CO. Enfriar, añadir unas gotas de indicador rojo de metilo y ajustar al color naranja intermedio por adición de amoniacó 3N o ácido clorhídrico (1:1), según se requiera. Transferir a un matraz y aforar a 1L con agua
Disolución de EDTA 0.01 M	Pesar aproximadamente y con precisión 3,723 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético dihidratada y disolver en agua y diluir a 1L.
Disolución amortiguadora (buffer)	Pesar aproximadamente y con precisión 16,9 g de cloruro de amonio y disolver en 143 mL de amoniacó concentrado. Añadir aproximadamente 1,25 g de sal de magnesio de EDTA y diluir hasta 250 mL con agua.
Disolución de ácido clorhídrico 1:1	Tomar 100 mL de ácido clorhídrico y diluya en 100 mL de agua
Indicador rojo de metilo	Pesar aproximadamente y con precisión 0,1 g de la sal de sodio del rojo de metilo y aforar a 100 mL con agua.
Indicador negro de ericromo T	Pesar aproximadamente y con precisión 0,5 g de indicador negro de ericromo T y agregar 100 g de Cloruro de sodio y triturar en el mortero hasta formar un mezcla homogénea.

14.- VALIDACIÓN DE NMX-AA-072-SCFI-2001

Se ocuparan 5 niveles de concentración, cada nivel por triplicado, haciendo un total de 33 muestras adicionadas para la evaluación de los correspondientes parámetros de desempeño, utilizando para su preparación cantidades conocidas de carbonato de calcio (CaCO₃) (patrón primario) y agua destilada para cada una de estas.

Preparación de muestras adicionadas:

Nivel	Mg de CaCO ₃	ml de H ₂ O destilada
1	10	50
2	120	50
3	230	50
4	340	50
5	450	50

En la parte experimental de la validación, el primer día se prepararan los 5 niveles de concentración, las cantidades conocidas de carbonato de calcio se le adicionara primeramente HCl 1:1 (el necesario) para poder disolverlo, después cada una se aforara a 1 litro con agua destilada, este previo tratamiento es necesario ya que el CaCO₃ no se le puede agregar agua destilada directamente, ya que no es soluble en esta.

Las muestras adicionadas preparadas se depositaran en frascos de plásticos no transparentes, se mantendrán a una temperatura no mayor ni menor de 25 a 28°C, apartado de cualquier centro de calor o frio y de iluminación, apartado de reactivos, esto con el fin de conservar en buenas condiciones nuestras soluciones y no alterar en algún momento dado nuestros resultados.

El primer día se ocuparan los 5 niveles preparados, por triplicado cada uno, haciendo un total de 15 muestras adicionadas, cada una de 50 ml, tomando de cada frasco de solución 150 ml, y con las 15 muestras ocuparemos 750 ml, en el segundo día (repetibilidad) solo tomaremos 150 ml de los niveles 1, 3 y 5, haciendo un total de 450 ml, lo mismo se hará para el tercer día (Reproducibilidad).

14.1.- Equipos, reactivos y material a utilizar para la validación de NMX-AA-036-SCFI-2001.

Equipos

EQUIPO	CARACTERISTICAS
Conductímetro	Marca: Pinnacle Series Modelo: M541P Núm. de serie: 07350377 Intervalo de Trabajo:
Balanza analítica	Marca: Ohaus Modelo: EP214C Núm. de serie: L2961128400244P Intervalo de Trabajo: 0 – 210 gr
pH-metro	Marca: Oakton Modelo: 1100 Núm. de serie: 250459 Intervalo de Trabajo:
Estufa	Marca: Riossa Modelo: Núm. de serie: 181932 Núm. de identificación: FQ71 Intervalo de Trabajo: 0 – 200 °C

Material

Materiales de uso general

MATERIAL	CARACTERISTICAS
Matraz Erlenmeyer 250 ml	Marca: Kimax Lote: 5340 Volumen nominal: 250 ml Volumen Real: 24.9747322 ml .
Matraz aforado (1000 ml)	Marca: Pyrex Lote: 5660 Volumen nominal: 1000 ml Volumen Real: 996.9947081 ml .
Vaso de precipitado (100 ml)	Marca: Kimax Lote: 28014: Volumen nominal: 100 ml Volumen Real: 98.9972364 ml
Pipeta graduada (5 ml)	Marca: Brand Lote:6324 Volumen nominal: 5 ml Volumen Real: 4.962442209 ml .
Embudo	Marca: Lote:
Espátula	Marca: Lote:
Soporte universal con pinzas para bureta	Marca: Lote:
Desecador	Marca: Lote: .

Material volumétrico

Bureta de 25 ml	Marca: Brand Lote: 7653 Volumen nominal: 25 ml Volumen Real: 24.99824496 ml
Pipeta Volumétrica (50 ml)	Marca: Brand Lote: 37004 Volumen nominal: 50 ml Volumen Real: 49.9486192 ml Pipeta Volumétrica 50 ml
Pipeta Volumétrica (25 ml)	Marca: Brand Lote: 3456 Volumen nominal: 25 ml Volumen Real: 25.02231404 ml

Material certificado

Pipeta Volumétrica 50 ml	Certificada por Corning Mexicana, S.A de C.V (ISO 9001 Certificado No. 208285 F-GCGC-030) y CaCO ₃ con certificado por parte de Chelometric Estándar) Capacidad real: 49.9668 ml Incertidumbre expandida: 0.0144 ml
--------------------------	--

Reactivos

REACTIVO	FORMULA MOLECULAR	CARACTERISTICAS
Carbonato de Sodio	Na ₂ CO ₃	Marca: J.T. Baker Grado: Reactivo Pureza: 99.5% Presentación: 500 gr Lote: T17145
Ácido sulfúrico concentrado	H ₂ SO ₄	Marca: J.T. Baker Grado: Reactivo Pureza: 96.5% Presentación: 1 Litro Lote: K26C10
Fenolftaleína		Marca: J.T. Baker Grado: Indicador Pureza: Indicador Presentación: 28 gr Lote: 837464
Etanol	C ₂ H ₆ O	Marca: J.T. Baker Grado: Reactivo Pureza: 99.90% Presentación: 1 Litro Lote: J13C56
Naranja de metilo	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Marca: J.T. Baker Grado: Indicador Pureza: Indicador Presentación: 28 gr Lote: 600855

SOLUCIONES

SOLUCIONES	PREPARACION
Disolución de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico (0,1 N).	Diluir 8,3 mL de ácido clorhídrico concentrado ó 2,8 mL de ácido sulfúrico concentrado en 1L con agua libre de CO ₂ .
Disolución de ácido sulfúrico o clorhídrico (0,02 N).	Diluir 200 mL de ácido sulfúrico 0,1 N a 1 L de agua
Disolución indicadora de naranja de metilo.	Pesar aproximadamente y con precisión 0,5 g del colorante naranja de metilo y aforar a 1L con agua. Filtrar la disolución fría para remover cualquier precipitado que se forme. O bien, pesar aproximadamente y con precisión 0,5 g de la sal de sodio y diluir a 1 L con agua, si es necesario filtrar cuando esté fría la disolución.
Disolución indicadora de fenolftaleína	Pesar aproximadamente y con precisión 5,0 g de fenolftaleína y disolver en 500 mL de etanol, añadir 500 mL de agua con agitación constante. Filtrar si hay formación de precipitado

14.2 VALIDACIÓN DE NMX-AA-036-SCFI-2001

Se ocuparan 5 niveles de concentración, cada nivel por triplicado, haciendo un total de 33 muestras adicionadas para acidez y 33 muestras mas para alcalinidad para la evaluación de los correspondientes parámetros de desempeño, utilizando para su preparación cantidades conocidas de carbonato de Sodio (Na₂CO₃) y agua destilada para cada una de estas.

Preparación de muestras adicionadas, para alcalinidad.

Mg de Na ₂ CO ₃	ml de H ₂ O destilada
150	100
200	100
250	100
300	100
350	100

En la parte experimental de la validación, el primer día se prepararan los 5 niveles de concentración, las cantidades conocidas de carbonato de calcio, cada una se aforara a 1 litro con agua destilada, a comparación del CaCO₃ el Na₂CO₃ no es necesario adicionarle HCl 1:1, ya que este se podía disolver rápidamente en agua.

Las muestras adicionadas preparadas se depositaran en frascos de plásticos no transparentes, se mantendrán a una temperatura no mayor ni menor de 25 a 28°C, apartado de cualquier centro de calor o frio y de iluminación, apartado de reactivos, esto con el fin de conservar en buenas condiciones nuestras soluciones y no alterar en algún momento dado nuestros resultados.

El primer día se ocuparan los 5 niveles preparados, por triplicado cada uno, haciendo un total de 15 muestras adicionadas, cada una de 50 ml, tomando de cada frasco de solución 150 ml, y con las 15 muestras ocuparemos 750 ml, en el segundo día (repetibilidad) solo tomaremos 150 ml de los niveles 1, 3 y 5, haciendo un total de 450 ml, lo mismo se hará para el tercer día (Reproducibilidad).

15.- EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE DESEMPEÑO

INTERVALO LINEAL: Para llevar a cabo la validación, en el parámetro de intervalo lineal, se evaluara con 5 niveles de concentración de CaCO_3 , cada nivel será por triplicado. (1)

- Graficar respuesta analítica (y) vs nivel de concentración adicionado (x)
- Confirmar visualmente la existencia de linealidad del intervalo.
- Elaborar gráfico de residuales.
- Confirmar aleatoriedad de los residuales alrededor de la recta.

Para este proyecto de acuerdo a las necesidades de demanda de la empresa "IQUISSA", el análisis de las normas NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994 y NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-201-SSA1-2002" y los

criterios por parte de CCAYAC, se estableció un intervalo de: 10 – 450 mg/L de CaCO₃

INTERVALO DE TRABAJO: Para evaluar este parámetro, podemos tomar los datos obtenidos de los 5 niveles de concentración, cada nivel por triplicado del intervalo lineal.

- Consideramos los niveles que cumplen con los criterios de recuperación y repetibilidad establecidos.
- Graficar la concentración obtenida (y) vs la concentración adicionada (x)
- Calcular la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r).

El análisis estadístico que se realizara de acuerdo a estos dos parámetros (intervalo de lineal y de trabajo),

Coeficiente de correlación:

El coeficiente de correlación lineal mide el grado de intensidad de esta posible relación entre las variables. Este coeficiente se aplica cuando la relación que puede existir entre las variables es lineal (es decir, si representaremos en un gráfico los pares de valores de las dos variables la nube de puntos se aproximaría a una recta).

El coeficiente de correlación lineal se calcula aplicando la siguiente fórmula:

$$r_{XY} = \frac{S_{XY}}{S_X S_Y}$$

Dónde:

S_{XY} =Covarianza de XY

S_X =Desviación estándar de X

S_Y =Desviación estándar de Y.

LIMITE DE CUANTIFICACIÓN: Para evaluar este parámetro, podemos tomar los datos obtenidos del intervalo de trabajo, los 5 niveles de concentración, cada nivel por triplicado.

- Calcular la pendiente (m)
- Desviación estándar de la ordenada al origen (sbo) de la respuesta analítica (y) vs nivel de concentración adicionado (x)

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2}$$

Dónde:

S=Desviación estándar

X_i =Datos aleatorios

X_{media} =media aritmética de los datos aleatorios.

n=Tamaño de la muestra

- Estimar los límites con las siguientes ecuaciones:

$$LC = \frac{10 * sbo}{m}$$

LC=límite de cuantificación

S_0 =Desviación estándar de la ordenada de origen

m= pendiente

RECUPERACIÓN: Para evaluar este parámetro, podemos tomar los datos obtenidos del intervalo de trabajo, los 5 niveles de concentración, cada nivel por triplicado.

- Calcular la concentración recuperada para cada nivel de concentración adicionado.

Reportar la recuperación como intervalo en % y el sesgo como intervalo en las unidades establecidas por el método.

$$\%R = \frac{RA}{NCA} * 100$$

Donde:

RA: respuesta analítica.

%R: % recuperación.

NCA: nivel de concentración adicionado.

SESGO: Para evaluar este parámetro, podemos tomar los datos obtenidos del intervalo de trabajo, los 5 niveles de concentración, cada nivel por triplicado

- Efectuar la resta aritmética de la concentración añadida menos la concentración recuperada.

$$\text{sesgo} = [X_i] - [Y_i]$$

Dónde:

[X_i]=Concentración adicionada

[Y_i]=Concentración recuperada

REPETIBILIDAD: Para evaluar este parámetro, se tendrán que tomar los resultados de los niveles (inferior, medio y superior) de los datos obtenidos en el intervalo de trabajo para los registros del primer día, el mismo analista evaluara en un segundo día, otros tres niveles (inferior, medio y superior) cada nivel por triplicado.

- Calcular el % de recuperación de los 6 resultados para cada nivel
- Calcular la media (x), desviación estándar (sr) y el coeficiente de variación (CVr) de los % de recuperación obtenidos para cada nivel adicionado.

Reportar la desviación estándar (sr) o coeficiente de variación (CVr) máximos obtenidos.

$$C. V_r = \frac{S_x}{x_{media}}$$

Dónde:

C.V_r=Coeficiente de variación de la repetibilidad

S_{x_i}=Desviación estándar de los porcentajes de recuperación

X_(media)=media aritmética de los porcentajes de recuperación por nivel

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2}$$

Dónde:

S=Desviación estándar

X_i=Datos aleatorios

X_{media}=media aritmética de los datos aleatorios.

n=Tamaño de la muestra

REPRODUCIBILIDAD: Para evaluar este parámetro, las muestras se evaluarán por un segundo analista (si es que se cuenta con otro) un tercer día, los resultados de los primeros dos días evaluados por el primer analista tendrán un promedio y estos serán comparados con los resultados del tercer día, tres niveles (inferior, medio y superior).

- Calcular el % de recuperación de los 6 resultados para cada nivel
- Combinar estos resultados con los datos obtenidos en la estimación de la repetibilidad y calcular la media (\bar{x}), desviación estándar (sR) y el coeficiente de variación (CVR) de los % de recobro para cada nivel.

Reportar la desviación estándar (sR) o coeficiente de variación (CVR) máximos obtenidos

$$C. V_r = \frac{S_x}{X_{media}}$$

Dónde:

C.V_r=Coeficiente de variación de la repetibilidad

S_x=Desviación estándar de los porcentajes de recuperación

X_(media)=media aritmética de los porcentajes de recuperación por nivel

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2}$$

Dónde:

S=Desviación estándar

X_i=Datos aleatorios

X_{media}=media aritmética de los datos aleatorios.

n=Tamaño de la muestra

$$\text{sesgo} = [X_i] - [Y_i]$$

Dónde:

[X_{ij}]=Concentración adicionada

[Y_{ij}]=Concentración recuperada

$$\%R = \frac{RA}{NCA} * 100$$

Dónde:

RA: respuesta analítica.

%R: % recuperación.

NCA: nivel de concentración adicionado.

SELECTIVIDAD

Solo para métodos volumétricos la selectividad se sustenta con los resultados de linealidad, recuperación, repetibilidad y reproducibilidad, si estos cumplen con los criterios de aceptación establecidos

INCERTIDUMBRE

- Utilizar la información obtenida en el proceso de validación.
- Especificar el mensurando.
- Identificar las fuentes de incertidumbre
- Cuantificar los componentes de la incertidumbre (u)
- Calcular la incertidumbre estándar combinada (u_c)
- Calcular la incertidumbre expandida (U_{exp})

16.- RESULTADOS

16.1 Resultados validación (parámetros de desempeño) dureza total

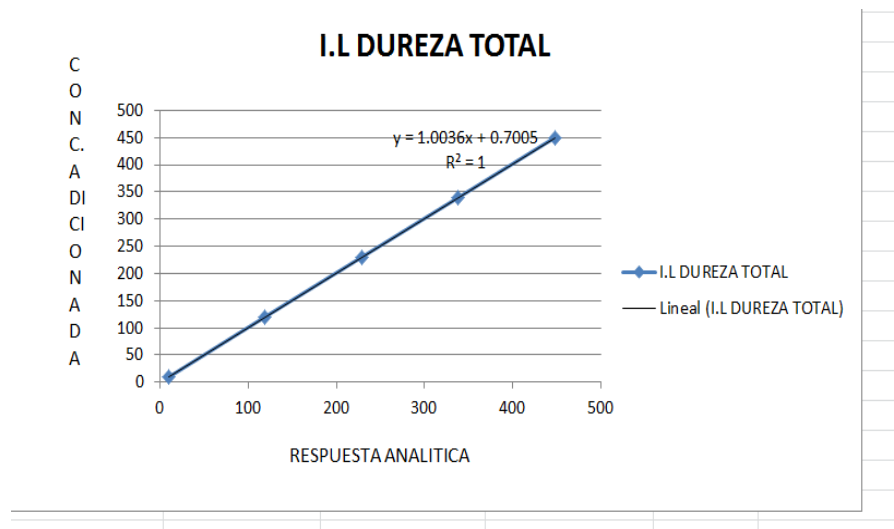
Intervalo lineal y de trabajo

Para evaluar estos dos parámetros de desempeño se utilizaron 5 niveles de concentración (10, 120, 230, 340. 450) mg/L, cada nivel realizado por triplicado.

(Primer día)

NIVEL	REPETICIÓN	CONC. ADIC.(mg/L)	RESP. ANALITICA
	a		9
1	b	10	11
	c		9
	a		117
2	b	120	119
	c		119
	a		227
3	b	230	229
	c		229
	a		339
4	b	340	339
	c		337
	a		447
5	b	450	449
	c		447

A continuación se comprueba la linealidad de los resultados en la siguiente gráfica.



De acuerdo al ajuste de la recta por el método de mínimos cuadrados:

$$Y = 0.99636364x - 0.6969697$$

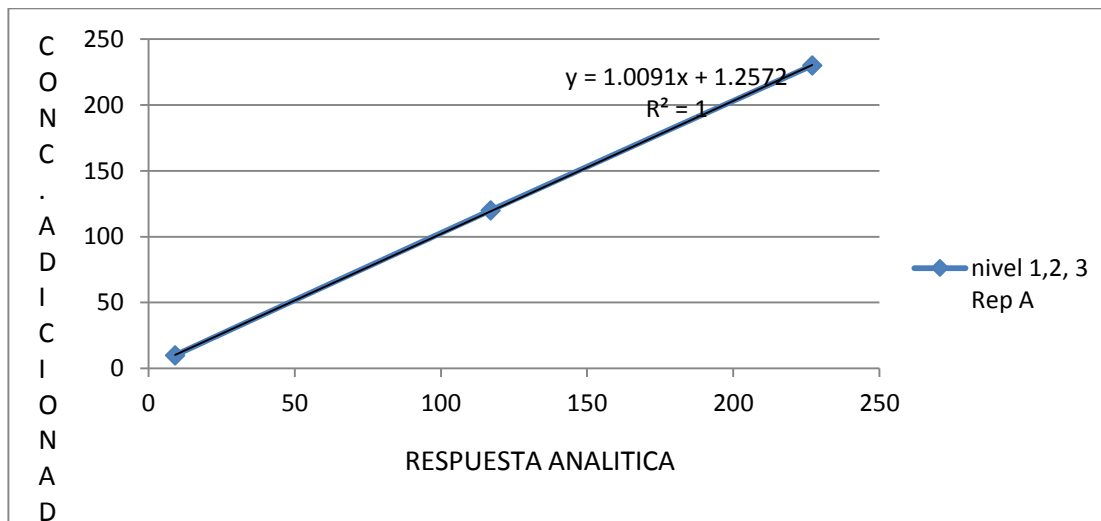
$R^2 = 1$ % Recuperación

NIVEL	REPETICIÓN	CONC. ADIC.(mg/L)	PROM (R.A)	% RECUP.
	a			
1	b	10	9.66666667	96.66666667
	c			
	a			
2	b	120	118.333333	98.61111111
	c			
	a			
3	b	230	228.333333	99.27536232
	c			
	a			
4	b	340	338.333333	99.50980392
	c			
	a			
5	b	450	447.666667	99.48148148
	c			

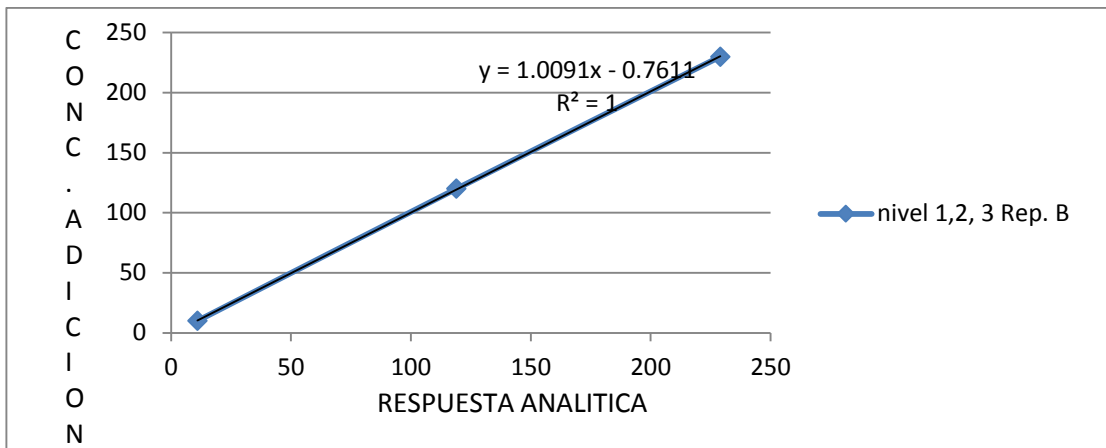
Sesgo

NIVEL	REPETICIÓN	CONC. ADIC.(mg/L)	SESGO
1	a	10	0.333333333
	b		
	c		
2	a	120	1.666666667
	b		
	c		
3	a	230	1.666666667
	b		
	c		
4	a	340	1.666666667
	b		
	c		
5	a	450	2.333333333
	b		
	c		

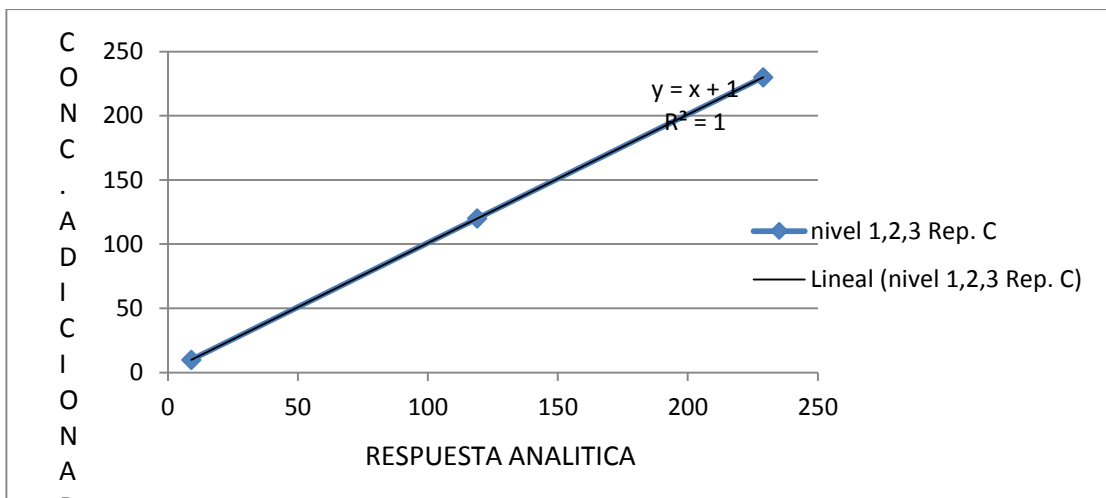
Límite de cuantificación



m 1=	1.0091
ordenada 1=	1.2572



m 2=	1
ordenada 2=	1



m 3=	1
ordenada 3=	1

m promedio=	1.003033333
S=	0.148494489

LC=	1.480454181
-----	-------------

Repetibilidad

2° Dia		
RESP. ANALITICA	PROM (R.A)	% RECUPERACIÓN
11	10.33333333	110
9		90
11		110
227	226.3333333	98.69565217
227		98.4057971
225		98.4057971
449	447.6666667	99.77777778
447		99.33333333
447		99.33333333
	MEDIA=	100.4390768
	Sr=	6.184531763
	CVr=	6.157495631

Reproducibilidad

3° Día		
RESP. ANALITICA	PROM (R.A)	% RECUPERACIÓN
11	9.666666667	110
9		90
9		90
227	226.3333333	98.69565217
225		97.82608696
227		98.69565217
447	447.6666667	99.33333333
447		99.33333333
449		99.77777778
	MEDIA=	98.18464842
	SR=	5.571826986
	CVr=	5.674845382

16.2.-PROMEDIOS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

1° Día					
NIVEL	% RECUPERACIÓN	MEDIA	Sr	CVr	Sesgo
1	90	96.66666667	11.54700538	11.945178	1
	110				-1
	90				1
2	97.5	98.61111111	0.962250449	0.97580327	3
	99.16666667				1
	99.16666667				1
3	98.69565217	99.27536232	0.502043712	0.50570826	3
	99.56521739				1
	99.56521739				1
4	99.70588235	99.50980392	0.339617805	0.3412908	1
	99.70588235				1
	99.11764706				3
5	99.33333333	99.38271605	0.085533373	0.08606464	3
	99.48148148				1
	99.33333333				3

2° Día					
% RECUPERACIÓN	MEDIA	Sr	CVr	Sesgo	
110	103.3333333	11.54700538	11.17452134	-1	
90				1	
110				-1	
98.69565217	98.50241546	0.167347904	0.169892183	3	
98.4057971				3	
98.4057971				5	
99.77777778	99.48148148	0.25660012	0.257937574	1	
99.33333333				3	
99.33333333				3	

3° Día				
% RECUPERACIÓN	MEDIA	SR	CVr	Sesgo
110	96.66666667	11.5470054	11.945178	-1
90				1
90				1
98.69565217	98.4057971	0.50204371	0.51017697	3
97.82608696				5
98.69565217				3
99.33333333	99.48148148	0.25660012	0.25793757	3
99.33333333				3
99.77777778				1

**16.3.- FORMATO DE PRESENTACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS
EN EL PROCESO DE VALIDACIÓN DE LA NORMA NMX-AA-072-SCFI-
2001 POR ANALITO Y PARÁMETRO DETERMINADO**

Datos de la validación: Dureza Total NMX-AA-072-SCFI-2001			
Área Laboratorio de Físicoquímica "IQUISSA" asesores químicos			
Nombre y firma de los analistas quienes realizan la validación			
1.- E.I.Q. Marco Antonio Pérez Pechá			
2.-			
Nombre y firma de quien califica:			
I.B Humberto Torres Jimenez			
Fecha y hora de inicio	22/11/12		
Fecha y hora de terminación	24/11/12		
Analito determinado:	CaCO ₃	Unidades	mg/L
Matriz utilizada	Sol. preparada a dif. conc. dentro del lab.		

16.4.- PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EVALUACIÓN DE LA CONFORMIDAD DE LOS PARÁMETROS DE LA VALIDACIÓN APLICADOS PARA LA NORMA NMX-AA-072-SCFI-2001

Parámetros	Resultados Obtenidos	Criterios de Aceptación	Cumple	No cumple			
Intervalo lineal	Linealidad en la grafica Datos aleatorios en grafico de residuales	Comportamiento lineal en la gráfica de concentración vs respuesta analítica. Datos aleatorios en el gráfico de residuales	<input checked="" type="checkbox"/>				
Intervalo de trabajo	Coefficiente de Correlación = 1	Coefficiente de correlación ≥ 0.98	<input checked="" type="checkbox"/>				
Límite de cuantificación	LC = 1.480454181	LC= Nivel inferior estimado en el intervalo de trabajo	<input checked="" type="checkbox"/>				
Recuperación y sesgo (resultados expresados en % de recuperación)	Niveles (% recuperación)				Concentración analito Criterio de aceptación 0.1 a 100 mg/kg ó mg/L 70-110% 100 a 1000 mg/kg ó mg/L 85-110%	<input checked="" type="checkbox"/>	
	1	2	3	4			
	96.66	98.61	99.27	99.50	99.48		
Repetibilidad (resultados expresados en % del CV de la repetibilidad)	Niveles % CV R				Concentración del analito repetibilidad 0.1 a 100 mg/kg ó mg/L CVr $\leq 15\%$ 100 a 1000 mg/kg ó mg/L CVr $\leq 10\%$	<input checked="" type="checkbox"/>	
	1	3	5				
	11.17	0.16	0.25				
Reproducibilidad (resultados expresados en % del CV de la reproducibilidad)	Niveles % CV R				Concentración del analito Reproducibilidad 0.1 a 100 mg/kg ó mg/L CVR $\leq 23\%$ 100 a 1000 mg/kg ó mg/L CVR $\leq 16\%$	<input checked="" type="checkbox"/>	
	1	3	5				
	11.95	0.51	0.25				

CONCENTRACIONES OBTENIDAS EN EL PROCESO DE VALIDACIÓN DIA 1

Nivel	Repeticiones	Concentración adicionada mg/L	Respuesta Analítica mg/L	Promedio R.A
1	1a	10	9	
	2a	10	11	9.66666667
	3a	10	9	
2	1b	120	117	
	2b	120	119	118.333333
	3b	120	119	
3	1c	230	227	
	2c	230	229	228.333333
	3c	230	229	
4	1d	340	339	
	2d	340	339	338.333333
	3d	340	337	
5	1e	450	447	
	2e	450	449	447.6666667
	3e	450	447	

CONCENTRACIONES OBTENIDAS EN EL PROCESO DE VALIDACIÓN DIA 2
(repetibilidad)

Nivel	Repeticiones	Concentración adicionada mg/L	Respuesta Analítica mg/L	Promedio R.A
1	1a	10	11	
	2a	10	9	10.3333333
	3a	10	11	
3	1c	230	227	
	2c	230	227	226.3333333
	3c	230	225	
5	1e	450	449	
	2e	450	447	447.6666667
	3e	450	447	

CONCENTRACIONES OBTENIDAS EN EL PROCESO DE VALIDACIÓN

DIA 3 (Reproducibilidad)

Nivel	Repeticiones	Concentración adicionada mg/L	Respuesta Analítica mg/L	Promedio R.A
1	1a	10	11	
	2a	10	9	9.66666667
	3a	10	9	
3	1c	230	227	
	2c	230	225	226.33333333
	3c	230	227	
5	1e	450	447	
	2e	450	447	447.66666667
	3e	450	449	

17.- RESULTADOS INCERTIDUMBRE

17.1 Siguiendo la metodología de CENAM

El valor de la medición de dureza total y su incertidumbre asociada es el siguiente:

$$\mu_{DT} = (9.666666667 \pm 0.842747083) \text{ mg/L}$$

Considerando un nivel de confianza del 95% y un factor de cobertura de 2 se tiene:

$$\mu_{DT} = (9.666666667 \pm 1.685494166) \text{ mg/L}$$

17.2 Tabla de los Componentes de Incertidumbre, con un nivel de confianza del 95 %, k = 2.

Mag. de entrada Xi	Valor estimado xi	unidades	Fuente de inf.	Incert. Orig.
Conc. EDTA C1	0.001478514	mol/L		
Vol. EDTA p/titular muestra	0.533333333	ml		
Tol. Vol. Bureta	25	ml	Especificaciones	0.075
Rep. Vol. Bureta	25	ml	Med. Repetidas	0.003828491
Vol. Por la Dif. Temp. Bureta	25	ml	Constante	0.020609958
Vol. EDTA p/titular Blanco	0.05	ml		
Tol. Vol. Bureta	25	ml	Especificaciones	0.075
Rep. Vol. Bureta	25	ml	Med. Repetidas	0.003828491
Vol. Por la Dif. Temp. Bureta	25	ml	Constante	0.048108499
Vol. Muestra Medida V	50	ml		
Tol. Vol. Pipeta	50	ml	Especificaciones	0.05
Rep. Vol. Pipeta	50	ml	Med. Repetidas	0.032217498
Vol. Dif. Temp. Pipeta	50	ml	Constante	0.041180448

Mag. de entrada Xi	Tipo de distr.	ui	Coef. Sensib.	ciui
Conc. EDTA C1		2.90212E-05	9.666666667	0.00028054
Vol. EDTA p/titular muestra		0.666666667	-1	0.666666667
Tol. Vol. Bureta	B. Rectangular	0.04330127		
Rep. Vol. Bureta	A. Normal	0.003828491		
Vol. Por la Dif. Temp. Bureta	B. Normal	0.020609958		
Vol. EDTA p/titular Blanco		0.048108499	10.666666667	0.51315733
Tol. Vol. Bureta	B. Rectangular	0.04330127		
Rep. Vol. Bureta	A. Normal	0.003828491		
Vol. Por la Dif. Temp. Bureta	B. Normal	0.020609958		
Vol. Muestra Medida V		0.059725453	0.193333333	0.01154692
Tol. Vol. Pipeta	B. Rectangular	0.028867513		
Rep. Vol. Pipeta	A. Normal	0.032217498		
Vol. Dif. Temp. Pipeta	B. Normal	0.041180448		

Identificación	Valores	Unidades
Valor medido	9.666666667	mg/L
μ DT	0.842747083	mg/L
k	2	-
μ DT	1.685494166	mg/L

Mag.Entrada Xi	Valor Est.Xi	Unidades	Fuente de Inf.	Incertidumbre
Conc. CaCO ₃ en Titulac.muestra	10	mg/L		0.515536809
Rep. Titulac Muestra, R	9.666666667	mg/L	Mediciones Rep.	0.666666667
Conc. De Masa CaCO ₃	9.666666667	mg/L		0.842747083

17.3.- Incertidumbre siguiendo la metodología de CCAYAC

El valor de la medición de dureza total y su incertidumbre asociada es el siguiente:

$$\mu\text{DT} = \pm 0.007576821$$

Considerando un nivel de confianza del 95% y un factor de cobertura de 2 se tiene:

$$\mu\text{DT} = \pm 0.015153643$$

Incertidumbre para cada nivel

NIVEL	CONC. (mg/L)	μ expandida
1	10	0.15153643
2	120	1.8184371
3	230	3.48533778
4	340	5.15223846
5	450	6.81913914

17.4.- Resultados validación (parámetros de desempeño) alcalinidad

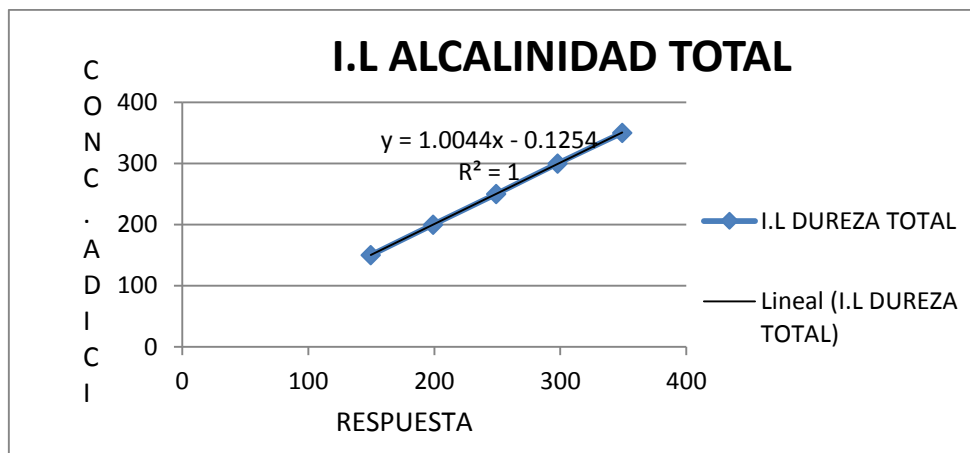
Intervalo lineal y de trabajo

Para evaluar estos dos parámetros de desempeño se utilizaron 5 niveles de concentración (150, 200, 250, 300. 350) mg/L, cada nivel realizado por triplicado.

(Primer día)

NIVEL	REPETICIÓN	CONC. ADIC.(mg/L)	RESP. ANALITICA
1	a	150	149.334044
	b	150	150.3499218
	c	150	149.334044
2	a	200	200.1279365
	b	200	198.0961808
	c	200	199.1120586
3	a	250	249.9059511
	b	250	248.8900733
	c	250	248.8900733
4	a	300	298.6680879
	b	300	297.6522101
	c	300	297.6522101
5	a	350	349.4619804
	b	350	348.4461026
	c	350	349.4619804

A continuación se comprueba la linealidad de los resultados en la siguiente gráfica:



De acuerdo al ajuste de la recta por el método de mínimos cuadrados:

$$Y = 0.99556029x - 0.13545038$$

$$R^2 = 1$$

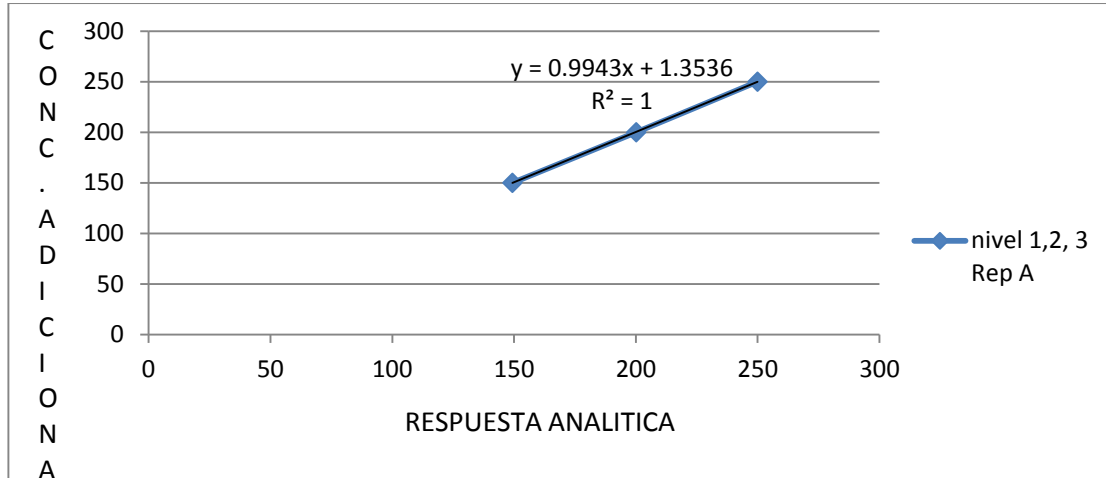
% Recuperación

NIVEL	REPETICIÓN	CONC. ADIC.(mg/L)	RESP. ANALITICA	PROM (R.A)	% RECUP.
1	a	150	149.334044	149.6726699	99.78177993
	b	150	150.3499218		
	c	150	149.334044		
2	a	200	200.1279365	199.1120586	99.5560293
	b	200	198.0961808		
	c	200	199.1120586		
3	a	250	249.9059511	249.2286992	99.69147968
	b	250	248.8900733		
	c	250	248.8900733		
4	a	300	298.6680879	297.990836	99.33027867
	b	300	297.6522101		
	c	300	297.6522101		
5	a	350	349.4619804	349.1233545	99.74952984
	b	350	348.4461026		
	c	350	349.4619804		

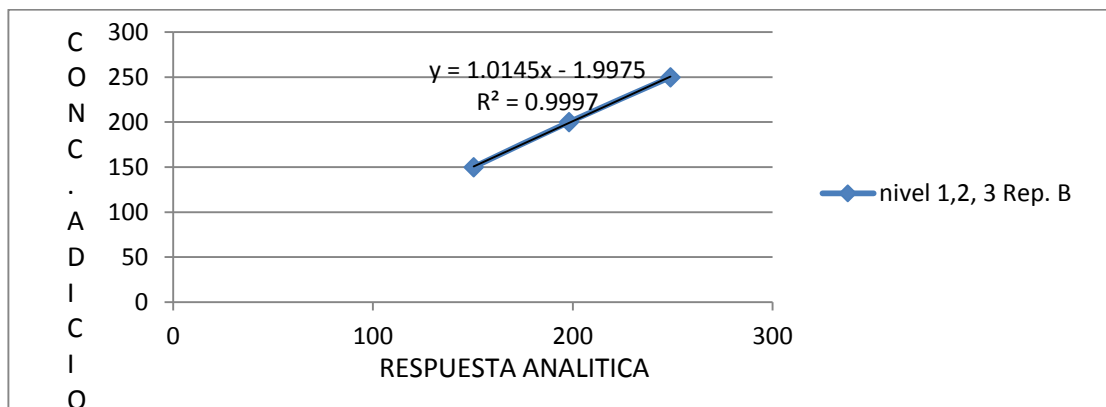
Sesgo

NIVEL	REPETICIÓN	CONC. ADIC.(mg/L)	RESP. ANALITICA	PROM (R.A)	SESGO
1	a	150	149.334044	149.6726699	0.3273301
	b	150	150.3499218		
	c	150	149.334044		
2	a	200	200.1279365	199.1120586	0.8879414
	b	200	198.0961808		
	c	200	199.1120586		
3	a	250	249.9059511	249.2286992	0.7713008
	b	250	248.8900733		
	c	250	248.8900733		
4	a	300	298.6680879	297.990836	2.009164
	b	300	297.6522101		
	c	300	297.6522101		
5	a	350	349.4619804	349.1233545	0.87664555
	b	350	348.4461026		
	c	350	349.4619804		

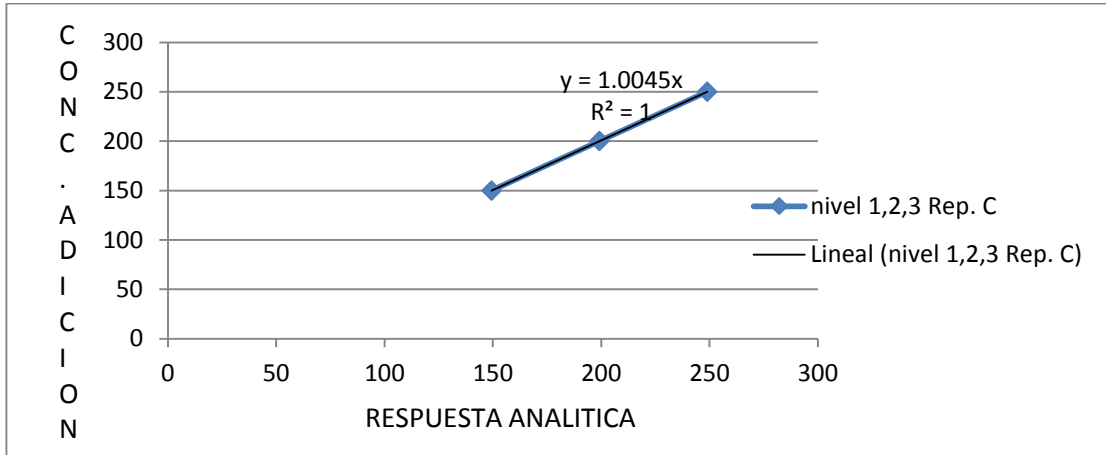
Límite de cuantificación



m 1=	0.9943
ordenada 1=	1.3536



m 2=	1.0145
ordenada 2=	-1.9975



m 3=	1.0045
ordenada 3=	0

m promedio=	1.004433333
S=	1.685828699

LC=	16.78387846
-----	-------------

Repetibilidad

2° Dia		
RESP. ANALITICA	PROM (R.A)	% RECUPERACIÓN
148.3181661	148.6567921	98.8787774
148.3181661		98.8787774
149.334044		99.5560293
250.921829	249.9059511	100.3687316
248.8900733		99.5560293
249.9059511		99.96238044
350.4778583	346.4143469	100.1365309
349.4619804		100.2915452
339.3032019		97.09302326
	MEDIA=	99.41353609
	Sr=	1.0310536
	CVr=	1.037136029

Reproducibilidad

3° Dia		
RESP. ANALITICA	PROM (R.A)	% RECUPERACIÓN
149.334044	148.995418	99.5560293
149.334044		99.5560293
148.3181661		98.8787774
250.921829	249.5673252	100.3687316
248.8900733		99.5560293
248.8900733		99.5560293
349.4619804	349.8006064	99.84628011
349.4619804		99.84628011
350.4778583		100.1365309
	MEDIA=	99.7000797
	Sr=	0.423950715
	CVr=	0.425226055

**17.5.- FORMATO DE PRESENTACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS
EN EL PROCESO DE VALIDACIÓN DE LA NORMA NMX-AA-072-SCFI-
2001 POR ANALITO Y PARÁMETRO DETERMINADO**

Datos de la validación: Dureza Total NMX-AA-036-SCFI-2001			
Área		Laboratorio de Físicoquímica "IQUISSA" asesore químicos	
Nombre y firma de los analistas quienes realizan la validación			
1.- E.I.Q. Marco Antonio Pérez Pechá			
2.-			
Nombre y firma de quien califica:			
I.B Humberto Torres Jimenez			
Fecha y hora de inicio	26/11/12		
Fecha y hora de terminacion	28/11/12		
Analito determinado:	Na ₂ CO ₃	Unidades	mg/L
Matriz utilizada	Sol. preparada a dif. conc. dentro del lab.		

17.6.- PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA EVALUACIÓN DE LA CONFORMIDAD DE LOS PARÁMETROS DE LA VALIDACIÓN APLICADOS PARA LA NORMA NMX-AA-036-SCFI-2001

Parámetros	Resultados Obtenidos	Criterios de Aceptación	Cumple	No cumple			
Intervalo lineal	Linealidad en la grafica Datos aleatorios en grafico de residuales	Comportamiento lineal en la gráfica de concentración vs respuesta analítica. Datos aleatorios en el gráfico de residuales	<input checked="" type="checkbox"/>				
Intervalo de trabajo	Coefficiente de Correlación = 1	Coefficiente de correlación ≥ 0.98	<input checked="" type="checkbox"/>				
Límite de cuantificación	LC = 16.78387846	LC= Nivel inferior estimado en el intervalo de trabajo	<input checked="" type="checkbox"/>				
Recuperación y sesgo (resultados expresados en % de recuperación)	Niveles (% recuperación)				Concentración analito Criterio de aceptación 0.1 a 100 mg/kg ó mg/L 70-110% 100 a 1000 mg/kg ó mg/L 85-110%	<input checked="" type="checkbox"/>	
	1	2	3	4			
	99.78	99.55	99.69	99.33	99.74		
Repetibilidad (resultados expresados en % del CV de la repetibilidad)	Niveles % CV R				Concentración del analito repetibilidad 0.1 a 100 mg/kg ó mg/L CVr $\leq 15\%$ 100 a 1000 mg/kg ó mg/L CVr $\leq 10\%$	<input checked="" type="checkbox"/>	
	1	3	5				
	0.39	0.40	1.80				
Reproducibilidad (resultados expresados en % del CV de la reproducibilidad)	Niveles % CV R				Concentración del analito Reproducibilidad 0.2 a 100 mg/kg ó mg/L CVR $\leq 23\%$ 100 a 1000 mg/kg ó mg/L CVR $\leq 16\%$	<input checked="" type="checkbox"/>	
	1	3	5				
	0.39	0.47	0.16				

CONCENTRACIONES OBTENIDAS EN EL PROCESO DE VALIDACIÓN
DIA 1

Nivel	Repeticiones	Concentración adicionada mg/L	Respuesta Analítica mg/L	Promedio R.A
1	1a	150	149.334044	
	2a	150	150.3499218	149.6726699
	3a	150	149.334044	
2	1b	200	200.1279365	
	2b	200	198.0961808	199.1120586
	3b	200	199.1120586	
3	1c	250	249.9059511	
	2c	250	248.8900733	249.2286992
	3c	250	248.8900733	
4	1d	300	298.6680879	
	2d	300	297.6522101	297.990836
	3d	300	297.6522101	
5	1e	350	349.4619804	
	2e	350	348.44610206	349.123345
	3e	350	349.4619804	

CONCENTRACIONES OBTENIDAS EN EL PROCESO DE VALIDACIÓN
DIA 2 (repetibilidad)

Nivel	Repeticiones	Concentración adicionada mg/L	Respuesta Analítica mg/L	Promedio R.A
1	1a	150	148.3181661	
	2a	150	148.3181661	148.6567921
	3a	150	149.334044	
3	1c	250	250.921829	
	2c	250	248.8900733	249.9059511
	3c	250	249.9059511	
5	1e	350	350.4778583	
	2e	350	349.4619804	346.4143469
	3e	350	339.3032019	

CONCENTRACIONES OBTENIDAS EN EL PROCESO DE VALIDACIÓN DIA 3
(Reproducibilidad)

Nivel	Repeticiones	Concentración adicionada mg/L	Respuesta Analítica mg/L	Promedio R.A
1	1a	150	149.334044	
	2a	150	149.334044	148.995418
	3a	150	148.3181661	
3	1c	250	250.921829	
	2c	250	248.8900733	249.5673252
	3c	250	248.8900733	
5	1e	350	349.4619804	
	2e	350	349.4619804	349.8006064
	3e	350	350.4778583	

17.7.- RESULTADOS DE INCERTIDUMBRE

17.7.1 Siguiendo la metodología de CENAM

El valor de la medición de dureza total y su incertidumbre asociada es el siguiente:

$$\mu_A = (149.6726699 \pm 0.656584343) \text{ mg/L}$$

Considerando un nivel de confianza del 95% y un factor de cobertura de 2 se tiene:

$$\mu_A = (149.6726699 \pm 1.313168687) \text{ mg/L}$$

17.7.2.-Tabla de los Componentes de Incertidumbre, con un nivel de confianza del 95 %,

k = 2.

Mag. de entrada Xi	Valor estimado xi	unidades	Fuente de inf.	Incert. Orig.
Conc. EDTA C1	0.002076458	mol/L		
Vol. EDTA p/titular muestra	14.73333333	ml		
Tol. Vol. Bureta	0.04330127	ml	Especificaciones	0.075
Rep. Vol. Bureta	0.003828491	ml	Med. Repetidas	0.003828491
Vol. Por la Dif. Temp. Bureta	0.020609958	ml	Constante	0.020609958
Vol.EDTA p/titular Blanco	0.05	ml		
Tol. Vol. Bureta	0.04330127	ml	Especificaciones	0.075
Rep. Vol. Bureta	0.003828491	ml	Med. Repetidas	0.003828491
Vol. Por la Dif. Temp. Bureta	0.020609958	ml	Constante	0.020609958
Vol.Muestra Medida V	100	ml		
Tol. Vol. Pipeta	0.028867513	ml	Especificaciones	0.05
Rep. Vol. Pipeta	0.032217498	ml	Med. Repetidas	0.032217498
Vol. Dif. Temp. Pipeta	0.041180448	ml	Constante	0.041180448

Mag. de entrada Xi	Tipo de distr.	ui	Coef. Sensib.	ciui
Conc. EDTA C1		7.83278E-05	7366.666667	0.57701446
Vol. EDTA p/titular muestra		0.33862595	10.1587785	3.44002602
Tol. Vol. Bureta	B. Rectangular	0.04330127		
Rep. Vol. Bureta	A. Normal	0.003828491		
Vol. Por la Dif. Temp. Bureta	B. Normal	0.020609958		
Vol. EDTA p/titular Blanco		0.05		
Tol. Vol. Bureta	B. Rectangular	0.04330127		
Rep. Vol. Bureta	A. Normal	0.003828491		
Vol. Por la Dif. Temp. Bureta	B. Normal	0.020609958		
Vol. Muestra Medida V		0.18569466	1.496726699	0.27793415
Tol. Vol. Pipeta	B. Rectangular	0.028867513		
Rep. Vol. Pipeta	A. Normal	0.003828491		
Vol. Dif. Temp. Pipeta	B. Normal	0.020609958		

Identificación	Valores	Unidades
Valor medido	149.6726699	mg/L
μ DT	0.656584343	mg/L
k	2	-
μ DT	1.313168687	mg/L

Mag.Entrada Xi	Valor Est.Xi	Unidades	Fuente de Inf.	Incertidumbre
Conc. Na ₂ CO ₃ en Titulac.muestra	150	mg/L		0.562525969
Rep. Titulac Muestra, R	149.6726699	mg/L	Mediciones Rep.	0.33862595
Conc. De Masa Na ₂ CO ₃	149.6726699	mg/L		0.656584343

17.7.3.-Siguiendo la metodología de CCAYAC

El valor de la medición de alcalinidad y su incertidumbre asociada es el siguiente:

$$\mu\text{DT} = \pm 0.081865278$$

Considerando un nivel de confianza del 95% y un factor de cobertura de 2 se tiene:

$$\mu\text{DT} = \pm 0.163730555$$

Incertidumbre para cada nivel

NIVEL	CONC. (mg/L)	μ expandida
1	150	24.5595833
2	200	32.7461111
3	250	40.9326389
4	300	49.1191666
5	350	57.3056944

18.- CONCLUSIÓN

La validación es una herramienta muy útil, en cuanto a calidad de los métodos se refiere, y mejoramiento del mismo además, ya que gracias a esta herramienta evaluamos el desempeño que pueden tener.

Una validación nos arroja información, resultados que nos dan conocer que parte de nuestro proceso del método está fallando, muchas veces encontramos algunos detalles en la pureza de los reactivos, en el material, en los equipos, detalles que nos pueden alejar mucho o poco del verdadero resultado.

La estimación de la incertidumbre es conjuntamente con la validación una herramienta también para el control de calidad, la incertidumbre nos da a conocer ese intervalo de que tan alejados nos encontramos del valor real.

Un resultado muy cercano al verdadero en nuestros análisis, siempre brindara una confianza en la toma de decisiones correspondientes que se puedan realizar por parte de nuestros clientes, nos dará además ese prestigio y esa preferencia por parte de las personas que soliciten y busquen servicios de análisis fisicoquímicos.

Como en los objetivos planteados en este trabajo, se logró realizar la validación y el cálculo de incertidumbre de los métodos para determinar dureza y alcalinidad en aguas, según las normas NMX-AA-072-SCFI-2001, NMX-AA-036-SCFI-2001.

En el caso de la cuantificación de la dureza total, gracias a la utilización del reactivo patrón (CaCO_3) con certificado, a la utilización en su mayoría del material apropiado y además de contar con pipeta volumétrica de 50 ml obtuvimos excelentes resultados, ya que el porcentaje de recuperación fue en promedio del 98 al 99%, aunque en el caso de alcalinidad no se contó con reactivo patrón, los resultados también fueron favorables.

Pudimos comprobar además que las metodologías que maneja CCAYAC y CENAM para la estimación de incertidumbre, existe variación, ya que comparando los resultados, la estimación que resulta con la guía de CENAM siempre será mayor que la de CCAYAC ya que CENAM, toma en cuenta cosas con mas detalle.

Podemos concluir además que este proyecto servirá como una base para futuros arreglos y modificaciones que debe de tener el laboratorio de la empresa "IQUISSA", para que se pueda lograr la certificación, poniendo en práctica la calidad de los análisis fisicoquímicos, logrando una mejor confianza por parte de nuestros clientes, y reduciendo además en el aumento de los costos de los análisis.

20.- FUENTES DE INFORMACION

- (1) CRITERIOS PARA LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS FISICOQUÍMICOS
(COMISIÓN DE CONTROL ANALÍTICO Y AMPLIACIÓN DE COBERTURA)
CCAYAC-P-058
- (2) GUÍA TÉCNICA SOBRE TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE EN LAS
MEDICIONES ANALÍTICAS QUE EMPLEA LA TÉCNICA DE TITULACIÓN
VOLUMÉTRICA
MEXICO ABRIL 2008
- (3) DIAPOSITIVAS "ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE
MÉTODOS FISICOQUÍMICOS"
COFEPRIS
ABRIL 2011

- (4) CALIDAD DEL AGUA
ROMERO ROJAS JAIRO ALBERTO
2DA EDICIÓN
ALFAOMEGA
- (5) GUIA PARA LA CALIDAD DEL AGUA
VOLUMEN 1
ORGANIZACIÓN PANAMERICANA PARA LA SALUD
- (6) NMX-AA-072-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA- 072-1981)
- (7) NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, "SALUD AMBIENTAL, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO-LIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACION".
- (8) NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-201-SSA1-2002, 2PRODUCTOS Y SERVICIOS, AGUA Y HIELO PARA CONSUMO HUMANO, ENVASADOS Y A GRANEL, ESPECIFICACIONES SANITARIAS”

- (9) NMX-AA-036-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA
- (10) <http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/quality.shtml>
- (11) <http://es.wikipedia.org/wiki/Agua>
- (12) <http://aguaymascosas.blogspot.mx/2011/09/caracteristicas-del-agua.html>
- (13) <http://es//volumetria.iqq..post/2010/quimica.valoraciones.html>

21.- ANEXOS

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN

INTERVALO LINEAL

Guía para considerar los niveles de intervalo lineal

Determinación	Intervalo recomendado
Contenido o principio activo	80 a 120 % del contenido del marbete o especificación
Cuantificación de una impureza	50 a 120 % el valor de la especificación
Uniformidad de contenido	70 a 130 % la concentración declarada en el marbete
Prueba de disolución	Mínimo \pm 20% el intervalo establecido
Residuos y contaminantes	0 a 150 % el valor de la especificación.

- a) Comportamiento lineal en la gráfica de concentración vs respuesta analítica.
- b) Datos aleatorios en el gráfico de residuales

INTERVALO DE TRABAJO

- a) Pendiente: valor cercano a 1
- b) Coeficiente de correlación:
 $r = 0.98$ para cuantificación de residuos e impurezas
 $r = 0.99$ para cuantificación de contenido e ingrediente activo

RECUPERACIÓN

Recuperación para residuos y contaminantes en alimentos y agua.

Concentración del analito	Criterio de aceptación
< 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ó $\mu\text{g}/\text{L}$	50-120%
1 a 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ó $\mu\text{g}/\text{L}$	60-120%
10 a 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ó $\mu\text{g}/\text{L}$	70-120%
0.1 a 100 mg/kg ó mg/L	70-110%
100 a 1000 mg/kg ó mg/L	85-110%

REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD

Repetibilidad y reproducibilidad para residuos y contaminantes en alimentos y agua.

Concentración del analito	Repetibilidad (r)	Reproducibilidad (R)
< 1 µg/kg ó µg/L	CVr ≤ 35%	CVR ≤ 53%
1 a 10 µg/kg ó µg/L	CVr ≤ 30%	CVR ≤ 45%
10 a 100 µg/kg ó µg/L	CVr ≤ 20%	CVR ≤ 32%
0.1 a 100 mg/kg ó mg/L	CVr ≤ 15%	CVR ≤ 23%
100 a 1000 mg/kg ó mg/L	CVr ≤ 10 %	CVR ≤ 16%

[PROTOCOLO DUREZA.docx](#)

[PROTOCOLO ALCALINIDAD.docx](#)

[INFORME DE RESULTADOS DUREZA CCAYAC.docx](#)

[INFORME DE RESULTADOS ALCALINIDAD CCAYAC.docx](#)

[INCERTIDUMBRE CCAYAC \(DUREZA TOTAL\).xlsx](#)

[INCERTIDUMBRE CCAYAC \(ALCALINIDAD TOTAL\).xlsx](#)

[INCERTIDUMBRE CENAM DUREZA TOTAL.xlsx](#)

[INCERTIDUMBRE CENAM ALCALINIDAD TOTAL.xlsx](#)

Certificados

CaCO₃



Calcium Carbonate (Powder), Chelometric Standard

AR[®] (ACS)

Product No. 4071
Lot No. J41638
Release Date 11/01/2010

Certificate of Analysis

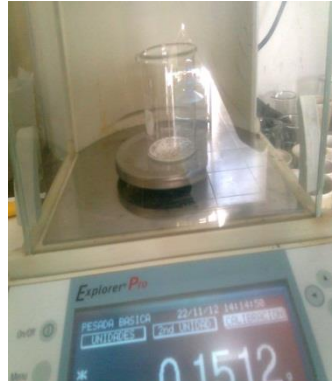
TEST	SPECIFICATION	RESULT
Meets A.C.S. Specifications		
Assay (CaCO ₃)	99.95 - 100.05 %	99.98 %
Chloride (Cl)	0.001 % max.	< 0.001 %
Appearance (fine, white powder)	Passes Test	Passes Test
Heavy Metals (as Pb)	0.001 % max.	< 0.001 %
Alkalinity	Passes Test	Passes Test
Ammonium (NH ₄)	0.003 % max.	< 0.003 %
Insoluble in Dilute HCl	0.01 % max.	< 0.005 %
Insoluble in HCl	0.005 % max.	< 0.005 %
Oxidizing Substances (as NO ₂)	0.005 % max.	< 0.005 %
Silica (SiO ₂)	0.001 % max.	< 0.001 %
Sulfate (SO ₄)	0.005 % max.	< 0.005 %
Fluoride (F)	0.0015 % max.	< 0.0015 %
Barium (Ba)	0.005 % max.	< 0.001 %
Iron (Fe)	0.002 % max.	< 0.002 %
Magnesium (Mg)	0.01 % max.	0.005 %
Potassium (K)	0.01 % max.	0.005 %
Sodium (Na)	0.01 % max.	0.005 %
Silicon (Si)	Report	0.03
Strontium (Sr)	0.1 % max.	0.02 %
For Laboratory, Research or Manufacturing Use		
Country of Origin:	USA	

Pipeta volumétrica 50 ml

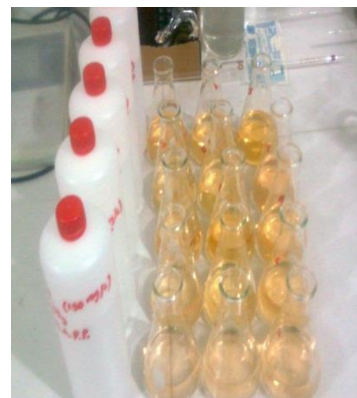


EVIDENCIA FOTOGRAFICA

DUREZA



ALCALINIDAD



REPETIBILIDAD DE EQUIPO Y MATERIAL



