

**VERIFICACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS EN MATRIZ ACUOSA,
RELACIONADOS CON EL MONITOREO DE CORROSIÓN IMPLEMENTADOS
EN EL LABORATORIO DE FISCOQUÍMICA DE LA CORPORACIÓN PARA LA
INVESTIGACION DE LA CORROSIÓN – CIC**

SERGIO ANDRÉS PATIÑO TOLOZA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2018**

**VERIFICACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS EN MATRIZ ACUOSA,
RELACIONADOS CON EL MONITOREO DE CORROSIÓN IMPLEMENTADOS
EN EL LABORATORIO DE FISCOQUÍMICA DE LA CORPORACIÓN PARA LA
INVESTIGACION DE LA CORROSIÓN – CIC**

SERGIO ANDRÉS PATIÑO TOLOZA

**Trabajo de grado de investigación para optar al título de
QUÍMICO**

Directora:

Luz Yolanda Vargas Fiallo

MSc. Química

Codirectora:

Jenny Andrea Oviedo Villamizar

MSc. Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

A Dios y la virgen por haberme dado la vida y permitirme haber alcanzado este logro en mi vida, a mi mamá Isneida, mi hermana Andrea, mi abuela Leonor, a mi sobrino Yonmiller que día a día me han acompañado en todos los instantes de mi vida y han sido el apoyo constante para llevar a cabo este logro profesional . Y de manera especial a dos personas que en vida me enseñaron muchas cosas y que en estos momentos desde el cielo estarán orgullosos de lo que soy: mi padre David y mi tía Adriana.

AUTOR

AGRADECIMIENTOS

A la **Corporación para la Investigación de la Corrosión-CIC**, por haberme permitido desarrollar mi proyecto de grado, y tener la oportunidad de haber enfocado todos mis conocimientos adquiridos en mi carrera en el campo industrial.

Al Laboratorio de Fisicoquímica de la CIC, de manera especial: A mi codirectora **Jenny Andrea Oviedo**, por la orientación a lo largo de desarrollo de este proyecto de grado y por su confianza depositada de ser parte de su grupo de trabajo. **A Mauricio Acelas** por ser mi tutor y guía en el desarrollo del plan de trabajo de grado, y en la orientación al desarrollo de la parte experimental. **A todos los demás integrantes del Laboratorio:** Marcela, Cindy, Kelly, Luz Amparo, Marcos, Diana, Eliseo, Pedro y Kevin, por toda su grata colaboración brindada en las jornadas de trabajo.

A mi **Directora la profesora, Luz Yolanda Vargas Fiallo**, por su disponibilidad y su acompañamiento en el desarrollo de todo el proyecto de grado.

Al profesor **Arnold Rafael Romero Bohórquez** por la valiosa oportunidad de haber podido desarrollar mi proyecto de grado en el marco del convenio interinstitucional, a través de la modalidad de pasantía de investigación. A la profesora **Janeth Aide Perea Villamil** por su colaboración en la entrega final del proyecto de grado.

A toda mi familia **Patiño Toloza**, que siempre creyeron en esta meta que me propuse lograr, y siempre conté con todo su apoyo incondicional.

A **Karen Ivonne Rodríguez Prada**, por su paciencia y comprensión durante estos 5 años de amistad, por todo su apoyo generoso y desinteresado y por mantenerme motivado siempre para cumplir todas mis metas trazadas, más que mi compañera, es mi amiga con la que compartimos los buenos y malos momentos en el transcurso de la carrera y supimos afrontar con entereza los retos que se nos presentaban todos los días.

A **Juliana Pérez**, por su amistad incondicional, por todos los momentos compartidos a lo largo de todo este proceso de formación. A **Laura Díaz**, por su fe tan inquebrantable y por todas aquellas palabras de aliento tan oportunas para muchos momentos difíciles de mi carrera. A **Angélica Chavarro e Ingrith Rincón**, por brindarme también su amistad y compartir buenos momentos.

A **Isidro Burgos Ortiz** por brindarme no solo su amistad, sino por su ayuda generosa ante los diferentes tramites que fueron necesarios para la culminación de este proyecto de grado.

A todos mis compañeros con los que iniciamos esta aventura de estudiar esta apasionante carrera y a todos los que conocí y compartí materias. Pero de manera especial a la amistad brindada por: **Jose Jairo Villareal, Elizabeth Alarcón Hernández, Fabián Leonardo Monares Bueno, Jessica Triana Pineda, Melissa Giorgi**, y a otros más que con su apoyo fructificaron y aportaron un granito de arena en la formación de mi carrera profesional.

A **Martha Elisa Porras** por su amistad, por darme su fortaleza siempre y por compartir muchos momentos agradables junto a su mama la Sra. María Helena, por abrirme las puertas de su acogedora familia. A **Lineth Julieth Orduz, German Darío León Cardona, Karina Orduz Arciniegas, Camila Santos, Juan Camilo Barajas, Jeison Prince Amado y Carlos Rojas** por los momentos compartidos en el inicio del ciclo básico.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	28
1. MARCO TEÓRICO	31
1.1 CORROSIÓN	31
1.1.1 Celda electroquímica de corrosión	31
1.1.2 Impacto industrial de la corrosión	32
1.2 ANÁLISIS QUÍMICOS RELACIONADOS CON EL MONITOREO DE CORROSIÓN	33
1.2.1 Métodos espectrofotométrico	33
1.2.1.1 Sulfatos	34
1.2.1.2 Nitritos	35
1.2.2 Métodos volumétricos	36
1.2.2.1 Alcalinidad Total	38
1.2.2.2 Cloruros	39
1.2.2.3 Dureza : Dureza total y cálcica	41
1.2.3 Métodos electrométricos	43
1.2.3.1 Conductividad	44
1.3 PARÁMETROS ESTADÍSTICOS EVALUADOS EN LA VERIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS	45
1.3.1 Linealidad	45
1.3.2 Límites de detección	46
1.3.3 Límites de cuantificación	47
1.3.4 Exactitud	47
1.3.5 Precisión	48
1.3.6 Selectividad	49
1.3.7 Sensibilidad	49
1.3.8 Robustez	50

1.3.9 Incertidumbre	51
1.4 NORMATIVIDAD DE LOS PROCESOS DE VERIFICACIÓN Y VALIDACIÓN	53
1.5 VALIDACIÓN Y VERIFICACIÓN DE UN MÉTODO	53
1.5.1 Etapas para la validación/ verificación de un método	54
1.5.1.1 Establecer el plan de validación/ verificación	54
1.5.1.2 Establecer los parámetros de validación/verificación	54
1.5.1.3 Evaluación de los resultados de validación/verificación	55
1.5.1.4 Informe de validación/ verificación	55
2. OBJETIVOS	57
2.1 OBJETIVO GENERAL	57
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	57
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	58
3.1 RECONOCIMIENTO DEL ESTADO DE LOS EQUIPOS PARA LA VERIFICACIÓN	58
3.2 DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL DE REFERENCIA	59
3.3 CONDICIONES GENERALES DE LAS VERIFICACIONES	60
3.4 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO	60
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	62
4.1 RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DE CONDUCTIVIDAD	62
4.1.1 Precisión	65
4.1.1.1 Repetibilidad	65
4.1.1.2 Precisión intermedia	65
4.1.2 Exactitud	68
4.1.3 Aplicabilidad	68
4.1.4 Determinación de la incertidumbre	69
4.1.5 Carta control	70
4.2 RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DE ALCALINIDAD TOTAL	72
4.2.1 Linealidad	72

4.2.2	Precisión	74
4.2.2.1	Repetibilidad	74
4.2.2.2	Precisión intermedia	75
4.2.3	Límite de cuantificación	77
4.2.4	Exactitud	78
4.2.5	Aplicabilidad	78
4.2.6	Incertidumbres	79
4.2.7	Carta de control	79
4.3	RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DE NITRITOS	81
4.3.1.	Linealidad	81
4.3.2.	Sensibilidad	82
4.3.3.	Límite de detección del método (LDM)	82
4.3.4.	Límite de cuantificación del método (LQM)	83
4.3.5	Precisión	84
4.3.5.1	Repetibilidad	84
4.3.5.2	Precisión intermedia	85
4.3.6	Exactitud	85
4.3.7	Aplicabilidad	86
4.3.8	Incertidumbres	88
4.3.9	Carta de control	89
4.4	RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DE DUREZA TOTAL	90
4.4.1.	Linealidad	90
4.4.2.	Límite de detección del método (LDM)	90
4.4.3.	Límite de cuantificación del método (LQM)	91
4.4.4	Precisión	92
4.4.4.1	Repetibilidad	92
4.4.4.2	Precisión intermedia	94
4.4.5	Exactitud	94
4.4.6	Aplicabilidad	95
4.4.7	Incertidumbres	95
4.4.8	Carta de control	97

4.5 RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DE DUREZA CÁLCICA	98
4.5.1. Linealidad	98
4.5.2. Límite de detección del método (LDM)	99
4.5.3. Límite de cuantificación del método (LQM)	100
4.5.4 Precisión	101
4.5.4.1 Repetibilidad	101
4.5.4.2 Precisión intermedia	102
4.5.5 Exactitud	103
4.5.6 Aplicabilidad	104
4.5.7 Incertidumbres	105
4.5.8 Carta de control	106
4.6 RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DE CLORUROS	107
4.6.1. Linealidad	107
4.6.2. Límite de detección del método (LDM)	108
4.6.3. Límite de cuantificación del método (LQM)	109
4.6.4 Precisión	110
4.6.4.1 Repetibilidad	110
4.6.4.2 Precisión intermedia	110
4.6.5 Exactitud	111
4.6.6 Aplicabilidad	112
4.6.7 Incertidumbres	112
4.6.8 Carta de control	114
4.7 RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DE SULFATOS	114
4.7.1 Verificación inicial del método	114
4.7.1.1. Linealidad	115
4.7.1.2 Sensibilidad	115
4.7.1.3 Límite de detección del método (LDM)	116
4.7.1.4 Límite de cuantificación del método (LQM)	117
4.7.2 Precisión	118
4.7.2.1 Repetibilidad	118
4.7.2.2 Precisión intermedia	119
4.7.3 Planteamiento de una nueva curva de calibración	120

4.7.3.1 Linealidad	120
4.7.3.2 Límite de detección del método (LDM)	121
4.7.3.3 Límite de cuantificación del método (LQM)	122
4.7.3.4 Precisión	122
4.7.3.4.1 Repetibilidad	122
4.7.4 Influencia del paso óptico de la celda	124
4.7.5 Influencia del paso óptico de la celda y la marca comercial del BaCl ₂	125
4.7.5.1 Uso de la celda con paso óptico 2cm y BaCl ₂ marca II	126
4.7.5.2 Uso de la celda con paso óptico 2cm y BaCl ₂ marca I	127
4.7.5.3 Uso de la celda con paso óptico 5cm y BaCl ₂ marca II	128
4.7.5.4 Uso de la celda con paso óptico 5cm y BaCl ₂ marca I	129
4.7.6 Análisis de las últimas curvas de calibración	130
4.7.7 Influencia de preparación de los patrones	136
4.7.8 Carta de control	137
5. CONCLUSIONES	139
6. SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES	140
7. BIBLIOGRAFÍA	141
8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	147
ANEXOS	153

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Equipos necesarios para la ejecución de las verificaciones	58
Tabla 2. Materiales de referencia para las verificaciones	59
Tabla 3. Ensayos a verificar en matriz acuosa en el Laboratorio de Fisicoquímica de la CIC.	60
Tabla 4. Determinación de parámetros estadísticos para cada método	61
Tabla 5. Mediciones de conductividad para equipo Metrohm 712-Día I	62
Tabla 6. Mediciones de conductividad para equipo Metrohm 712-Día II	63
Tabla 7. Mediciones de conductividad para equipo Metrohm 712-Día III	63
Tabla 8. Mediciones de conductividad para equipo Metrohm 712-Día IV	64
Tabla 9. Mediciones de conductividad para evaluación de repetibilidad I	65
Tabla 10. Mediciones de conductividad para evaluación de repetibilidad II	65
Tabla 11. Evaluación de la precisión intermedia de conductividad por analista	66
Tabla 12. Evaluación de la precisión intermedia de conductividad por analista (variación por días)	67
Tabla 13. Evaluación de la exactitud para conductividad-I	68
Tabla 14. Evaluación de la exactitud para conductividad-II	68
Tabla 15. Aplicabilidad del método de conductividad en aguas de producción.	69
Tabla 16. Calculo en la medición del equipo Metrohm 712	70
Tabla 17. Límites de control y aviso para equipo Metrohm 712	70
Tabla 18. Límites de Control y Aviso para Equipo Metrohm 712.	71
Tabla 19. Determinación de la curva de verificación para rango bajo y rango alto.	72
Tabla 20. Volúmenes y concentraciones de los patrones de alcalinidad total	75

Tabla 21. Evaluación de la precisión intermedia. (Baja alcalinidad)	76
Tabla 22. Evaluación de la precisión intermedia. (Alta alcalinidad)	76
Tabla 23. Determinación del límite de cuantificación para alcalinidad total	77
Tabla 24. Evaluación de la exactitud para patrones de alcalinidad total	78
Tabla 25. Aplicabilidad del método de alcalinidad total	78
Tabla 26. Cálculo en la Incertidumbre de la medición de alcalinidad total empleando el equipo HQ30d.	79
Tabla 27. Límites de Control y Aviso para Alcalinidad – Rango Bajo.	79
Tabla 28. Límites de Control y Aviso para Alcalinidad – Rango Alto.	80
Tabla 29. Sensibilidad del método de Nitritos.	82
Tabla 30. Determinación del límite de detección del método de nitritos.	82
Tabla 31. Determinación del límite de Cuantificación del método de nitritos.	83
Tabla 32. Concentración de patrones de nitritos para la evaluación de la precisión.	84
Tabla 33. Evaluación de la precisión intermedia del método de nitritos.	85
Tabla 34. Evaluación de la exactitud para nitritos	86
Tabla 35. Porcentaje de recuperación de nitritos.	86
Tabla 36. Absorbancias para evaluar la precisión de nitritos.	86
Tabla 37. Concentraciones para muestra real de nitritos y su adicionado.	87
Tabla 38. Fuentes de error y determinación de la incertidumbre del método de Nitritos	88
Tabla 39. Límites de Control y Aviso para nitritos.	89
Tabla 40. Determinación del límite de detección del método de dureza total.	90
Tabla 41. Determinación del límite de cuantificación para dureza total.	91
Tabla 42. Volúmenes y concentraciones para patrones de dureza total	92
Tabla 43. Volúmenes y concentraciones de los patrones y muestra de dureza total.	93
Tabla 44. Evaluación de la precisión intermedia para dureza total.	94
Tabla 45. Evaluación de la exactitud de dureza total.	94
Tabla 46. Aplicabilidad del Método de Dureza Total.	95
Tabla 47. Fuentes de incertidumbres y determinación de incertidumbre expandida de la medición de dureza total.	96

Tabla 48. Límites de Control y aviso para dureza total.	97
Tabla 49. Determinación del límite de detección para dureza cálcica.	99
Tabla 50. Determinación de los límites de cuantificación para dureza cálcica	100
Tabla 51. Volúmenes y concentraciones de los patrones de dureza cálcica	101
Tabla 52. Volúmenes y concentraciones de los patrones de dureza cálcica	102
Tabla 53. Evaluación de la precisión intermedia de dureza cálcica	102
Tabla 54. Evaluación de la exactitud para dureza cálcica.	103
Tabla 55. Volumen y Concentración de las muestras adicionadas para determinación del porcentaje de recuperación.	103
Tabla 56. Aplicabilidad del método de dureza cálcica	104
Tabla 57. Fuentes de incertidumbre y determinación de la incertidumbre expandida de la medición de dureza cálcica.	105
Tabla 58. Límites de control y aviso para dureza cálcica.	107
Tabla 59. Datos para la determinación del límite de detección de Cl ⁻ .	108
Tabla 60. Determinación del límite de cuantificación de cloruros.	109
Tabla 61. Volúmenes y concentraciones de los patrones de cloruros.	110
Tabla 62. Evaluación de la precisión intermedia para cloruros	111
Tabla 63. Evaluación de la exactitud del método de cloruros.	111
Tabla 64. Aplicabilidad de cloruros en muestras de agua de producción	112
Tabla 65. Fuentes de incertidumbre y determinación de la incertidumbre expandida de la medición de cloruros.	113
Tabla 66. Límites de control y aviso para la determinación de cloruros	114
Tabla 67. Sensibilidad del método sulfatos.	115
Tabla 68. Sensibilidad del método-II.	116
Tabla 69. Determinación del límite de detección para sulfatos.	117
Tabla 70. Determinación del Límite de Cuantificación (LQ).	117
Tabla 71. Concentraciones para la evaluación de la precisión para sulfatos	118
Tabla 72. Evaluación de la precisión intermedia sulfatos.	119
Tabla 73. Sensibilidad del método- III.	121
Tabla 74. Datos para la determinación de los límites de detección.	121
Tabla 75. Determinación del Límite de Cuantificación (LQ).	122
Tabla 76 Repetibilidad patrón de 25 mg SO ₄ /L.	123

Tabla 77. Verificación de los patrones de la Curva de Calibración.	124
Tabla 78. Curva con celda de 5 cm.	124
Tabla 79. Comparación del tipo de cloruro de bario y paso óptico de la celda.	126
Tabla 80. Patrones con cloruro de bario marca II y celda 2cm.	126
Tabla 81. Patrones con cloruro de bario marca I y celda 2cm.	127
Tabla 82. Patrones con cloruro de bario marca II y celda 5 cm.	128
Tabla 83. Patrones con cloruro de bario marca I y celda 5 cm.	129
Tabla 84. Patrones de sulfato: Curva I.	130
Tabla 85. Patrones de sulfato: Curva II.	131
Tabla 86. Patrones de sulfatos Curvas III-IV.	132
Tabla 87. Réplicas patrón de 10 mg SO ₄ / L: Curva 11.	133
Tabla 88. Réplicas patrón de 25 mg SO ₄ / L: Curva 12.	134
Tabla 89. Réplicas patrones de 10 y 25 mg SO ₄ /L con curva consolidada	135
Tabla 90. Comparación de patrones preparados con transfer y pipeta aforada.	137
Tabla 91. Límites de Control y Aviso para sulfatos.	137

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Celda Electroquímica de Corrosión.	31
Figura 2. Ley de Lambert-Beer	33
Figura 3. Valoración volumétrica	37
Figura 4. Corrosión localizada por CO ₂	38
Figura 5. Equilibrio del sistema de carbonatos.	39
Figura 6. Efecto de los iones cloruro en corrosión por picadura	40
Figura 7. Formación de depósitos en tuberías por presencia de aguas duras	42
Figura 8. Elaboración de la Curva de Calibración	46
Figura 9. Ejemplificación de la exactitud de resultados analíticos.	47
Figura 10. Sensibilidad de la curva de calibración.	50
Figura 11. Determinación de las incertidumbres.	52
Figura 12. Etapas para la validación y verificación de un método.	56
Figura 13. Carta de Control K 84 µS/cm para Equipo Metrohm 712.	71
Figura 14. Carta de Control K 12880 µS/cm para Equipo Metrohm 712.	72
Figura 15. Evaluación de la linealidad, Uso de H ₂ SO ₄ 0,0184 N.	73
Figura 16. Evaluación de la linealidad, Uso de H ₂ SO ₄ 0,0936 N.	74
Figura 17. Carta de Control de alcalinidad baja (10 mg CaCO ₃ /L).	80
Figura 18. Carta de Control de alcalinidad alta (50 mg CaCO ₃ /L).	81
Figura 19. Curva de calibración nitritos 2017.	84
Figura 20. Carta de Control de Nitritos 0,030 mgN-NO ₂ /L.	89
Figura 21. Evaluación de la linealidad para Dureza Total.	90
Figura 22. Carta de Control dureza total.	98
Figura 23. Evaluación de la linealidad para dureza cálcica.	99
Figura 24. Carta de control dureza cálcica	107
Figura 25. Evaluación de la linealidad de cloruros.	108
Figura 26. Carta de control de cloruros.	114
Figura 27. Curva de Calibración de sulfatos-I.	115

Figura 28. Curva de Calibración de sulfatos-II.	116
Figura 29. Curva de Calibración III.	120
Figura 30. Curva 6 de calibración celda 5 cm.	125
Figura 31. Curva con paso óptico 2 cm y BaCl ₂ , marca II.	127
Figura 32. Curva con paso óptico 2 cm y BaCl ₂ , marca I.	128
Figura 33. Curva con paso óptico 5 cm y BaCl ₂ , marca II.	129
Figura 34. Curva con paso óptico 5 cm y BaCl ₂ , marca I.	130
Figura 35. Curva I de Sulfatos (enero 29 2018).	131
Figura 36. Curva II de Sulfatos (enero 30 2018).	132
Figura 37. Curva III de Sulfatos (febrero 02 de 2018).	133
Figura 38. Curva IV de Sulfatos (febrero 05 de 2018).	133
Figura 39. Curva consolidada de la verificación de sulfatos.	135
Figura 40. Carta control de sulfatos.	138

LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Formación del sulfato de bario.	34
Esquema 2. Reacción de diazotación-copulación de la sulfanilamida con 1-naftiletilendiamina.	36
Esquema 3. Reacción de cloruros con AgNO_3	41
Esquema 4. Reacción de dureza total.	43
Esquema 5. Reacción de dureza cálcica	43

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. VERIFICACIÓN DEL CONDUCTÍMETRO	153
Anexo A.1 Condiciones para la verificación	153
Anexo A.2 Resultados obtenidos de verificación.	153
Anexo A.3 Análisis de datos de verificación	154
ANEXO B. DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRES PARA CONDUCTIVIDAD	154
Anexo B.1 Fuentes de incertidumbre	155
Anexo B.2 Incertidumbre para repetibilidad de las lecturas	155
Anexo B.3 Resolución del instrumento	157
Anexo B.4 Incertidumbre para los intervalos de trabajo	157
Anexo B.5 Error máximo no corregido del instrumento	158
Anexo B.6 Incertidumbre del patrón MRC	158
Anexo B.7 Incertidumbre para calibración del equipo	159
Anexo B.8 Incertidumbre expandida de la medición $\pm U$	159
ANEXO C. ESTANDARIZACIÓN DEL H₂SO₄ Y PREPARACIÓN DE PATRONES PARA ALCALINIDAD TOTAL.	160
Anexo C.1 Estandarización del ácido sulfúrico	160
Anexo C.2 Preparación de patrones para alcalinidad total	160
ANEXO D: DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRES PARA ALCALINIDAD TOTAL.	161
Anexo D.1 Fuentes de incertidumbres para el método de alcalinidad	161
Anexo D.2 Incertidumbre en la repetibilidad de las lecturas	162
Anexo D.3 Resolución del instrumento	163
Anexo D.4 Error máximo no corregido del instrumento	163
Anexo D.5 Incertidumbre del patrón MRC	164

Anexo D.6 Incertidumbre del instrumento de medición	164
Anexo D.7 Incertidumbre Expandida de la medición $\pm U$	165
ANEXO E. MEDICION DE PATRONES PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE NITRITOS.	166
ANEXO F: DETERMINACION DE INCERTIDUMBRES PARA EL MÉTODO DE NITRITOS.	167
Anexo F.1 Incertidumbre del patrón primario MRC U (pat)	168
Anexo F.2 Incertidumbre las diluciones del patrón primario U(dil)	168
Anexo F.3 Incertidumbre del volumen de la muestra U (vm)	169
Anexo F.4 Incertidumbre de la curva de calibración (Uccal)	171
Anexo F.5 Incertidumbre de la lectura fotométrica del equipo U (Lf)	172
Anexo F.6 Incertidumbre debido a la Repetibilidad U(rep)	173
Anexo F.7 Incertidumbre Expandida de la medición $\pm U$ del método nitritos	174
ANEXO G. ESTANDARIZACION DEL EDTA PARA DUREZA TOTAL	
ANEXO H. MEDICION DE PATRONES PARA CURVA DE CALIBRACIÓN DE DUREZA TOTAL.	174
ANEXO I: DETERMIACION DE INCERTIDUMBRES PARA MÉTODO DE DUREZA TOTAL	175
Anexo I.1 Incertidumbre del patrón primario MRC U (pat)	177
Anexo I.2 Incertidumbre las diluciones del patrón primario U (dil)	177
Anexo I.3 Incertidumbre del volumen de patrón de dureza total usado para la estandarización del EDTA (Ust1)	178
Anexo I.4 Incertidumbre del volumen de EDTA usado para la estandarización U (st2)	180
Anexo I.5 Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar U (pfs)	182
Anexo I.6 Incertidumbre del volumen de la muestra U (v)	183
Anexo I.7 Incertidumbre del punto final de la valoración de la muestra U (pfm)	185
Anexo I.8 Incertidumbre debido a la Repetibilidad U (rep)	188
Anexo I.9 Incertidumbre Expandida de la medición $\pm U$ del método Dureza total.	187
ANEXO J. ESTANDARIZACION DEL EDTA PARA DUREZA CÁLCICA	188

ANEXO K. MEDICION DE PATRONES PARA CURVA DE CALIBRACIÓN DUREZA CÁLCICA	188
ANEXO L: DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRES PARA DUREZA CÁLCICA	189
Anexo L.1 Incertidumbre del patrón primario MRC U (pat)	190
Anexo L.2 Incertidumbre las diluciones del patrón primario U (dil)	191
Anexo L.3 Incertidumbre del volumen de patrón de dureza cálcica usado para la estandarización del EDTA (Ust1)	191
Anexo L.4 Incertidumbre del volumen de EDTA usado para la estandarización U (st2)	193
Anexo L.5 Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar U (pfs)	195
Anexo L.6 Incertidumbre del volumen de la muestra U (v)	195
Anexo L.7 Incertidumbre del punto final de la valoración de la muestra U (pfm)	197
Anexo L.8 Incertidumbre debido a la Repetibilidad U (rep)	198
Anexo L.9 Incertidumbre Expandida de la medición $\pm U$ del método Dureza cálcica.	199
ANEXO M. ESTANDARIZACIÓN DEL $AgNO_3$ Y PREPARACIÓN DE PATRONES DE CLORUROS	200
ANEXO N. DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CLORUROS	201
ANEXO O. DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRES PARA MÉTODO DE CLORUROS	201
Anexo O.1 Incertidumbre del patrón primario MRC U (pat)	203
Anexo O.2 Incertidumbre las diluciones del patrón primario U (dil)	203
Anexo O.3 Incertidumbre del volumen de NaCl (patrón de Cloruros) usado para la estandarización del $AgNO_3$ (Ust1)	204
Anexo O.4 Incertidumbre del volumen de $AgNO_3$ usado para la estandarización U (st2)	206
Anexo O.5 Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar U (pfs)	209
Anexo O.6 Incertidumbre del volumen de la muestra U (v)	209
Anexo O.7 Incertidumbre del punto final de la valoración de la muestra U (pfm)	211

Anexo O.8 Incertidumbre debido a la Repetibilidad U (rep)	213
Anexo O.9 Incertidumbre Expandida de la medición $\pm U$ del método Cloruros.	213
ANEXO P: DETERMINACIÓN DE VALORES DE ABSORBANCIAS PARA SULFATOS-I	214
ANEXO Q: DETERMINACIÓN DE VALORES DE ABSORBANCIAS PARA SULFATOS-II	215

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

% Error	Porcentaje de error
%CV	Coeficiente de Variación
%R	Porcentaje de recuperación
D.S	Desviación estándar
±E_{max}	Error Máximo
F_{cal}	Factor calculado
F_{tab}	Factor tabulado
K	Conductividad
K	Factor de cobertura
LAI	Límite de Aviso Inferior
LAS	Límite de Aviso Superior
LCI	Límite de Control Inferior
LCS	Límite de Control Superior
MRC	Material de referencia certificado
NO₂	Nitrito
N-NO₂	Nitrito como N
R²	Coeficiente de Correlación
S_L	Desviación estándar entre laboratorios
SO₄	Sulfato
SM	Standard Methods for the examination of water and wastewater
SM-2510-B	Método electrométrico Standard Methods.
SM-4500-NO₂-B	Método Colorimétrico. Standard Methods
SM-2340-C	Método titulométrico de EDTA. Standard Methods
SM-3500-Ca	Método titulométrico de EDTA. Standard Methods.
SM-4500-CI-B	Método argentométrico. Standard Methods.
SM-4500-SO₄-E	Método Turbidimétrico. Standard Methods
uc	Incertidumbre combinada
U(ccal)	Incertidumbre de la curva de calibración
U(dil)	Incertidumbre de las diluciones del patrón primario

U(esc)	Error debido a la escala del recipiente
U(H₂O)	Error debido a la dilatación del agua
U(i)	Incertidumbre estándar
U(Lf)	Incertidumbre de la lectura fotométrica
U (Pat)	Incertidumbre de la preparación del estándar primario
U(pfm)	Incertidumbre del punto final de la valoración de la muestra
U(pfs)	Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar
U(r)	Error debido a la repetitividad
U (tol)	Error debido a la tolerancia
U (T)	Error debido a la temperatura
U (vm)	Incertidumbre del volumen de las muestra
U (rep)	Incertidumbre de la Repetibilidad
U(st2)	Incertidumbre del volumen de EDTA usado para la estandarización
U(tol)	Error debido a la tolerancia
U(vid)	Error debido a la dilatación del vidrio
u(xi)	Incertidumbre de entrada
u(yi)	Incertidumbre de salida
±U	Incertidumbre Expandida de la medición
Vef	Grados de libertad

RESUMEN

TITULO: VERIFICACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS EN MATRIZ ACUOSA, RELACIONADOS CON EL MONITOREO DE PROCESOS DE CORROSIÓN IMPLEMENTADOS EN EL LABORATORIO DE FISCOQUÍMICA DE LA CORPORACIÓN PARA LA INVESTIGACIÓN DE LA CORROSIÓN – CIC. *

AUTOR: Sergio Andrés Patiño Toloza **

PALABRAS CLAVES: Verificación, métodos, parámetros, corrosión, aguas.

DESCRIPCION:

La corrosión es el ataque que sufre un material, por reacción química o electroquímica con su entorno. En los materiales metálicos la corrosión se da mediante un proceso electroquímico, donde ocurre una reacción de transferencia de electrones de una especie a otra en un electrolito (generalmente acuoso). Las propiedades fisicoquímicas de este medio acuoso pueden contribuir directamente en el fenómeno de corrosión.

Dentro de los mecanismos más usados para minimizar los daños en los sistemas de producción y distribución de hidrocarburos, se encuentran los monitoreos de corrosión interna, que permiten diseñar e implementar un control de la corrosión a través de la evaluación de las propiedades fisicoquímicas del agua. Es por lo anterior, que el laboratorio de Fisicoquímica de la Corporación para la investigación de la corrosión (CIC), se ha dedicado a desarrollar servicios analíticos de alta calidad, entre estos el análisis de aguas, a empresas del sector de hidrocarburos y otros sectores industriales. Sus ensayos pretenden valorar la corrosividad de fluidos acuosos, así como determinar su tendencia a formar incrustaciones.

Resaltando la importancia de contar con ensayos de laboratorio que garanticen la obtención de resultados confiables, en el presente proyecto se ejecutó el proceso de verificación de los métodos de ensayo en matriz acuosa: conductividad, alcalinidad, cloruros, durezas (total y cálcica), nitritos y sulfatos a través de la estimación de parámetros estadísticos y controles de calidad para el desempeño de los mismos, según los lineamientos del Standard Methods (Ed. 23) y cumpliendo los requisitos establecidos por la NTC-ISO/IEC-17025:2017.

*Trabajo de grado

**Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Luz Yolanda Vargas. Codirector: Jenny Andrea Oviedo.

ABSTRACT

TITLE: VERIFICATION OF ANALYSIS METHODS IN AQUEOUS MATRIX, RELATED TO THE MONITORING OF CORROSION PROCESSES IMPLEMENTED IN THE PHYSICOCHEMISTRY LABORATORY OF THE CORPORATION FOR THE INVESTIGATION OF CORROSION - CIC

AUTHOR: Sergio Andrés Patiño Toloza **

KEYWORDS: Verification, methods, parameters, corrosion, water.

DESCRIPTION:

Corrosion is the attack suffered by a material, by chemical or electrochemical reaction with its environment. In metallic materials corrosion occurs through an electrochemical process, where an electron transfer reaction occurs from one species to another in an electrolyte (usually aqueous). The physicochemical properties of this aqueous medium can directly contribute to the corrosion phenomenon.

Among the mechanisms most used to minimize damage to hydrocarbon production and distribution systems are internal corrosion monitoring, which allows the design and implementation of corrosion control through the evaluation of the physicochemical properties of water. For this reason, the physicochemical laboratory of the Corrosion Research Corporation (CIC) has been dedicated to developing high quality analytical services, including water analysis, to companies in the hydrocarbon sector and other sectors. industrial His essays aim to assess the corrosivity of aqueous fluids, as well as to determine their tendency to form encrustations.

Highlighting the importance of having laboratory tests that guarantee the obtaining of reliable results, in the present project the process of verification of the test methods in aqueous matrix was carried out: conductivity, alkalinity, chlorides, hardness (total and calcic), nitrites and sulphates through the estimation of statistical parameters and quality controls for their performance, according to the guidelines of the Standard Methods (Ed. 23) and fulfilling the requirements established by the NTC-ISO / IEC-17025: 2017.

*Bachelor thesis

**Industrial University of Santander. Science Faculty. School of Chemistry. Directed by: Luz Yolanda Vargas. Codirector: Jenny Andrea Oviedo

INTRODUCCIÓN

La corrosión en los sistemas de transporte y otros equipos asociados a los diferentes campos petroleros tienen incidencia directa en la disminución de su producción y afectaciones ambientales por fallas asociadas a este fenómeno. El agua es el principal agente corrosivo, y es el responsable directo del deterioro en los equipos del sector petroquímico, generando un impacto económico negativo en los procesos de producción de hidrocarburos.

El manejo adecuado de las aguas que acompañan al proceso de producción de hidrocarburos en superficie, ha despertado el interés de estas industrias orientado a realizar estudios sobre el fenómeno de corrosión. Estos fluidos poseen mayores cantidades de sales, sólidos en suspensión y gases disueltos, comparado con aguas naturales. Las diferentes condiciones de presión y temperatura facilitan la aparición de problemas que afectan directamente a la producción de hidrocarburos a través del impacto sobre los sistemas de transporte, instalaciones, equipos, entre otros.¹

La corrosión, considerada como el principal problema que afecta los procesos de extracción, ocurre debido a la tendencia oxidativa espontánea de los metales en contacto con el agua y sus iones disueltos, facilitando el desgaste de los materiales.²

Por lo tanto, se han enfocado esfuerzos para prevenir y mitigar los daños producidos en los sistemas de producción y distribución, a través del diseño e implementación de controles de corrosión, que constituyen un elemento importante en la prolongación de la vida útil e integridad de los sistemas industriales a nivel mundial, así como una de las principales inversiones en la industria de producción de hidrocarburos. Estos controles implican la evaluación gravimétrica (cupos de corrosión e incrustación) para la medición de velocidades de corrosión, el análisis fisicoquímico del agua y otros mecanismos.³

El análisis de aguas de producción, pozos o sistemas de inyección tiene como objetivo determinar las propiedades fisicoquímicas del agua considerando su elevado contenido de sales y los gases corrosivos que ella pueda disolver. Los parámetros fisicoquímicos del agua con mayor impacto en los sistemas de monitoreo para corrosión son: oxígeno, H₂S y CO₂ disueltos, conductividad, pH, dureza, alcalinidad, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales y algunos iones presentes tales como hierro, nitritos, sulfatos, cloruros, calcio, bario, sodio, manganeso, potasio, manganeso y estroncio.⁴

El Laboratorio de Fisicoquímica de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC), ejecuta los diferentes ensayos de laboratorio con el fin de valorar la corrosividad de muestras de agua y determinar su tendencia a la incrustación, para lo cual requiere del uso de métodos químicos de análisis que cumplan las exigencias de un sistema de gestión de calidad basado en la NTC-ISO/IEC 17025:2017. Según los lineamientos de esta norma, todos los métodos que se utilicen en el laboratorio, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos normalizados y no normalizados, deben ser verificados o validados, teniendo en cuenta el intervalo de concentraciones y las matrices de las muestras de rutina.

Todo laboratorio debe demostrar que sus métodos analíticos proporcionan resultados confiables, adecuados para su finalidad y propósitos trazados, ya que muchas de las decisiones que se tomen se fundamentan en la información que los datos proporcionen. La verificación de los métodos analíticos enmarcados en los controles de calidad permite demostrar que proporcionan resultados altamente confiables.

Atendiendo la demanda de los sectores académico, industrial y de la comunidad en general y como decisión estratégica, el Laboratorio de Fisicoquímica de la CIC ha decidido desarrollar el proceso de verificación de algunos de los ensayos implementados en aguas: conductividad, alcalinidad total, nitritos, sulfatos, dureza total, dureza cálcica y cloruros , apoyados en los requisitos de la norma

citada anteriormente y estimando la incertidumbre en las mediciones con el fin de garantizar que los resultados sean confiables y aseguren de forma permanente su trazabilidad.

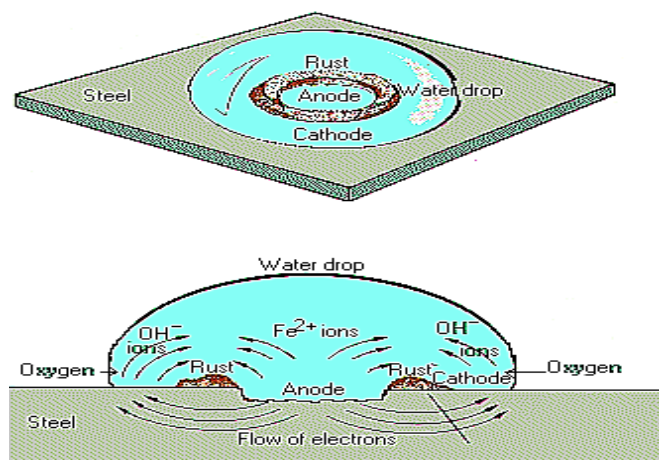
MARCO TEÓRICO

1.1 CORROSIÓN

1.1.1 Celda electroquímica de corrosión. La corrosión se denomina al ataque que sufre un material, generalmente metálico cuando este reacciona químicamente con su entorno (atmósfera, suelo, agua, etc...). En el fenómeno de corrosión, la reacción que se produce depende de la naturaleza química del entorno y la de la concentración de sus especies reactivas. Para los materiales metálicos el proceso de corrosión es electroquímico, es decir, ocurre una reacción química donde hay transferencia de electrones de una especie a otra, debido a la diferencia de potenciales que se presentan de un punto a otro sobre la superficie del material.⁵

La especie que emita o pierda sus electrones actúa como ánodo (reacción de oxidación) y la que los reciba actuará como cátodo (reacción de reducción). Por tanto, se da la formación de pequeñas pilas galvánicas en toda la superficie expuesta del metal (Figura 1), presentándose un flujo de electrones desde las zonas anódicas (pérdida de electrones) hasta las zonas catódicas (ganancia de electrones).

Figura 1. Celda Electroquímica de Corrosión.



FUENTE: CEMBORAIN, Juan Carlos. Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing. [En línea]. (Recuperado 15 agosto 2018) Disponible en: <http://glosariodeterminosdecorrosion.blogspot.com>.

Para que haya corrosión electroquímica, además del ánodo y el cátodo debe existir un electrolito (agua o suelo) permitiendo la transmisión de las cargas eléctricas de los electrones del ánodo al cátodo (por medio del metal) y por iones en el electrolito.⁶ Cuando las propiedades fisicoquímicas del electrolito se alteran, el agua se convierte en un agente corrosivo y contribuye al proceso de corrosión.

1.1.2 Impacto Industrial de la Corrosión. Para los países industrializados el 5% de su P.I.B. se gasta directa e indirectamente en prevenir y corregir los problemas relacionados con la corrosión metálica. Las pérdidas económicas derivadas de la corrosión pueden clasificarse como directas e indirectas. Para las primeras se destacan costos de: mantenimiento, reposición (material, transporte, mano de obra), por averías imprevistas y daños accidentales. Para las pérdidas indirectas, que son las más difíciles de evaluar, se destacan como circunstancias más usuales que generan este tipo de pérdidas: las interrupciones en la producción, pérdidas de producto y rendimiento, contaminación de sus productos, sobredimensionado y costes indirectos por daños accidentales.⁵

Según NACE International el costo global de la corrosión para U.S. fue de \$2.5 trillones de dólares americanos, lo que es equivalente al 3.4% del P.I.B mundial (2013). Para un país estos costos pueden oscilar entre 1.5 y 4.2% de su P.I.B. En 1977 NACE evaluó para los Estados Unidos su costo de corrosión en BUS \$ 82, pudiéndose ahorrar con la tecnología de la época un total de BUS \$20. Para 1982 los costos por fallas de materiales fueron de BUS \$120 (4% de su PIB nacional) de los cuales BUS \$30 se pudieron haber reducido implementando prácticas de control y monitoreo.

El más reciente estudio (1999-2001) solicitado por el congreso de los Estados Unidos, fue desarrollado con la participación de NACE y FHWA (Federal

Highway Administration), mostró que los costos anuales directos ocasionados por corrosión están en el orden de los BUS\$ 276 (3.1% del PIB mundial). Estos costos generalmente no incluyen seguridad personal y consecuencias ambientales; debido a estas problemáticas varias industrias han sido conscientes de que la falta de gestión de integridad de los activos puede llegar a ser muy costosa y un correcto manejo podría lograr ahorros significativos para la vida útil de sus activos.⁷

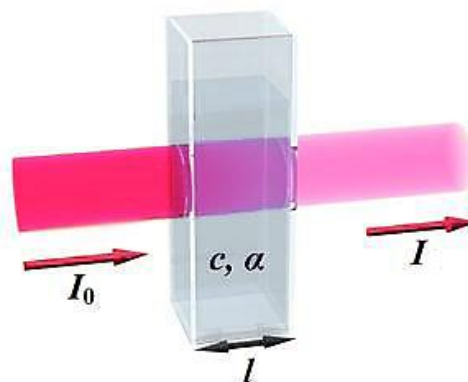
1.2 ANÁLISIS QUÍMICOS RELACIONADOS CON EL MONITOREO DE CORROSIÓN

El análisis de los componentes principales del agua constituye un procedimiento muy importante que permite, no solo determinar su calidad, sino también sus principales propiedades frente a la interacción con instalaciones metálicas asociadas al transporte y proceso (incrustación y corrosión). Los principales métodos de ensayo propios de un monitoreo de corrosión se pueden clasificar como: espectrofométricos, volumétricos y electrométricos.

1.2.1 Métodos espectrofométricos.

Son métodos instrumentales empleados en química analítica basados en la interacción de la radiación electromagnética con un analito para identificar o determinar su concentración. Al interaccionar la radiación electromagnética con la materia se origina absorción si la frecuencia de la radiación tiene la energía necesaria para que el sistema alcance un nivel de mayor energía permitido.

Figura 2. Ley de Lambert-Beer.



FUENTE: TORREALBA, Witremundo. Universidad de Carabobo Facultad de Ciencias de la Salud Escuela de Medicina Campus La Morita Técnicas en Bioquímica abril, 2013 [En línea]. (Recuperado 27 agosto 2018) Disponible en: <https://es.slideshare.net/KelvintheBass/tcnicas-bioquimica>.

El comportamiento de la radiación incidente, la cual se absorbe al pasar por una muestra se fundamenta en la Ley de Lambert-Beer (Figura 2), la cual establece que la absorbancia de una muestra a una determinada longitud de onda será proporcional a la cantidad de la especie absorbente con la que se encuentre la radiación al pasar por el analito. Al aumentar la concentración del soluto, se incrementará proporcionalmente la transmisión que recorre el haz de luz a través de la muestra, por lo tanto, se estableció:

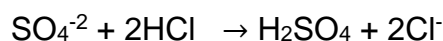
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

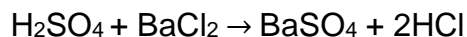
Siendo ε , la absorptividad molar, que es una propiedad de la materia relacionada únicamente con la naturaleza de sí misma (se expresa en $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); la trayectoria de la radiación a través de la muestra se determina por el paso óptico de la celda (cm) y c es la concentración del analito (mg/L o mol/L)⁸. Los principales métodos espectrofotométricos que se relacionan con el monitoreo de corrosión son los sulfatos y nitritos.

1.2.1.1 Sulfatos. Los sulfatos (SO_4^{2-}) se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y son relativamente más abundantes en aguas duras. Las aguas con alto contenido de este ion tienden a formar incrustaciones en las calderas, intercambiadores de calor y tuberías de transporte de agua en presencia de cationes como Ba^{2+} .

En su determinación (esquema 1) el ion sulfato se precipita en medio ácido con cloruro de bario formando cristales de sulfato de bario con tamaño uniforme.

Esquema 1. Formación del sulfato de bario.





La cantidad de cristales es proporcional a la concentración de sulfatos en la muestra y a la absorbancia de la suspensión (medición a 420 nm), determinándose la concentración de SO_4^{2-} mediante una curva de calibración.⁹

1.2.1.2 Nitritos. Los nitritos (NO_2^-) son aniones que contienen nitrógeno y oxígeno y se comportan como oxidantes o reductores. Los nitritos se obtienen ya sea por oxidación del amoníaco o por la reducción del nitrato.

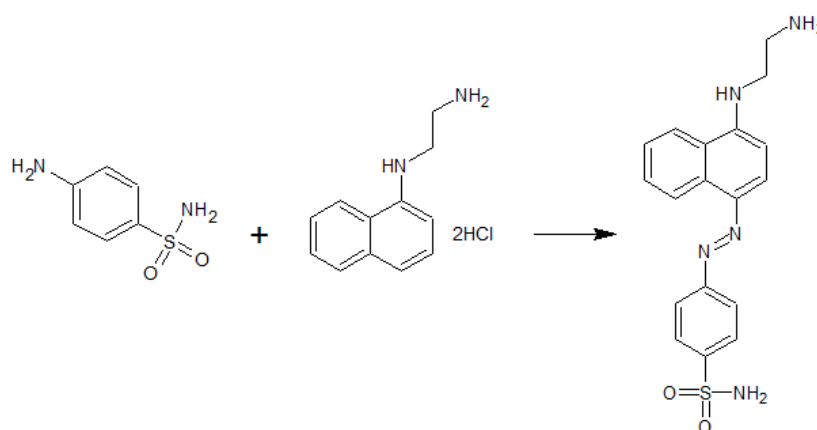
Con poca frecuencia, el nitrito presenta concentraciones mayores de 1 mg/L, incluso en aguas residuales. Para aguas subterráneas y superficiales es menor de 0,1 mg/L. Su presencia es un indicador de procesos biológicos activos en el agua. Los nitritos con concentraciones elevadas reaccionan con aminas secundarias y terciarias presentes en el agua formando compuestos de alto poder cancerígeno.

Los nitritos son usados como aditivos de los inhibidores de corrosión, los cuales son sustancias que se añaden al medio o las superficies metálicas de estructuras como el concreto; que al ser añadidas en pequeñas concentraciones disminuyen la velocidad de corrosión de un material.

Los nitritos se pueden agrupar como inhibidores pasivantes, debido a la formación de capas de óxido sobre la estructura de los materiales metálicos, que pasivan al metal y generan un desplazamiento de su potencial de corrosión. Se sabe que los cloruros provocan una corrosión localizada o por picado, rompiendo eventualmente las capas de óxidos pasivantes presentes en un material metálico; los nitritos ejercen una acción competitiva contra estas roturas locales, y reparan la capa pasivante manteniendo la integridad de la estructura. Para esto la relación de proporción de nitrito debe ser calculada en función de la cantidad de cloruros presentes.¹⁰

El nitrito (NO_2^-) se determina a través de la reacción química que se produce entre la sulfanilamida y la 1-naftiletildiamina, de acuerdo con el Esquema 2. La diazotación-copulación de la sulfanilamida en medio ácido con la 1-naftiletildiamina a un pH entre 2.0-2.5 produce un colorante púrpura-rojizo, susceptible de ser determinado espectrofotométricamente a una longitud de onda de 543 nm.¹¹

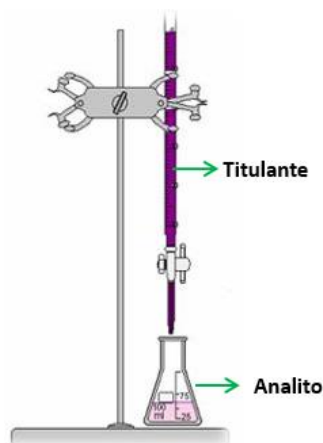
Esquema 2. Reacción de diazotación-copulación de la sulfanilamida con 1-naftiletildiamina.



1.2.2 Métodos volumétricos. Los métodos de valoración son métodos analíticos en el que la cantidad de analito se determina a partir de la cantidad de reactivo estándar que es necesario para reaccionar completamente con el analito.

En los métodos volumétricos se determina el volumen de titulante, de una disolución conocida, que se requiere para reaccionar completamente con el analito. La valoración se hace añadiendo lentamente una disolución estándar del reactivo (titulante) (Figura 3) a una muestra o analito hasta que la reacción entre los dos sea completa. El punto de equivalencia de una titulación, se alcanza cuando la cantidad de titulante añadido, es químicamente equivalente a la cantidad de analito que hay en la muestra.¹²

Figura 3. Valoración volumétrica.



FUENTE: Practicas de química general I. Universidad Nacional Experimental del Táchira. [En línea]. (Recuperado 26 agosto 2018) Disponible en: <http://www.unet.edu.ve/~labq1/Practicas/Practica%206.htm>.

La aplicación de este método se establece en el uso de material volumétrico, como balones aforados para llevar la disolución de reactivos y muestras a un volumen de referencia, haciendo uso de volúmenes exactos con pipetas aforadas para la toma de alícuotas; para la cuantificación se emplean las buretas que miden el volumen añadido de una solución estándar o patrón a una especie química de concentración exactamente conocida para llegar al punto estequiométrico de la reacción.¹³

La clasificación de los métodos volumétricos está definida con base a los tipos de equilibrios químicos que se forman, a los tipos de indicadores empleados, a la naturaleza de reactivos, a la clase de reactivos primarios o estándar y a la definición de pesos equivalente, logrando agruparlos como: titulaciones de precipitación (determinación de cloruros), titulaciones complexométricas (determinación de dureza total y cálcica), titulaciones de neutralización (determinación de la alcalinidad total) y titulaciones redox.

Los parámetros principales que se estudiarán en detalle para monitoreo de corrosión relacionados a las titulaciones volumétricas son:

1.2.2.1 Alcalinidad Total. La alcalinidad es la medida de la capacidad para neutralizar ácidos, esta propiedad está asociada principalmente con la concentración de los iones bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e hidróxido (OH^-). No obstante, los fosfatos y algunos ácidos de carácter débil pueden aportar esta característica. Los bicarbonatos y carbonatos pueden formarse a partir de CO_2 , que es un gas ácido asociado a procesos de corrosión, produciendo a su vez espumas, que provocan arrastre de sólidos con el vapor y fragilizan el acero de estructuras metálicas.¹⁴

La corrosión por CO_2 se presenta tanto en pozos de gas como de crudo y su extensión depende de factores como: La presión, la temperatura, la cantidad de CO_2 , las relaciones gas-agua y gas-petróleo, las condiciones de flujo y la naturaleza de los productos de corrosión. El CO_2 no solo puede producir corrosión generalizada sino también corrosión localizada, siendo esta última un principal problema en la formación de incrustaciones. Este tipo de corrosión se caracteriza por la formación de perforaciones en las paredes de la tubería generada por la presencia de zonas anódicas y catódicas, que generan una especie de películas o capas no uniformes (Figura 4). El crecimiento no uniforme de estas películas es influenciado por los efectos de aleación, la presión parcial del CO_2 , el pH y la temperatura.¹⁵

Figura 4. Corrosión localizada por CO_2 .

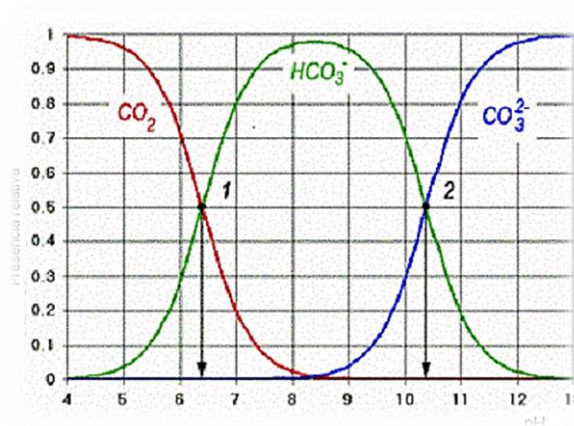


FUENTE: Vicense. Estudio de la susceptibilidad a la corrosión de un acero API T-95 en ambientes con presencia de $\text{CO}_2/ \text{H}_2\text{S}$. Universidad Central de Venezuela, Caracas. p 6-30.

El pH se destaca como principal factor que afecta la corrosión por CO_2 , la velocidad de corrosión decrece con el aumento del pH, esto conlleva a la formación de bicarbonato y sales carbonatadas.¹⁵

Por lo tanto, si se tienen muestras de aguas con pH mayor que 4.5, se deben valorar con ácido hasta llegar a este valor (medido con pHmetro). En este punto habrán reaccionado los iones HCO_3^- , CO_3^{2-} y OH^- . (Figura 5) De acuerdo con el tipo de indicador que se use, se pueden distinguir dos tipos de alcalinidad: la alcalinidad total, medida por la adición de ácido hasta el viraje del anaranjado de metilo a pH entre 4,4 a 3,1, conocida también como “alcalinidad m” y la alcalinidad simple, medida por el viraje de la fenolftaleína a pH entre 9,8 y 8,2.¹⁴

Figura 5. Equilibrio del sistema de carbonatos.



FUENTE: Acondicionamiento de agua potable: Alcalinidad del Agua [En línea]. (Recuperado 26 septiembre de 2018) Disponible en: <http://www.elaguapotable.com/acondicionamiento.htm>

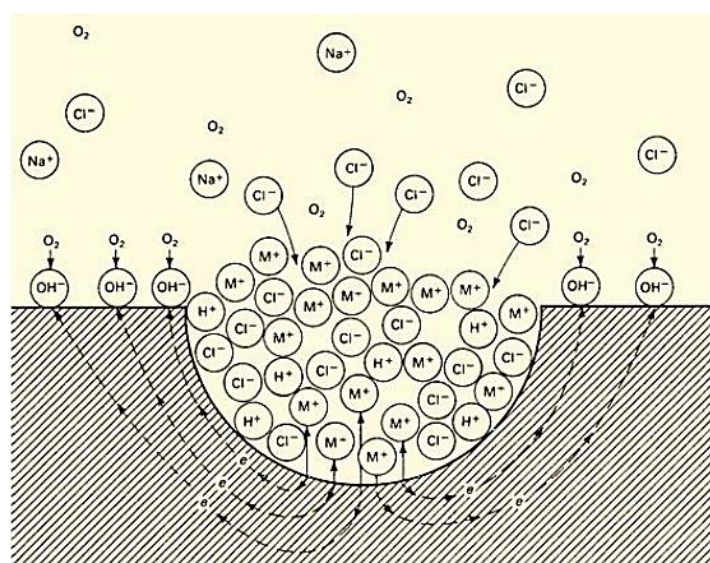
1.2.2.2 Cloruros. Los cloruros son iones que están presentes en mayor cantidad en todas las fuentes de abastecimiento de agua y drenajes. El contenido de estos depende de las características de los terrenos que atraviesen estos sistemas de aguas. Un alto contenido de cloruros en el agua para usos industriales, puede causar corrosión a las tuberías metálicas y diferentes estructuras de proceso.

Los iones cloruro facilitan la corrosión por picadura (pitting), que es un tipo de corrosión localizada que conduce a la formación de pequeñas perforaciones en el material. La fuerza motriz de este tipo de corrosión es la despasivación de un área pequeña del material, convirtiéndola en un ánodo, mientras que sus alrededores actúan como un cátodo, formando así una celda de corrosión.

El cloruro como anión de un ácido fuerte y de otros cationes metálicos presenta una alta solubilidad en soluciones cloradas, siendo este relativamente pequeño y con alta difusión, por lo que interviene directamente en la capa pasivadora de los metales. La corrosión por picadura se considera autocatalítica por naturaleza, ya que el picado del material comienza a crecer, las condiciones locales son alteradas de tal forma que la picadura se promueve. La concentración de los iones cloruro, aumenta dentro de la picadura, con el fin de equilibrar la carga asociada a la concentración de cationes y mantener la neutralidad de las cargas. (Figura 6).

Este enriquecimiento de aniones ocurre por electro-emigración como respuesta al gradiente del potencial que se forma entre la caída de potencial dentro de la picadura y los sitios catódicos de la superficie por fuera de la picadura.¹⁵

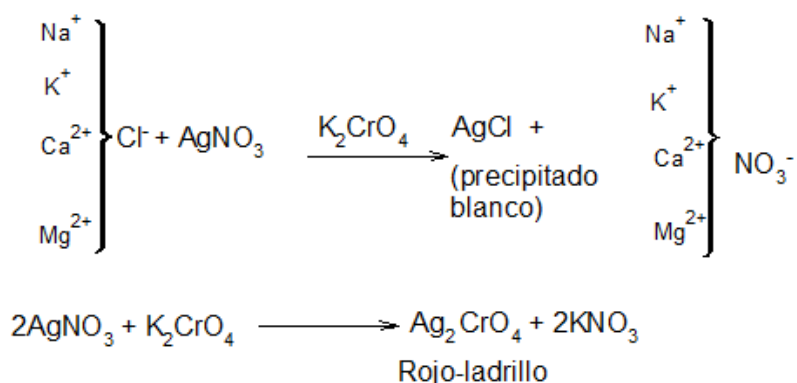
Figura 6. Efecto de los iones cloruro en corrosión por picadura.



FUENTE: Estudio de corrosión de acero inoxidable en soluciones cloradas [En línea]. (Recuperado 27 septiembre de 2018) Disponible en: http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/113390/cf-soto_ci.pdf?sequence=1.

El análisis de cloruros se da en una muestra cuando se encuentre en un pH ligeramente alcalino, titulando con nitrato de plata (AgNO_3) y utilizando como indicador el cromato de potasio K_2CrO_4 . Así, el AgCl precipita primero cuantitativamente, formando un precipitado insoluble de color blanco. Al consumirse los cloruros, el AgNO_3 reacciona con el K_2CrO_4 formando un precipitado de color rojo-ladrillo Ag_2CrO_4 señalando el fin de la valoración.

Esquema 3. Reacción de cloruros con AgNO_3 .



Las principales interferencias para este método se deben a la presencia de sulfuros, tiosulfato y sulfito que se pueden eliminar con peróxido de hidrógeno. Se debe garantizar que el pH de la muestra se encuentre entre 7-10, ya que a pH menor de 7 se disuelve el Ag_2CrO_4 dificultando la detección del punto final de la valoración y a un pH mayor de 10 se precipita el AgOH .¹⁶

1.2.2.3 Dureza. La dureza en el agua está relacionada con la característica particular del agua para formar depósitos e incrustaciones en los materiales con los cuales el agua se encuentra en contacto. El termino dureza (hardness) connota un agua problemática en su uso y manejo. La dureza implica un alto contenido de sales disueltas principalmente de calcio y magnesio, que son las

causantes de la formación de depósitos y precipitados que convierten al agua dura o de difícil tratamiento.

Los depósitos mostrados en la figura 7, son sales insolubles de calcio y magnesio, formadas por reacciones químicas del agua que se emplea en servicios domésticos o en usos industriales como la producción de hidrocarburos.

Figura 7. Formación de depósitos en tuberías por presencia de aguas duras.



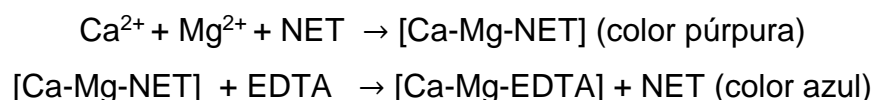
FUENTE: Filtros y equipos para sistemas de aguas: dureza del agua [En línea]. (Recuperado 28 septiembre de 2018) Disponible en: <http://filtrosyequipos.com/festa/FESTA/breves/dureza.pdf>

La dureza del agua, se puede determinar cómo dureza total y dureza cálcica:

1.2.2.3.1 Dureza Total. Hace referencia a la concentración total de iones del grupo II, presentes en el agua. Como los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} son los más abundantes en fuentes hídricas, la dureza se asocia principalmente a estos dos elementos. Un agua de 60 mg/L de CaCO_3 se considera blanda; si la dureza es superior a los 270 mg/L el agua se considera dura. En tuberías, tanques y sistemas de enfriamiento se forman depósitos e incrustaciones debido a la concentración de sales disueltas que se generan durante el enfriamiento de las soluciones por evaporación. Al sobrepasarse los límites de solubilidad, el carbonato de calcio se precipita generando depósitos.¹⁷

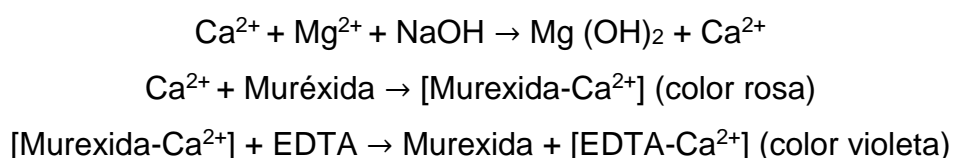
Para la medición de la dureza total, se realiza una titulación con EDTA a pH 10, empleando un buffer de cloruro de amonio y como indicador negro de ericromo T. Cuando todo el magnesio y el calcio se han acomplejado, la solución se tornará azul indicando el punto final de la valoración.¹⁸

Esquema 4. Reacción de dureza total.



1.2.2.3.2 Dureza cálcica. Con la dureza cálcica se determina el calcio en forma directa, añadiendo NaOH para elevar el pH a 12 o 13 unidades, haciendo que el magnesio precipite como hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) y no interfiera en la determinación. Adicionalmente, se utiliza como indicador muréxida, que es un agente acomplejante selectivo al calcio, formándose un complejo de color rosa. Se titula con EDTA hasta la aparición de un complejo de color violeta .¹⁹

Esquema 5. Reacción de dureza cálcica.



1.2.3 Métodos electrométricos. Los métodos electrométricos o metroanalíticos se basan en la medida de una magnitud eléctrica: intensidad de corriente, potencia, resistencia (conductancia) y carga. Estos métodos se subdividen en dos grandes grupos: iónicos y electrónicos. Los electrónicos se encargan de la medida de magnitudes asociadas con el electrodo (corrientes de celda, carga eléctrica y resistencias) todos estos procesos tienen lugar en la interfaz electrodo-disolución. Por otro lado, el método iónico se basa en la medida de las propiedades de la disolución iónica, estos transcurren en el seno de la disolución (electroforesis y conductividad) ²⁰

Para el monitoreo de corrosión interna se emplea como método electrométrico la determinación de la conductividad:

1.2.3.1 Conductividad. La conductividad es un parámetro importante que permite establecer el grado de mineralización y estimar así el efecto de la concentración total de iones sobre equilibrios químicos y la velocidad de los procesos de corrosión. La conductividad (K) es una medida de la capacidad de una solución acuosa para conducir una corriente eléctrica. Dicha capacidad depende de la concentración de iones, valencia y temperatura ambiental. Las soluciones con compuestos inorgánicos (aniones de cloruros, fosfato, nitrato y sulfato) son relativamente conductoras. Las unidades de K son 1/ohm-cm o mho/cm. La conductividad se reporta generalmente en micromhos/cm ($\mu\text{mho/cm}$). En el Sistema Internacional de Unidades (SI), el recíproco del ohm es el siemens (S) y la conductividad se reporta en milisiemens/metro (mS/m) o para conductividades bajas en $\mu\text{S/cm}$.

Durante el proceso electroquímico de la corrosión se necesita de un ánodo, un cátodo y un electrolito (solución acuosa eléctricamente conductora) para su ocurrencia de forma espontánea. Estos tres elementos constituyen una pila galvánica o electroquímica. La corrosión se desarrolla en las zonas anódicas, mientras que las catódicas permanecen siempre inalteradas. Por tanto, la corrosión es proporcional a la conductividad del electrolito. En aguas salinas que tienen una conductividad alta, cualquier proceso corrosivo se verá incrementado en actividad y en velocidad. Un agua dulce, por el contrario, será poco conductora, haciendo que la corrosión sea más lenta y menos activa con relación al primer caso.

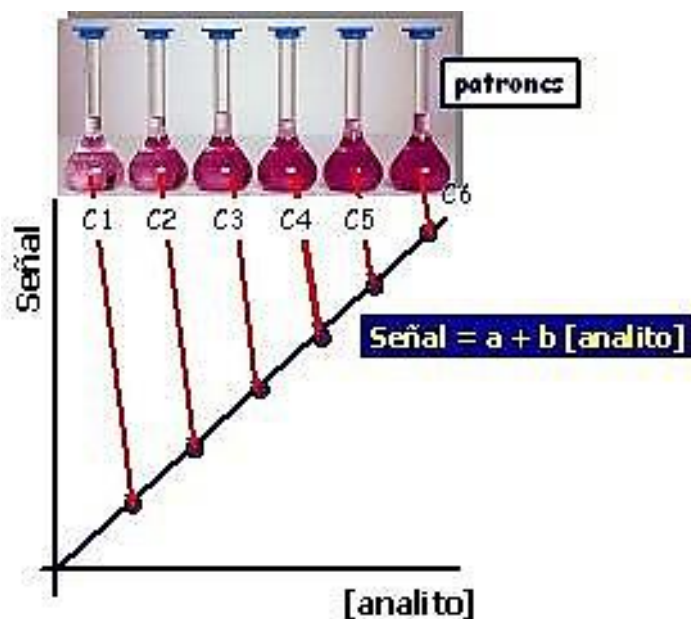
Por tanto, la conductividad está relacionada con la pureza química del agua y la cantidad de sólidos disueltos, lo que permitirá, a su vez, evaluar la eficiencia de procesos de tratamiento de agua.²¹

1.3. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS EVALUADOS EN LA VERIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS

La verificación de un método se define como el proceso mediante el cual se establece, por medio de estudios de laboratorio, que las características representativas del mismo cumplen con las especificaciones para su aplicación. Dentro de las exigencias de verificación de un método, es necesario evaluar parámetros como: selectividad, linealidad, sensibilidad, límites (detección y cuantificación), precisión, exactitud, y aplicabilidad. También se hace necesario el uso de un tratamiento estadístico para el manejo y análisis de datos, dando la posibilidad de emitir juicios que lleven a una correcta evaluación.²²

1.3.1 Linealidad. Es la capacidad del método para proporcionar resultados que sean directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra, dentro de un rango establecido. Se debe buscar una respuesta lineal que facilite el trazado de interpolación e interpretación para el cual se espera obtener resultados que sean directamente proporcionales al analito de la muestra.²³ Este parámetro se evaluará a los métodos espectrofométricos mediante la realización de las curvas de calibración, el cual consiste en la representación de una señal que se mide en función de la concentración del analito. Para su elaboración se preparan patrones de concentración conocida en un rango de trabajo, propio de cada método y se miden los valores de las absorbancias a través del espectrofotómetro. Se obtiene un modelo de función lineal, donde el aumento de la concentración será proporcional a los valores de absorbancia²⁴ (Figura 8).

Figura 8. Elaboración de la Curva de Calibración.



FUENTE: Operaciones básicas en el análisis químico, farmacéutico y ambiental. Departamento de Química. Universidad de Valencia. [En línea]. (Recuperado 25 agosto 2018) Disponible en: <https://www.uv.es/gammm/Subsitio%20Operaciones/6%20Calibracion.htm>

El criterio de aceptación para determinar la linealidad es el coeficiente de correlación, que indica un grado de relación entre la variable x (concentración) y la variable y (respuesta) de la curva de calibración. Este coeficiente puede obtener valores máximos entre -1 y 1, siendo este último una correlación positiva perfecta entre los valores de X y Y. Se recomienda como valor mínimo de coeficiente de correlación 0,9950 según lo establecido por el S.M ²⁵

1.3.2 Límites de detección. Corresponde a la concentración o cantidad mínima detectable del analito presente en el material objeto de análisis, que proporciona una señal en el instrumento significativamente diferente a la señal del blanco o señal de fondo.²⁶

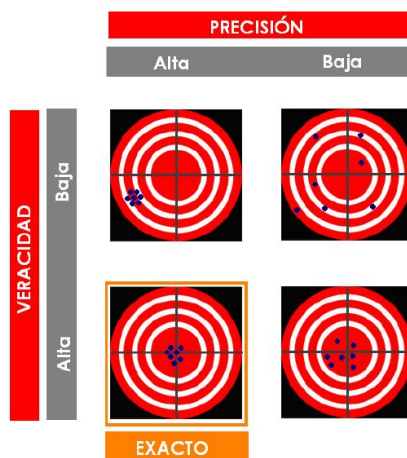
El valor del límite de detección se determina mínimo con 6 mediciones del blanco matriz, testigo reactivo o concentración estimada al blanco. Se calculan las respectivas desviaciones estándar de los blancos y se multiplica por un factor de 3,29 (estadístico Z para un intervalo de confianza del 99%).

$$L.D.M = 3,29 * S_0$$

1.3.3 Límites de cuantificación. Es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión, repetibilidad y veracidad.²⁶

1.3.4 Exactitud. La exactitud expresa la proximidad entre el valor aceptado convencionalmente como verdadero (valor de referencia) y el valor experimental encontrado. Debe diferenciarse la exactitud de la precisión, pues la precisión se relaciona con la dispersión de una serie de mediciones, pero no da indicación de lo cerca que está el valor verdadero (Figura 9). Para que un método sea exacto se requiere de un cierto grado de precisión con el uso de material de referencia.

Figura 9. Ejemplificación de la exactitud de resultados analíticos.



FUENTE: Guía técnica de validación de método e incertidumbre de la medición. Instituto de Salud Pública de Chile.2010 [En línea]. (Recuperado 26 agosto 2018) Disponible en: http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento/2010/12/guia_tecnica_1_validacion_de_metodos.pdf

La exactitud se mide por el sesgo y la precisión. El sesgo o veracidad es la diferencia entre el resultado esperado del análisis y un valor de referencia aceptado, el cual caracteriza el error sistemático en un procedimiento analítico

dado y se expresa como la desviación del resultado analítico promedio del valor verdadero.²⁷

La veracidad de un método se determina por el grado de coincidencia entre el valor medio obtenido y el valor de referencia aceptado. Esta veracidad propia del método también se expresa mediante el cálculo del %Recuperación (%R) que corresponde a la fracción de sustancia agregada a la muestra (muestra fortificada), antes del análisis, para ser analizadas como muestras fortificadas y sin fortificar.

El porcentaje de recuperación esta intrínsecamente relacionado a las características de la matriz de la muestra, se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{Recuperación} = \frac{(C_s * (V + V_m)) - (C * V_m)}{S * V} \times 100$$

Donde,

Cs: Concentración de la muestra cuando se le ha adicionado el patrón (LFM).

C: Concentración de la muestra antes del adicionado.

S: Concentración adicionada

Vm: Volumen de la muestra

V: Volumen de patrón adicionado

$$\% \text{RPD} = \left[\frac{(LFM - LFMD)}{\frac{LFM + LFMD}{2}} \right] \times 100$$

Donde,

RPD: Diferencia Porcentual Relativa

LFM: concentración determinada para el primer duplicado LFM

LFMD: concentración determinada para el segundo duplicado LFMD

1.3.5 Precisión. Es el grado de concordancia entre resultados analíticos independientes obtenidos bajo condiciones específicas. La precisión depende

solamente de la distribución de los errores aleatorios. Las medidas más comunes de precisión son la repetibilidad y la reproducibilidad.

La repetibilidad es la proximidad entre los resultados de medidas sucesivas del mismo mesurado llevadas a cabo en las mismas condiciones de medida. Es una medida de la variabilidad (varianza) interna y un reflejo de la máxima precisión que el método pueda alcanzar.

La reproducibilidad hace referencia a la dispersión de los resultados de ensayos mutuamente independientes, utilizando el mismo método aplicado a alícuotas de la misma muestra en diferentes condiciones, distintos operadores, equipos o laboratorios. Puede ser que para algunos casos particulares sea más útil una medida intermedia de la precisión, es decir la precisión medida entre diferentes analistas en periodos de tiempos prolongados dentro de un solo laboratorio, a esto se le conoce como “precisión intermedia” ²⁸

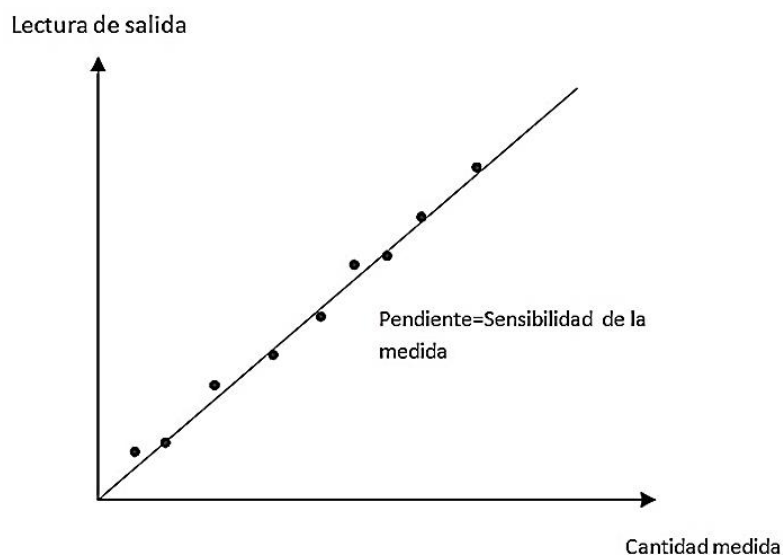
Para la determinación de la precisión intermedia es necesario hacer uso de la herramienta estadística de análisis de varianza ANOVA que es usada para separar la variación debida al error aleatorio de cualquier otra variación. Esta es empleada en situaciones donde hay una fuente de variación aleatoria o factor. Para el proceso de verificación se empleó el análisis de ANOVA de un factor, ya que para los experimentos se varió solamente la participación de dos analistas distintos en la determinación de las mediciones de los métodos.

1.3.6 Selectividad. Es la propiedad de un método para producir una señal medible asociada solo a la presencia del analito, libre de la interferencia de otros componentes de la matriz de la muestra. No aplica a métodos normalizados y no será objeto de estudio.²⁹

1.3.7 Sensibilidad. Es el cambio de respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio de estímulo. Se mide a través de la pendiente de la curva de calibración, ya que esta representa el cambio de respuesta por unidad de concentración.²⁷ (Figura 10) Aunque se determinará con

las curvas de calibración, más que un criterio de aceptación, es un criterio de seguimiento al método.

Figura 10. Sensibilidad de la curva de calibración.



FUENTE: Introducción a la Metrología química: Curvas de calibración en los métodos analíticos [En línea]. (Recuperado 26 septiembre 2018) Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION_23498.pdf

Un método es sensible cuando una pequeña variación de concentración determina una gran variación de respuesta. Por lo tanto, para una determinada cantidad de analito se podrá observar la capacidad de respuesta instrumental por medio de la sensibilidad.³⁰

1.3.8 Robustez. En un procedimiento analítico es una medida de su capacidad para permanecer inalterado por variaciones pequeñas; pero deliberadas en parámetros del método y brinda una indicación de su confiabilidad durante el uso normal. Un método es más robusto cuanto menos dependan los resultados del ensayo de una modificación en las condiciones del mismo.³¹ Su determinación no aplica a métodos normalizados y no será objeto de estudio

1.3.9 Incertidumbre. Es el parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza una dispersión de valores, que pueden ser atribuidos razonablemente a la magnitud a medir. Muchos son los factores o componentes que contribuyen a la determinación de la incertidumbre de un método (ver Figura 11), algunos de ellos pueden evaluarse a partir de la distribución estadística de los resultados de series de mediciones y se pueden caracterizar mediante las desviaciones típicas experimentales. También pueden ser evaluados por medio de distribuciones de probabilidad basadas en la experiencia o información.³²

La incertidumbre del resultado de una medición refleja la falta de conocimiento exacto del valor del medido. El resultado de una medición después de la corrección de los efectos sistemáticos reconocidos es solo una estimación del valor del medido debido a la incertidumbre que surge de los efectos aleatorios y de la corrección imperfecta del resultado por efectos sistemáticos.

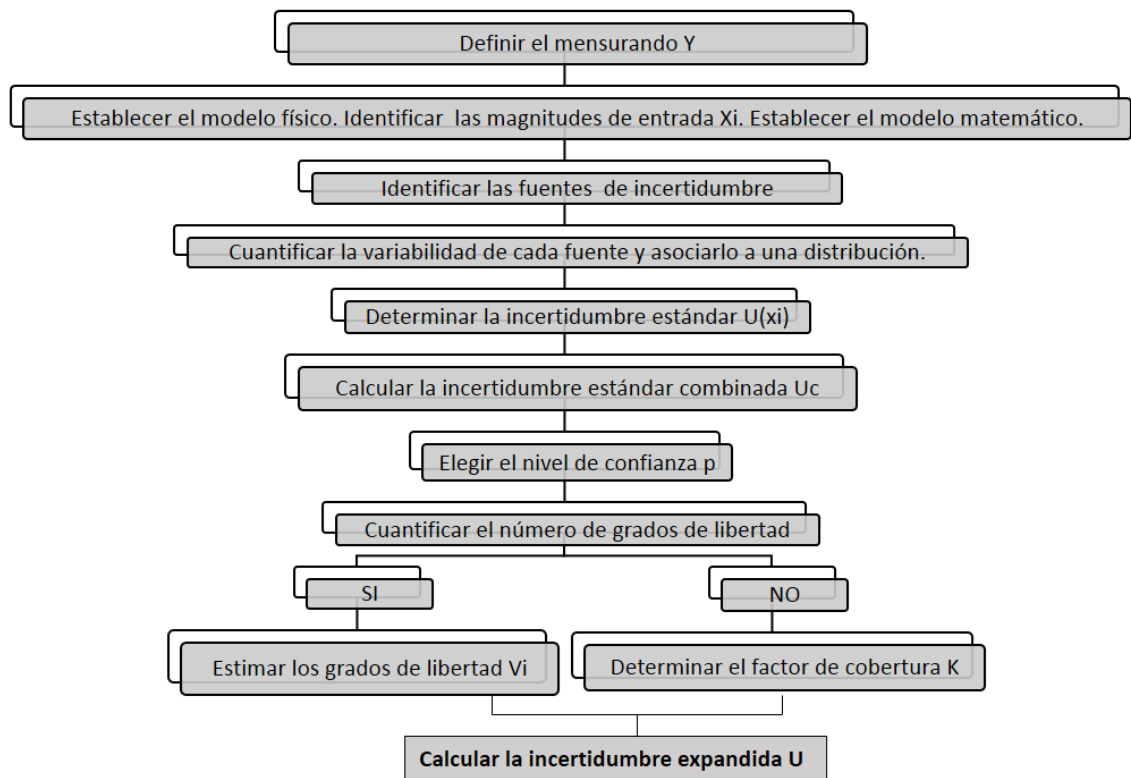
En la práctica son muchas las fuentes posibles, que influyen en la incertidumbre de la medición:

- Definición incompleta de la medición.
- Un muestreo no representativo, donde la muestra no representa el medido definido.
- Conocimiento inadecuado de los efectos de las condiciones ambientales en la medición.
- Sesgo personal en la lectura de los instrumentos analógicos.
- Resolución del instrumento finito o umbral de discriminación.
- Valores inexactos de estándares de medición y materiales de referencia.
- Valores inexactos de constantes y otros parámetros obtenidos de fuentes externas, usados en los algoritmos de reducción de datos.
- Variaciones en las observaciones repetidas del medido bajo condiciones aparentemente idénticas.

Estas fuentes no necesariamente son independientes, sino que la una puede contribuir a la otra o varias de estas. Los principales tipos de incertidumbres que se pueden determinar para verificación de un método analítico son:

- Incertidumbre estándar: Incertidumbre del resultado de una medición expresado en términos de la desviación estándar.
- Incertidumbre tipo A: es el método de evaluación de incertidumbre mediante el análisis estadístico de una serie de observaciones.
- Incertidumbre tipo B: se evalúan las incertidumbres por medios distintos al análisis estadístico de la serie de observaciones.
- Incertidumbre estándar combinada: se determina mediante la raíz cuadrada de la suma de las varianzas y covarianzas propias de la medición.
- Incertidumbre expandida: define el intervalo sobre el resultado de una medición, que abarca una distribución razonable de los valores que se atribuyen al medurado.³³

Figura 11. Determinación de las incertidumbres.



FUENTE: Instructivo para la determinación de incertidumbre. Laboratorio Físicoquímica. Corporación para la Investigación de la Corrosión-CIC.

1.4 NORMATIVIDAD DE LOS PROCESOS DE VERIFICACIÓN Y VALIDACIÓN

La norma ISO 9001 es una norma internacional que toma en cuenta las actividades de una organización sin importar el sector de actividad que desarrolle. Por tanto, se concentra en la satisfacción del cliente y en la capacidad de proveer productos y servicios que cumplan con las exigencias internas y externas de la organización. En su última versión la norma ISO 9001: 2015 es la base del sistema de gestión de calidad –SGC, se centra en todos los elementos de la gestión de la calidad con los que una empresa debe contar para tener un sistema efectivo que le permita administrar y mejorar la calidad de sus productos o servicios.³⁴

Los procesos de verificación y validación de un método se rigen por la NTC-17025:2017, la cual reúne los requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. Por medio de esta norma se permite a los laboratorios demostrar que operan de forma competente y que tienen la capacidad de generar resultados válidos. Allí se establecen los criterios generales para la competencia en la realización de ensayos e incluido el muestreo. Cubre los ensayos y calibraciones que se realizan cuando se usan métodos normalizados, métodos no normalizados y métodos desarrollados por el propio laboratorio.³⁵

1.5 VALIDACIÓN Y VERIFICACIÓN DE UN MÉTODO

Un método debe ser validado cuando es necesario demostrar que sus características de desempeño son adecuadas para su uso previsto, tal como lo establece la NTC 17025: 2017. El proceso de validación debe ser amplio para que cumpla con los requisitos en la relación con el uso dado o aplicación. El alcance de la validación dependerá de su aplicación, la naturaleza de los cambios realizados y las circunstancias del uso que se dé al método. También deberá validarse cuando sea necesario demostrar resultados similares logrados por dos métodos. Por ejemplo, un método recién desarrollado y uno que se encontraba normalizado.

Para los métodos normalizados, como los publicados por la ISO, ASTM y SM no es necesario validar el método utilizado por el laboratorio. Sin embargo, el laboratorio necesita verificar el desempeño del método, aún si no hubo cambios importantes como el uso de un equipo nuevo (similar), traslado de equipos, etc...³⁵

Por lo tanto, la verificación tendrá como objetivo general, confirmar que el laboratorio domina el método de ensayo normalizado y lo utiliza correctamente; en caso de tratarse de un método normalizado modificado solo se requiere hacer pruebas, que indiquen que la variación realizada no afecta al ensayo. (Figura 6)

1.5.1 Etapas para la validación / verificación de un método:

1.5.1.1 Establecer el plan de validación o verificación. Es un documento tipo protocolo que debe tener como mínimo:

- El alcance de la verificación (método, analito, matrices y requerimientos del método)
- Un diseño experimental: muestras para analizar, materiales certificados, blanco matriz, materiales de muestra certificados, materiales de referencia, etc...
- Los parámetros y pruebas a desarrollar, el número de análisis requeridos (réplicas), criterios de aceptación para cada parámetro.
- Analistas responsables en la ejecución de las pruebas analíticas
- Materiales e insumos que se requieran para la marcha analítica de cada método.
- Responsable de la validación o verificación, fecha o tiempo programado para la ejecución del plan de validación.

1.5.1.2 Establecer los parámetros de validación/verificación. Antes de realizar las pruebas, el analista o los analistas deberán conocer el procedimiento del método de ensayo, de acuerdo a las directrices establecidas en el plan de validación. Todos los resultados obtenidos se deberán registrar y almacenar

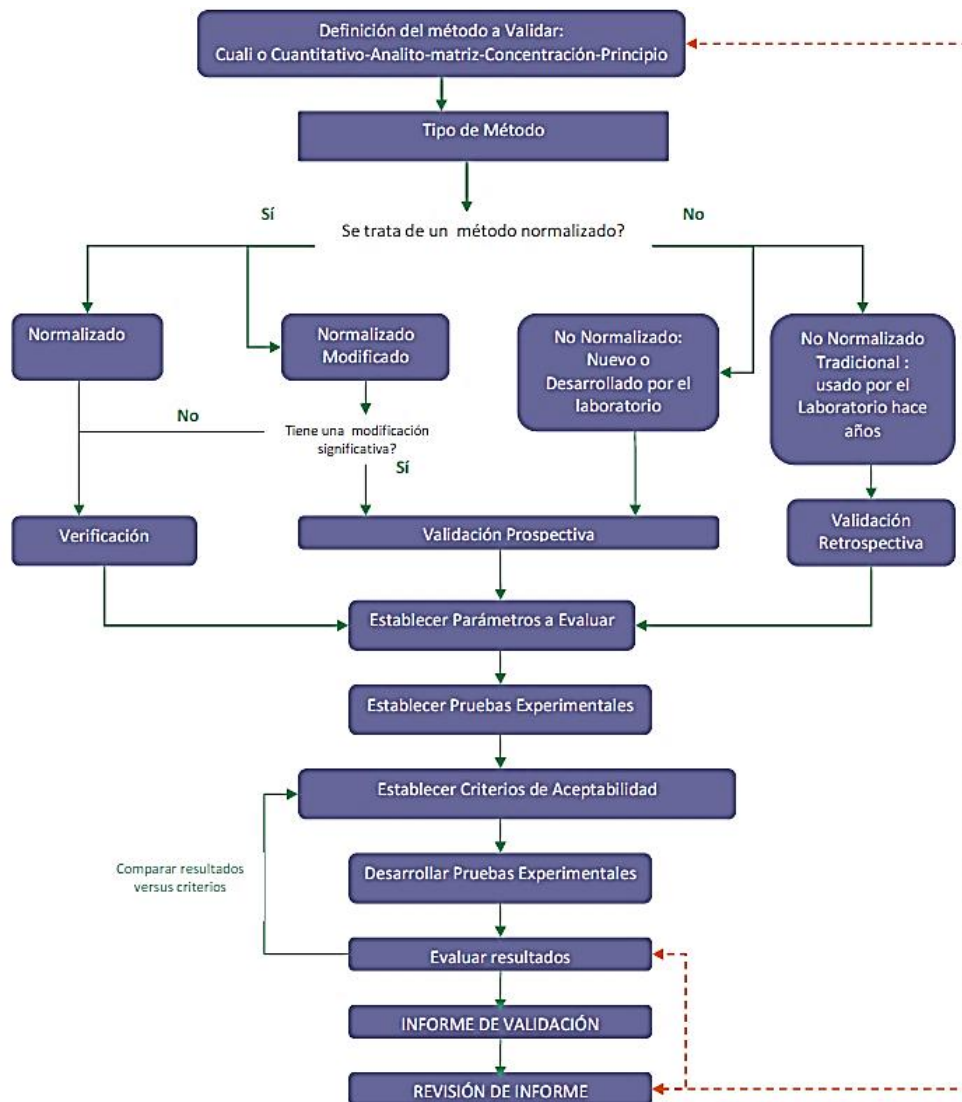
correctamente. Todas las mediciones que se tomen, tendrán como fin verificar los parámetros de: selectividad, linealidad, sensibilidad, límites, exactitud, precisión y aplicabilidad.

Con los resultados obtenidos para los anteriores parámetros se deben realizar los cálculos matemáticos, comparativos y/o estadísticos correspondientes a cada ensayo haciendo uso de software u hojas de cálculo (Excel).

1.5.1.3 Evaluación de los resultados de validación/verificación. Se debe comprobar si los resultados de las pruebas son satisfactorios, es decir, si cumplen con los criterios de aceptabilidad establecidos en el plan, para considerar que el método es aceptable.

1.5.1.4 Informe de validación/ verificación. Al finalizar el proceso de validación/ verificación el analista elaborará el informe(s) correspondiente(s) donde se expresarán los resultados obtenidos y se sacaran las conclusiones pertinentes, este documento debe enunciar explícitamente si el método es aplicable o no. Por último, se revisará por un tercero que tenga conocimiento en el área, ajeno a todo el proceso de verificación, con el fin de evaluar si los criterios establecidos en el plan son los correctos y si el método es el adecuado para el fin propuesto.³⁶

Figura 12. Etapas para la validación y verificación de un método.



FUENTE: Guía técnica de validación de método e incertidumbre de la medición. Instituto de Salud Pública de Chile.2010 [En línea]. (Recuperado 26 agosto 2018) Disponible en: http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento/2010/12/guia_tecnica_1_validacion_de_metodos.pdf

2. OBJETIVOS

Para el desarrollo de esta propuesta de verificación de métodos analíticos, se han planteado los siguientes objetivos:

2.1. OBJETIVO GENERAL

Realizar las verificaciones de los métodos de ensayo en aguas en el Laboratorio de Físicoquímica de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC), con base en los lineamientos del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (ed.23).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar los métodos de ensayo normalizados en aguas: conductividad, dureza total, dureza cálcica, alcalinidad total, nitritos, cloruros y sulfatos, a través de la estimación de los parámetros estadísticos correspondientes.
- Establecer los controles de calidad para el seguimiento a los parámetros de desempeño de los métodos con base a lo establecido en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (ed.23)
- Actualizar y generar, en los casos que aplique, la documentación necesaria para dar cumplimiento a los requisitos establecidos por la norma NTC-ISO/IEC 17025:2017y el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (ed.23).

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL:

Para dar cumplimiento a los objetivos propuestos, se plantean las siguientes actividades para dar desarrollo al proceso de verificación:

3.1 RECONOCIMIENTO DEL ESTADO DE LOS EQUIPOS PARA LA VERIFICACIÓN

En la Tabla 1, se presenta el listado de equipos con los que cuenta el laboratorio de fisicoquímica de CIC, necesarios para llevar a cabo las verificaciones. Los equipos que afectan de manera directa el análisis cuentan con los certificados de calibración actualizados y vigentes.

Tabla 1. Equipos necesarios para la ejecución de las verificaciones.

Equipo	Parámetros	Marca, modelo
pH Metro	Cloruros	Metrohm713 HQ30d
	Dureza total	
	Dureza cálcica	
	Nitritos	
Multiparámetro (conductividad, pH)	Conductividad	HACH, HQ30d
	Cloruros	
	Dureza total	
	Dureza cálcica Nitritos	
Conductímetro	Conductividad	Metrohm712
Plancha de agitación magnética	Conductividad	SCIOLOGEX
	Cloruros	
	Sulfatos	
	Dureza total	
	Dureza cálcica Alcalinidad	
Espectrofotómetro	Sulfatos	HACH, DR2700

Equipo	Parámetros	Marca, modelo
	Nitritos	
Balanza analítica	Cloruros	OHAUS
	Nitritos	
	Sulfatos	
	Dureza total y cálcica	
Horno o Estufa	Cloruros	Karl KOFB
	Dureza total	
	Sulfatos	

3.2 DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL DE REFERENCIA

En la Tabla 2 se listan los materiales de referencia que fueron utilizados durante las verificaciones.

Tabla 2. Materiales de referencia a emplear para las verificaciones.

Parámetro	Patrones	Concentraciones	Marca
Conductividad	Patrón 12880 $\mu\text{S/cm}$	12880 $\mu\text{S/cm}$	HANNA
	Patrón 84 $\mu\text{S/cm}$	84 $\mu\text{S/cm}$	HANNA
	Patrón 1413 $\mu\text{S/cm}$	1413 $\mu\text{S/cm}$	HANNA
Cloruros	Cloruro de sodio	1000 mg/L Cl^-	HACH
		1648 mg/L NaCl (0.0282N)	
Sulfatos	Patrón sulfatos	1000 mg/L SO_4	Panreac Mol Labs
Nitritos	Solución estándar de Nitritos	1000 mg/L NO_2	HANNA
Dureza total y cálcica	Patrón de dureza	1000 mg/L Total 500 mg/ Cálcica	HACH
Alcalinidad	Ampolletas de CaCO_3	25000 mg/L CaCO_3	HACH

3.3. CONDICIONES GENERALES DE LAS VERIFICACIONES

Las verificaciones hacen parte de la propuesta de acreditación del Laboratorio de Físicoquímica de la Corporación para Investigación de la Corrosión (CIC - Guatiguará) ante el Instituto de Hidrología, meteorología y estudios ambientales IDEAM, según la NTC-ISO-IEC 17025:2017. Los métodos de ensayo que se encuentran propuestos para acreditación y entrarán en proceso de verificación, se encuentran listados en la Tabla 3:

Tabla 3. Ensayos a verificar en matriz acuosa en el Laboratorio de Físicoquímica-CIC.

Ensayo	Norma de referencia
Conductividad	SM 2510 B
Alcalinidad Total	SM-2320-A
Cloruros	SM 4500-CI-B
Dureza total	SM 2340-C
Dureza cálcica	SM 3500-Ca.B
Nitritos	SM 4500 NO ₂ -B
Sulfatos	SM 4500 SO ₄ -E

3.4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

Se realizaron los siguientes análisis estadísticos para todos los métodos: revisión de linealidad, ecuación de la recta, coeficiente de correlación, precisión, repetitividad, precisión intermedia, reproducibilidad, exactitud, porcentaje de recuperación, sensibilidad, límite de cuantificación, límite de detección e incertidumbre. En la Tabla 4, se relacionan los parámetros estadísticos a determinar según el método de ensayo a ser verificado y los criterios de aceptación propuestos. Además, se debe garantizar los criterios y controles establecidos para los métodos según el Standard Methods (ed. 23).

Tabla 4. Determinación de parámetros estadísticos para cada método.

Métodos	Linealidad	Sensibilidad	Límites		Precisión			Exactitud		Incertidumbre
			Detección	Cuantificación	Precisión Intermedia	Repetibilidad	Reproducibilidad	Sesgo	Recuperación	
Conductividad					✓	✓	✓	✓		✓
Alcalinidad					✓	✓	✓	✓		✓
Nitritos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cloruros			✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
Sulfatos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Dureza cálcica			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Dureza total			✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
Criterio de Aceptación	$R_2 > 0.995$	-	-	-	$F_{cal} < F_{tab}$	$\%CV < 10\%$	$ Z \leq 2$ $Z \geq 3$	$\%Error < 10\%$	$\%Rec: 85 - 115\%$	-

4. RESULTADOS Y ANALISIS

4.1 RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DEL MÉTODO DE CONDUCTIVIDAD

Preliminarmente se realizó la verificación del Conductímetro por medio del cálculo de tolerancia, para esto se tomó 10 mediciones del patrón 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ANEXO A.1).

Se midió la conductividad en días diferentes (la toma de mediciones fue a través de dos analistas por día) a los patrones de conductividad de 84, 1413 y 12880 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Durante cada día se tomaron de a 10 mediciones por analista.

Tabla 5. Día I - Mediciones para el equipo Metrohm 712.

ANALISTA I		ANALISTA II	
# Medición	1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ @ 25° C	# Medición	1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ @ 25° C
1	1409	1	1404
2	1405	2	1398
3	1401	3	1406
4	1400	4	1401
5	1399	5	1403
6	1412	6	1398
7	1404	7	1409
8	1401	8	1405
9	1415	9	1404
10	1408	10	1401
PROMEDIO	1405	PROMEDIO	1403
D.S	5,44	D.S	3,48
% ERROR	0,538	% ERROR	0,715
%CV	0,387	%CV	0,248

Tabla 6. Día II - Mediciones para el equipo Metrohm 712.

ANALISTA I		ANALISTA II	
# Medición	1413 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	# Medición	1413 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C
1	1408	1	1413
2	1401	2	1402
3	1399	3	1409
4	1412	4	1426
5	1410	5	1412
6	1401	6	1408
7	1398	7	1403
8	1398	8	1416
9	1403	9	1425
10	1401	10	1411
PROMEDIO	1403	PROMEDIO	1413
D.S	5,09	D.S	8,07
% ERROR	0,701	% ERROR	0,035
%CV	0,363	%CV	0,572

Tabla 7. Día III - Mediciones para el equipo Metrohm 712.

PATRONES DE CONDUCTIVIDAD - ANALISTA I			PATRONES DE CONDUCTIVIDAD - ANALISTA II		
# Medición	84 $\mu\text{S/cm}$ @ 25°C	12880 $\mu\text{S/cm}$@ 25° C	# Medición	84 $\mu\text{S/cm}$ @ 25°C	12880 $\mu\text{S/cm}$@ 25° C
1	83,61	12790	1	82,65	12220
2	83,22	12550	2	81,41	12150
3	82,52	12560	3	85,44	12760
4	82,03	12530	4	85,51	12720
5	83,30	12390	5	85,21	12660
6	83,88	12510	6	84,79	12630
7	83,53	12470	7	84,11	12560

PATRONES DE CONDUCTIVIDAD - ANALISTA I			PATRONES DE CONDUCTIVIDAD - ANALISTA II		
# Medición	84 $\mu\text{S/cm}$ @ 25°C	12880 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	# Medición	84 $\mu\text{S/cm}$ @ 25°C	12880 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C
8	83,60	12410	8	84,13	12500
9	83,30	12360	9	84,10	12470
10	83,23	12290	10	83,76	12430
PROMEDIO	83,2	12486	PROMEDIO	84,1	12510
D.S	0,552	139	D.S	1,29	202
% ERROR	0,926	3,06	% ERROR	0,132	2,87
%CV	0,664	1,11	%CV	1,53	1,62

Tabla 8. Día IV- Mediciones para el equipo Metrohm 712.

PATRONES DE CONDUCTIVIDAD - ANALISTA I			PATRONES DE CONDUCTIVIDAD - ANALISTA II		
# Medición	84 $\mu\text{S/cm}$ @ 25°C	12880 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	# Medición	84 $\mu\text{S/cm}$ @ 25°C	12880 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C
1	83,13	12710	1	84,4	12360
2	82,96	12490	2	83,91	12330
3	82,48	12390	3	83,7	12290
4	82,26	12490	4	83,73	12250
5	85,28	12500	5	83,76	12230
6	84,24	12510	6	83,55	12190
7	83,29	12350	7	83,41	12130
8	84,52	12420	8	83,19	12080
9	83,53	12410	9	82,72	12090
10	83,8	12370	10	82,4	12080
PROMEDIO	83,5	12464	PROMEDIO	83,5	12203
D.S	0,935	104	D.S	0,583	105
% ERROR	0,537	3,23	% ERROR	0,623	5,26
%CV	1,12	0,835	%CV	0,698	0,863

4.1.1. Precisión. Este parámetro estadístico se evalúa en términos de la Repetibilidad y precisión intermedia.

4.1.1.1 Repetibilidad. Se expresó en términos de la desviación estándar y coeficiente de variación. En las Tablas 9 y 10 se presentó la desviación estándar y coeficiente de variación para los datos presentados en las Tablas 5, 6,7 y 8. Estos resultados se obtuvieron durante los cuatro días de mediciones:

Tabla 9. Evaluación de la Repetibilidad-I.

ANALISTAS	ANALISTA I			ANALISTA II		
	84	12880	1413	84	12880	1413
Patrón	$\mu\text{S/cm @ } 25^\circ \text{ C}$	$\mu\text{S/cm @ } 25^\circ \text{ C}$	$\mu\text{S/cm @ } 25^\circ \text{ C}$	$\mu\text{S/cm @ } 25^\circ \text{ C}$	$\mu\text{S/cm @ } 25^\circ \text{ C}$	$\mu\text{S/cm @ } 25^\circ \text{ C}$
D.S	0,552	139	5,44	1,29	202	3,48
%C.V	0,664	1,11	0,387	1,53	1,62	0,248
Criterio de Aceptación:				CV \leq 10%		

Tabla 10. Evaluación de la Repetibilidad-II.

ANALISTAS	ANALISTA I			ANALISTA II		
	84	12880	1413	84	12880	1413
Patrón	$84 \mu\text{S/cm @ } 25^\circ \text{ C}$	$\mu\text{S/cm @ } 25^\circ \text{ C}$	$\mu\text{S/cm @ } 25^\circ \text{ C}$	$84 \mu\text{S/cm @ } 25^\circ \text{ C}$	$\mu\text{S/cm @ } 25^\circ \text{ C}$	$\mu\text{S/cm @ } 25^\circ \text{ C}$
D.S	0,94	104,05	5,09	0,58	105,31	8,07
%C.V	1,12	0,83	0,36	0,7	0,86	0,57
Criterio de Aceptación:				CV \leq 10%		

Dado el criterio de aceptación, los coeficientes de variación calculados son aceptables para los dos grupos de trabajo.

4.1.1.2 Precisión Intermedia. Se expresó en términos de la varianza (TEST ANOVA). En la Tabla 11 se muestra los factores calculados para el patrón de 1413 $\mu\text{S/cm}$.

Tabla 11. Evaluación de la precisión intermedia de conductividad por analista.

Número	Analista 1	Analista 2
	1413 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	1413 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C
1	1409	1404
2	1405	1398
3	1401	1406
4	1400	1401
5	1399	1403
6	1412	1398
7	1404	1409
8	1401	1405
9	1415	1404
10	1408	1401
11	1408	1413
12	1401	1402
13	1399	1409
14	1412	1426
15	1410	1412
16	1401	1408
17	1398	1403
18	1398	1416
19	1403	1425
20	1401	1411
F Calculado	2,69	
F Tabulado	4,10	
Criterio de aceptación $F_{cal} < F_{tab}$		

Tabla 12. Evaluación de la precisión intermedia de Analista I (variación por día)

Número	DIA 1	DÍA 2
	1413 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	1413 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C
1	1409	1413
2	1405	1402
3	1401	1409
4	1400	1426
5	1399	1412
6	1412	1408
7	1404	1403
8	1401	1416
9	1415	1425
10	1408	1411
11	1404	1408
12	1398	1401
13	1406	1399
14	1401	1412
15	1403	1410
16	1398	1401
17	1409	1398
18	1405	1398
19	1404	1403
20	1401	1401
F Calculado		3,04
F Tabulado		4,07
Criterio de aceptación $F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$		

Dado el criterio de aceptación ($F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$), la comparación de las medidas que se emplearon en análisis de varianza (ANOVA), demostró que no hay diferencias significativas entre los grupos de datos analizados. Como no existieron

diferencias significativas, se demostró estadísticamente que las variaciones realizadas al método, no tienen influencia significativa.

4.1.2 Exactitud. El sesgo es la diferencia entre el valor promedio obtenido de los resultados de prueba con respecto a un valor de referencia aceptado o conocido, en este caso los valores de referencias son las soluciones de conductividad de 84, 12880 y 1413 $\mu\text{S/cm}$. En la Tabla 13 y 14 se presentó el porcentaje de error para los datos presentados en la Tablas 5, 6, 7 y 8.

Tabla 13. Evaluación de la Exactitud-I.

ANALISTA	ANALISTA I			ANALISTA II		
Patrón	84 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	12880 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	1413 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	84 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	12880 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	1413 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C
% Error	0,93	3,06	0,54	0,13	2,87	0,71
Criterio de Aceptación:				%Error \leq 10%		

Tabla 14. Evaluación de la Exactitud-II.

ANALISTA	ANALISTA I			ANALISTA II		
Patrón	84 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	12880 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	1413 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	84 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	12880 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C	1413 $\mu\text{S/cm}$ @ 25° C
% Error	0,54	3,23	0,7	0,13	5,26	0,04
Criterio de Aceptación:				%Error \leq 10%		

Se obtuvo porcentajes de error menores de 10% para los patrones de 84, 12880 y 1413 $\mu\text{S/cm}$. Se determinó que el método es exacto para valores de este rango de trabajo.

4.1.3 Aplicabilidad. El método de medición de conductividad en el Laboratorio de Físicoquímica de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC), ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará, Piedecuesta, aplica en aguas

superficiales, subterráneas y de producción en el rango de 0,01 a 2000 mS/cm, de acuerdo a las especificaciones del equipo.

Se presentó a continuación la medición de la conductividad a muestras con o sin carga de grasa respectivamente:

Tabla 15. Aplicabilidad de conductividad en aguas de producción.

Número	AGUA DE PRODUCCIÓN	AGUA DE PRODUCCION
	1 μ S/cm @ 25° C	2 μ S/cm @ 25° C
1	57930	5421
2	57950	5385
3	57560	5389
4	57530	5398
5	5765 0	5392
6	57650	5399
7	57740	5383
8	57830	5403
9	57630	5372
10	57620	5396
Promedio	57709	5396
D.S.	148,28	10,88
%CV	0,26	0,2

Dado el criterio de aceptación, el coeficiente de variación calculado para las muestras es menor al 10%, por tal motivo, el método es aplicable y cumple con el criterio de aceptación.

4.1.4. Determinación de la incertidumbre. En la Tabla 16 se encuentran las fuentes de incertidumbre, la incertidumbre combinada, los grados de libertad y la Incertidumbre Expandida de la medición para el equipo de trabajo. Para la

obtención de estas fuentes de incertidumbre se anexan los cálculos correspondientes (Anexos B1-B8).

Tabla 16. Cálculo en la Incertidumbre de la medición Metrohm 712.

Fuentes de Incertidumbre	0.1-9.999	10 a 99.99	100 a	1000- 1999
	mS/cm	mS/cm	999.9 mS/cm	ms/cm
Repetibilidad de las lecturas		1,08 X 10 ³		
Incertidumbre del instrumento de medición		1,60 X 10 ³		
Resolución del instrumento	8,33X 10 ⁻⁸	8,33X 10 ⁻⁶	8,33X 10 ⁻⁴	8,33X10 ⁻²
Error máximo no corregido del instrumento	8,30X 10 ⁻⁴	8,33X10 ⁻²	8,33	33,3
Incertidumbre del MRC		6,41		
Sumatoria Incertidumbres	2,69 X 10 ³	2,69 X 10 ³	2,70X 10 ³	2,72X10 ³
Incertidumbre combinada (uc)	51,87	51,87	51,95	52,19
Grados de Libertad (Vef)	49,51	49,51	49,81	50,74
Factor de Cobertura (K)	1,67	1,67	1,67	1,67
Incertidumbre Expandida de la medición ±U	86,8 mS/cm	86,8 mS/cm	87,0 mS/cm	87,4 mS/cm

4.1.5 Carta control. Se implementó la carta de control midiendo la conductividad a un patrón una vez a la semana como está programado en el laboratorio CIC-FQ, y de esta manera se estableció si los resultados son confiables en el seguimiento del comportamiento del método.

Tabla 17. Límites de Control y Aviso para Equipo Metrohm 712.

Patrón de 84 µS/cm @ 25° C		
Límite control	LCS	86,3
	LCI	80,8

Límite aviso	LAS	85,4
	LAI	81,8

Figura 13. Carta de Control K 84 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para Equipo Metrohm 712.

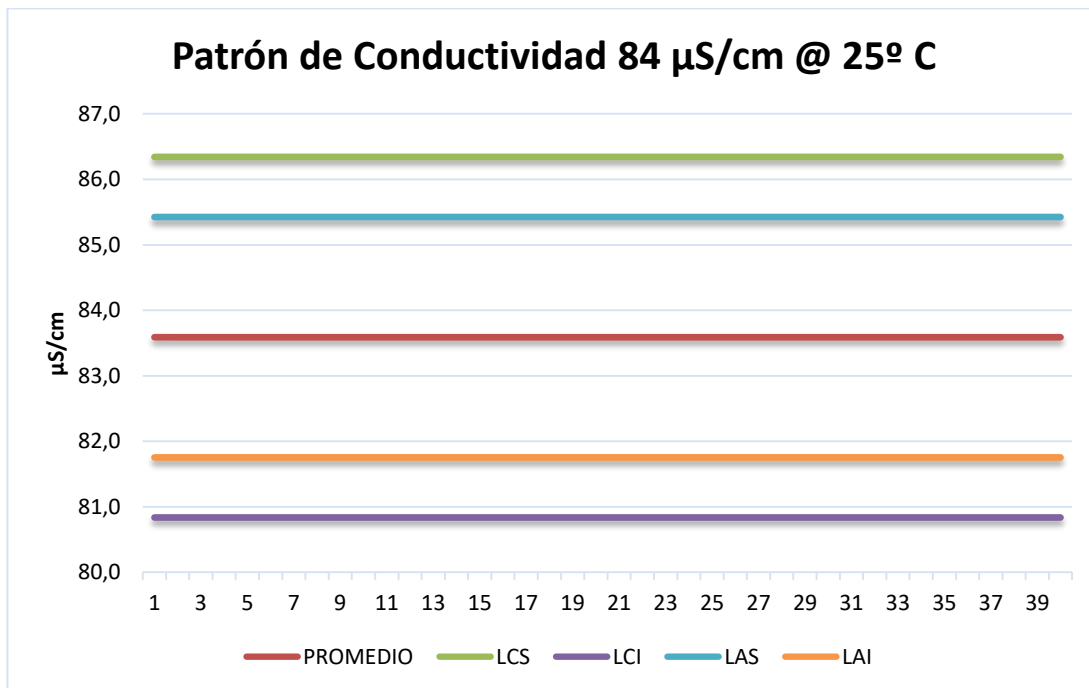
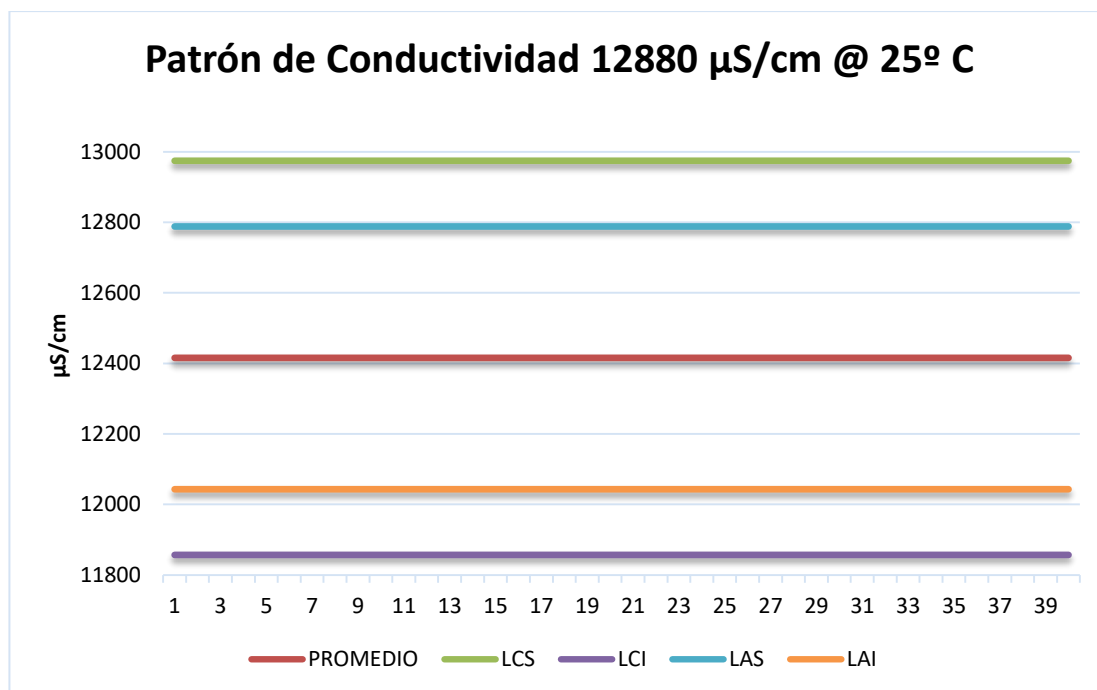


Tabla 18. Límites de Control y Aviso para Equipo Metrohm 712.

Patrón de 12880 $\mu\text{S}/\text{cm}$ @ 25° C		
Límite control	LCS	12975
	LCI	11857
Límite aviso	LAS	12788
	LAI	12043

Figura 14. Carta de Control K 12880 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para Equipo Metrohm 712.



4.2. RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DEL MÉTODO DE ALCALINIDAD TOTAL

Se procedió inicialmente a la estandarización de las soluciones de H_2SO_4 y se prepararon los patrones correspondientes para la elaboración de las curvas de calibración para los rangos de alcalinidad baja y alta, respectivamente (ANEXOS C1-C2).

4.2.1 Linealidad. A continuación, se presentan las diferentes concentraciones con sus respectivos volúmenes en la realización de la curva de verificación de rango bajo y rango alto.

Tabla 19. Determinación de la curva de verificación para rango bajo y rango alto.

Concentración (N)	Patrón mg CaCO_3/L	Volumen de H_2SO_4 (mL)			Promedio Vol. de H_2SO_4 (mL)	D.S.	%CV
0,0936	5,00	0,300	0,320	0,360	0,327	0,031	9,35

Concentración (N)	Patrón mg CaCO3/L	Volumen de H2SO4 (mL)			Promedio Vol. de H2SO4 (mL)	D.S.	%CV
	6,00	0,400	0,400	0,400	0,400	0,000	0,000
	8,00	0,500	0,480	0,460	0,480	0,020	4,17
	10,0	0,620	0,600	0,600	0,607	0,012	1,90
	20,0	1,14	1,12	1,12	1,13	0,012	1,03
	20,0	0,200	0,220	0,220	0,210	0,012	5,41
0,0184	50,0	0,540	0,540	0,540	0,540	0,000	0,00
	100,0	1,09	1,07	1,10	1,09	0,015	1,41
	250	2,59	2,64	2,64	2,62	0,029	1,10

Condiciones ambientales de laboratorio trabajadas: 23-26°C.

Figura 15. Evaluación de la linealidad, Uso de H₂SO₄ 0,0184 N.

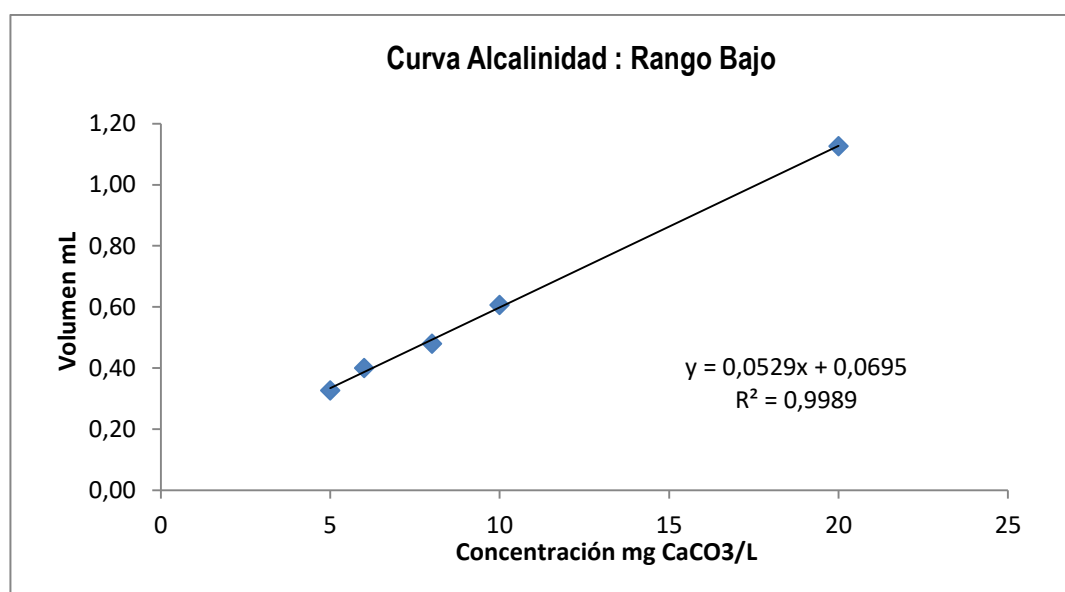
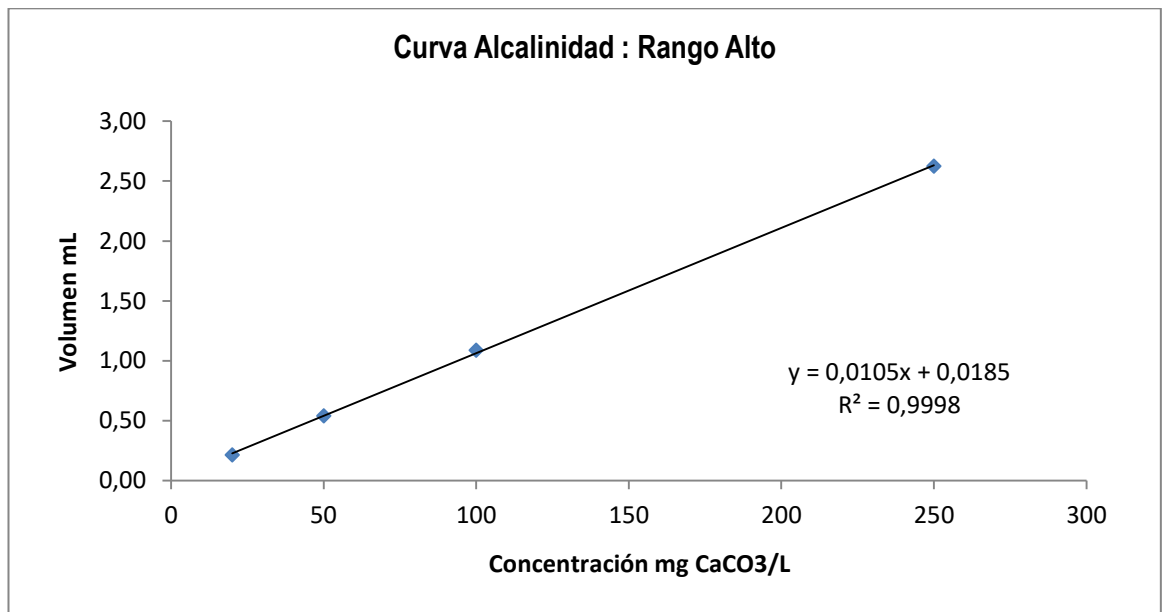


Figura 16. Evaluación de la linealidad, Uso de H₂SO₄ 0,0936 N.



La linealidad se considera como el intervalo de concentración sobre el cual el método produce resultados proporcionales a la misma. Como criterio de aceptación se tiene que el coeficiente de relación debe ser $R^2 \geq 0.995$. Debido a la linealidad de los resultados obtenidos (Tabla 5), se verificó que el método en el rango de 5 a 250 mg CaCO₃/L es lineal y se lograron los resultados esperados.

4.2.2 Precisión

4.2.2.1 Repetibilidad. En la Tabla 20, se presentan los volúmenes de titulante obtenidos al realizar las réplicas de los patrones de 10 mg CaCO₃ /L y 50 mg CaCO₃ /L

Tabla 20. Volúmenes y concentraciones de los patrones de alcalinidad total

Número	Patrón 10 mg CaCO ₃ /L			Patrón 50 mg CaCO ₃ /L	
	V (mL) inicial	V (mL) final	mg CaCO ₃ /L	V (mL)	mg CaCO ₃ /L
1	0,520	0,540	9,20	0,54	50,5
2	0,560	0,600	9,57	0,54	50,5
3	0,560	0,600	9,57	0,54	50,5
4	0,580	0,620	9,94	0,56	52,4
5	0,580	0,620	9,94	0,53	49,6
6	0,540	0,580	9,20	0,54	50,5
7	0,560	0,600	9,57	0,56	52,4
8	0,560	0,580	9,94	0,54	50,5
9	0,560	0,580	9,94	0,54	50,5
10	0,560	0,580	9,94	0,54	50,5
Promedio	-	-	9,68	-	50,8
Desviación Estándar DS	-	-	0,303	-	0,888
%CV	-	-	3,13	-	1,75
%Error	-	-	3,22	-	1,65
Criterio de Aceptación %CV y %Error <10%					

Dado el criterio de aceptación, el coeficiente de variación calculado para los patrones es menor al 10%, por tal motivo, el método es aplicable y cumple con el criterio de aceptación.

4.2.2.2 Precisión intermedia

Tabla 21. Evaluación de la precisión intermedia. (Baja alcalinidad)

Número	Analista	Analista
	1	2
	mg CaCO ₃ /L	mg CaCO ₃ /L
1	9,20	9,94
2	9,57	9,94
3	9,57	9,57
4	9,94	9,94
5	9,94	9,94
6	9,20	9,57
7	9,57	10,30
8	9,94	10,30
9	9,94	9,94
10	9,94	9,57
F Calculado	2,92	
F Tabulado	4,41	
Criterio de aceptación	Fcal < Ftab	

Tabla 22. Evaluación de la precisión intermedia. (Alta alcalinidad)

Número	Analista	Analista
	1	2
	mg CaCO ₃ /L	mg CaCO ₃ /L
1	49,4	50,5
2	48,4	49,4
3	49,4	51,5
4	49,4	49,4
5	51,5	49,4
6	51,5	49,4
7	49,4	51,5
8	51,5	51,5

9	51,5	51,5
10	51,5	51,5
F Calculado	0,165	
F Tabulado	4,41	
Criterio de aceptación $F_{cal} < F_{tab}$		

Dado el criterio de aceptación ($F_{cal} < F_{tab}$), la comparación de las medidas empleando análisis de varianza (ANOVA), demostró que no hay diferencias significativas entre los grupos de datos analizados. Como no existen diferencias significativas, se demostró estadísticamente que las variaciones realizadas al método (analista), no tienen influencia sobre el resultado.

4.2.3. Límite de cuantificación

Tabla 23. Determinación del límite de cuantificación para alcalinidad total

Alcalinidad Patrón 5 mg CaCO ₃ /L								
Muestra	pH inicial	pH intermedio	pH final	Concentración ácido (N)	Volumen inicial (mL)	Volumen final (mL)	Concentración mg CaCO ₃ /L	% Error
1	8,00	4,96	4,44	0,0184	0,28	0,30	4,78	4,32
2	8,00	4,89	4,57	0,0184	0,30	0,32	5,15	3,04
3	8,00	4,6	4,33	0,0184	0,32	0,36	5,15	3,04
					Promedio	-	5,03	
					D.S.	-	0,212	
					%CV	-	4,22	
					% Error	-	0,587	

El Laboratorio de Físicoquímica de la CIC acepta como Límite de cuantificación para Alcalinidad 5 mg CaCO₃/L, puesto que presentó un %CV<10% y un % Error<10% (Ver Tabla 25).

4.2.4. Exactitud. Para este criterio se evalúa el sesgo (%Error) En la Tabla 24 se presentó el porcentaje de error obtenido de los resultados relacionados en la Tabla 22. Dado el criterio de aceptación (%Error ≤ 10%), el método de Alcalinidad es exacto.

Tabla 24. Evaluación de la exactitud para patrones de alcalinidad total.

%Error	Patrón 10	Patrón 50
	mg CaCO ₃ /L	mg CaCO ₃ /L
	3.22	1.65
Criterio de Aceptación	%Error ≤10%	

4.2.5. Aplicabilidad. El método volumétrico verificado para la medición de Alcalinidad en el Laboratorio de Fisicoquímica de la CIC, aplica en aguas potables, superficiales, subterráneas, residuales industriales y residuales domésticas. Por lo tanto, dado el criterio de aceptación, el coeficiente de variación calculado para las muestras fue menor al 10%(Tabla 25) por tal motivo, el método es aplicable.

Tabla 25. Aplicabilidad del método de alcalinidad total.

Número	mL de H ₂ SO ₄	Agua de producción 1 mg CaCO ₃ /L	mL de H ₂ SO ₄	Muestra Real Agua potable mg CaCO ₃ /L	mL de H ₂ SO ₄	Agua de producción 2 mg CaCO ₃ /L
1	6,12	573	0,40	37,4	5,00	468
2	6,16	577	0,40	37,4	5,02	470
3	6,12	573	0,39	36,5	5,04	472
Promedio	-	574	-	37,1	-	470
DS	-	2,16	-	0,540	-	1,87
%CV	-	0,38	-	1,46	-	0,398
Criterio de aceptación					%CV≤10%	

4.2.6 Incertidumbres. En la Tabla 26 se encuentran las fuentes de incertidumbre, la incertidumbre combinada, los grados de libertad y la Incertidumbre Expandida de la medición para el equipo usado. La determinación de cada tipo de incertidumbres se adjunta en los anexos D1-D7.

Tabla 26. Cálculo en la Incertidumbre de la medición de alcalinidad total empleando el equipo HQ30d.

Fuentes de Incertidumbre	
Repetibilidad de las lecturas	8,88x10 ⁻²
Incertidumbre del instrumento de medición	0,01
Resolución del instrumento	8,33x 10 ⁻⁶
Error máximo no corregido del instrumento	1,63 x 10 ⁻¹
Incertidumbre del MRC	6,25 x 10 ⁻⁶
Sumatoria Incertidumbres	2,51 x 10 ⁻²
Incertidumbre combinada (uc)	0,5
Grados de Libertad Vef	79,7
Factor de Cobertura K	1,67
Incertidumbre Expandida de la medición ±U	± 0,84

4.2.7. Carta de control. Para llevar un control sobre el método se elaboró la carta de control midiendo la Alcalinidad en un patrón de concentración establecida y de esta manera, se estableció si los resultados son confiables basados en el monitoreo continuo de las mediciones tomadas.

Tabla 27. Límites de Control y Aviso para Alcalinidad – Rango Bajo.

Límites		Rango bajo 10 mg CaCO₃/L
Límite	LCS	10,59
Control	LCI	8,77

Límite	LAS	10,28
Aviso	LAI	9,07

Figura 17. Carta de Control de alcalinidad baja (10 mg CaCO₃/L).

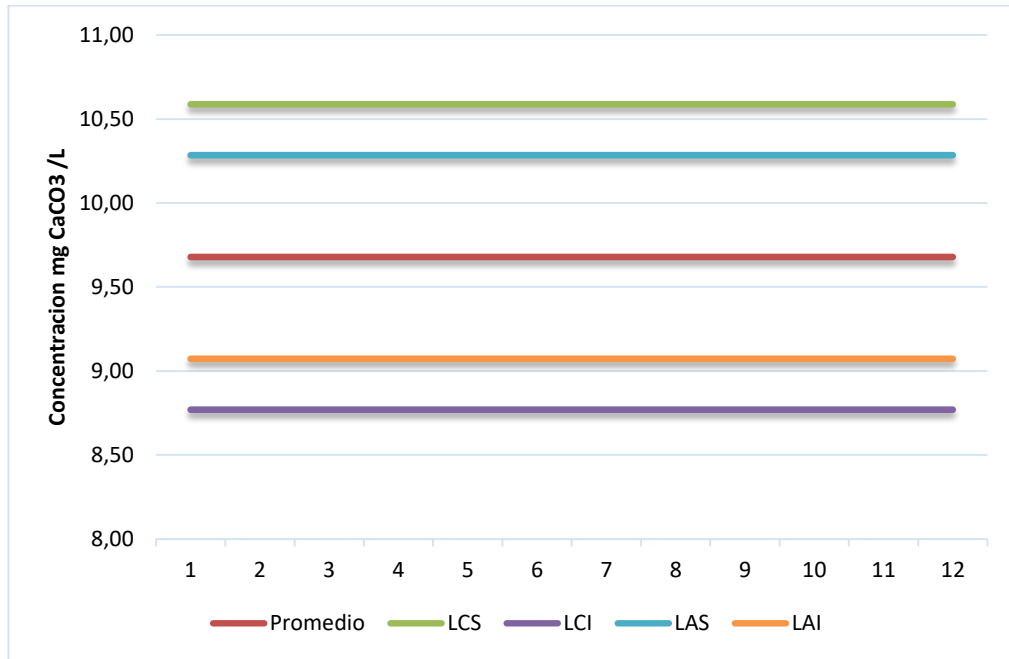
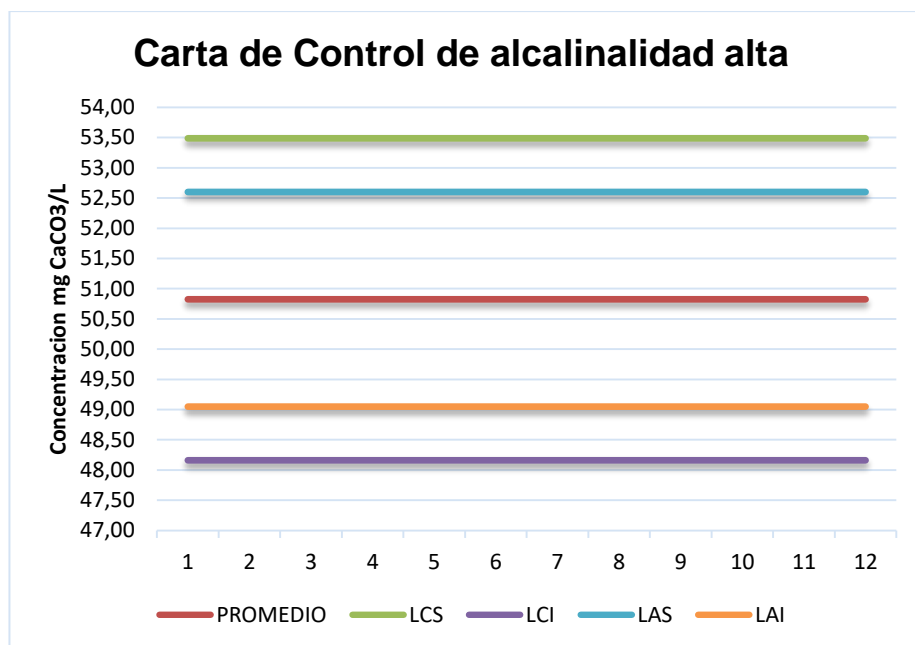


Tabla 28. Límites de Control y Aviso para Alcalinidad – Rango Alto.

Límites		Rango alto 50 mg CaCO ₃ /L
Límite	LCS	53,5
Control	LCI	48,2
Límite	LAS	52,6
Aviso	LAI	49,1

Figura 18. Carta de Control de alcalinidad alta (50 mg CaCO₃/L).

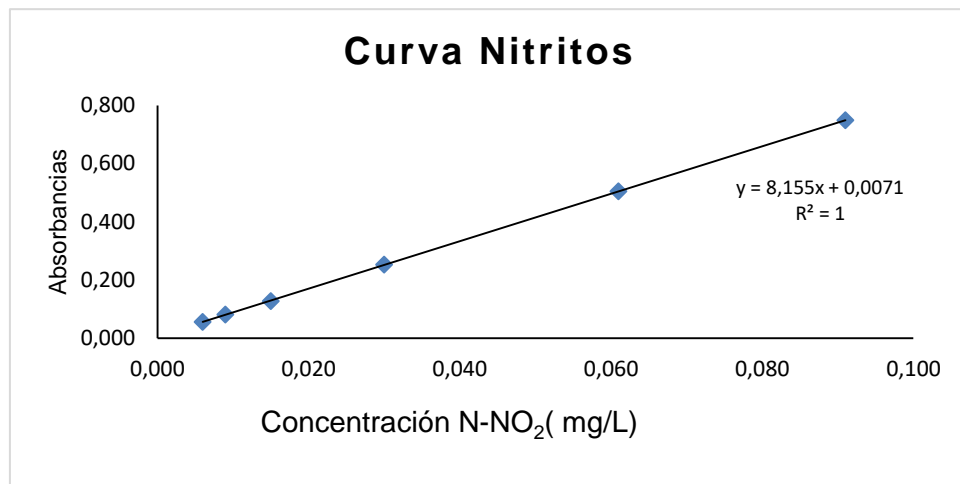


4.3. RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DEL MÉTODO DE NITRITOS

Se realizaron las respectivas diluciones para la preparación de los patrones de la curva de calibración, teniendo en cuenta la concentración de nitritos de la forma N-NO₂, a partir de un patrón primario de nitrito de 1000 NO₂ mg/L (ANEXO E).

4.3.1. Linealidad. Debido a la linealidad de los resultados que se obtuvieron (Figura 5), se determinó 0.006-0.091 N-NO₂ mg/L como intervalo de trabajo.

Figura 19. Curva de calibración nitritos 2017.



4.3.2. Sensibilidad

Tabla 29. Sensibilidad del método de Nitritos.

CURVA	PENDIENTE	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN	CRITERIO DE ACEPTACIÓN
2017	8,155	1,000	$R^2 \geq 0,995$

Dado el criterio de aceptación, el coeficiente de correlación obtenido cumple con dicho criterio.

4.3.3. Límite de detección del método (LDM). El límite de detección del método para los blancos fue $LDM = 3,25 \times 10^{-4}$ como nos lo indica la Tabla 30.

Tabla 30. Determinación del límite de detección del método de nitritos.

Número	Absorbancia Blanco	Concentración Blanco NO ₂ mg/L
1	0,000	0,0009
2	0,002	0,0006
3	0,001	0,0007
4	-0,001	0,0010

Número	Absorbancia Blanco	Concentración Blanco NO ₂ mg/L
5	0,001	0,0007
6	0,001	0,0007
7	0,000	0,0009
8	0,001	0,0007
9	0,001	0,0007
10	0,000	0,0009
Promedio	----	0,0008
D.S	----	1,034x 10 ⁻⁴
LDM	----	3,25 x 10 ⁻⁴

4.3.4. Límite de cuantificación del método (LQM). El Laboratorio de Físicoquímica de CIC estableció como Límite de cuantificación para nitritos 0,006 mg N-NO₂/L dado los resultados obtenidos en donde se obtiene un %Error y %CV ≤10. (Ver tabla 31)

Tabla 31. Determinación del límite de Cuantificación del método de nitritos.

PATRON 0,006 NO₂ mg/L		
REPLICAS	ABS	CONC
1	0,057	0,0061
2	0,056	0,0060
3	0,057	0,0061
4	0,056	0,0060
5	0,058	0,0062
6	0,060	0,0065
7	0,057	0,0061
8	0,057	0,0061
9	0,057	0,0061
10	0,056	0,0060
PROMEDIO	0,057	0,0061

D.S	0,0001
% ERROR	2,19
% CV	2,39

4.3.5. Precisión

4.3.5.1 Repetibilidad. La precisión se evaluó en términos de la repetibilidad, como se indica en la tabla 32, por lo tanto, se cumplió con el criterio de aceptación establecido, por lo tanto, el método de nitritos es preciso.

Tabla 32. Concentración de patrones de nitritos para la evaluación de la precisión.

Número	Concentración N-NO ₂ mg/L		
	0.006	0.030	0.091
1	0,006	0,030	0,091
2	0,006	0,030	0,092
3	0,006	0,031	0,092
4	0,006	0,031	0,092
5	0,006	0,029	0,092
6	0,007	0,030	0,092
7	0,006	0,030	0,091
8	0,006	0,031	0,091
9	0,006	0,031	0,091
10	0,006	0,030	0,092
Promedio	0,006	0,030	0,092
Con. Teórica	0,006	0,030	0,091
D.S.	1,47x10 ⁻⁴	4,10x10 ⁻⁴	3,84x10 ⁻⁴
%CV	2,39	1,36	0,420
%Error	2,19	0,961	0,565
Criterio de aceptación			%CV≤10%

4.3.5.2 Precisión intermedia

Tabla 33. Evaluación de la precisión intermedia del método de nitritos.

Número	Analista	Analista
	1 mg N- NO ₂ /L	2 mg N- NO ₂ /L
1	0,031	0,030
2	0,031	0,032
3	0,031	0,032
4	0,031	0,032
5	0,032	0,031
6	0,031	0,030
7	0,031	0,031
8	0,032	0,031
9	0,031	0,031
10	0,031	0,031
F Calculado		0,138
F Tabulado		4,41

Dado el criterio de aceptación ($F_{cal} < F_{tab}$), la comparación de las medias empleando análisis de varianza (ANOVA), demuestra que no hay diferencias significativas entre los grupos de datos analizados, por lo tanto, también se concluyó que el método es preciso.

4.3.6 Exactitud. Se evaluó en términos del porcentaje de error (%E) y el porcentaje de recuperación (%R) tal como se indica en las tablas 34 y 35 respectivamente:

Tabla 34. Evaluación de la exactitud para nitritos

	0.006 mg N- NO ₂ /L	0.030 mg N- NO ₂ /L	0.091 mg N- NO ₂ /L
%Error	2,19	1,36	0,420
Criterio de Aceptación	%Error ≤10%		

Tabla 35. Porcentaje de recuperación de nitritos.

	MR: Muestra Real NO ₂ mg/L	MA: Muestra Adicionada NO ₂ mg/L	%Recuperación
	0,019	0,029	109
	0,020	0,029	109
	0,021	0,029	109
	0,021	0,029	109
	0,021	0,029	110
	0,021	0,029	109
	0,021	0,029	109
	0,021	0,028	107
	0,021	0,029	110
	0,019	0,029	110
Promedio	0,021	0,029	109.
Criterio de Aceptación %R	85-115%		

Para ambos casos y dado el criterio de aceptación ($90 \leq \%R \leq 110$, y $\%Error \leq 10\%$) se confirmó que el método de nitritos es exacto.

4.3.7 Aplicabilidad. Se midió nitritos a una muestra de agua residual, se presenta en la tabla 36 y 37 los resultados obtenidos para la muestra y sus adicionados correspondientes:

Tabla 36. Absorbancias para evaluar la precisión de nitritos.

Absorbancias		
Número	Muestra Real	Muestra Adicionada
1	0,160	0,240
2	0,171	0,240
3	0,179	0,240
4	0,176	0,240
5	0,177	0,241
6	0,182	0,240
7	0,181	0,240
8	0,182	0,239
9	0,160	0,241
10	0,144	0,241

Tabla 37 Concentraciones para muestra real de nitritos y su adicionado.

Concentración N-NO₂ mg/L		
Número	Muestra Real	Muestra Adicionada
1	0,019	0,029
2	0,020	0,029
3	0,021	0,029
4	0,021	0,029
5	0,021	0,029
6	0,021	0,029
7	0,021	0,029
8	0,021	0,028
9	0,021	0,029
10	0,019	0,029
Promedio	0,021	0,029
D.S	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$

%CV	5,02	0,271
Criterio de aceptación	%CV≤10%	

Dado el criterio de aceptación, el coeficiente de variación calculado para las muestras es menor al 10%, por tal motivo, se confirmó que el método es aplicable y cumplió con el criterio de aceptación.

4.3.8. Incertidumbre. Las fuentes de incertidumbre se enuncian en los ANEXOS F1-F7, se determinó todas las correspondientes contribuciones de incertidumbres propias del método, tal como se indica en la tabla 38.

Tabla 38. Fuentes de error y determinación de la incertidumbre del método de Nitritos.

Fuentes de Incertidumbre	Valor Incertidumbre	Grados de Libertad
Incertidumbre del patrón MRC U(pat)	1,00 x10 ⁻³	Infinito
Diluciones del patrón primario U(dil)	5,40 x10 ⁻³	Infinito
Volumen de la muestra U(v)	8,22 x10 ⁻³	Infinito
Curva de calibración U(ccal)	5,93x10 ⁻³	n-2
Lectura Fotométrica(eq)	3,40 x 10 ⁻⁶	Infinito
Repetibilidad de las lecturas U(rep)	4,22x10 ⁻³	n-1
Incertidumbre combinada	1,23x 10 ⁻²	
Grados de libertad Vef	65,81	
Factor de cobertura K	2,32	

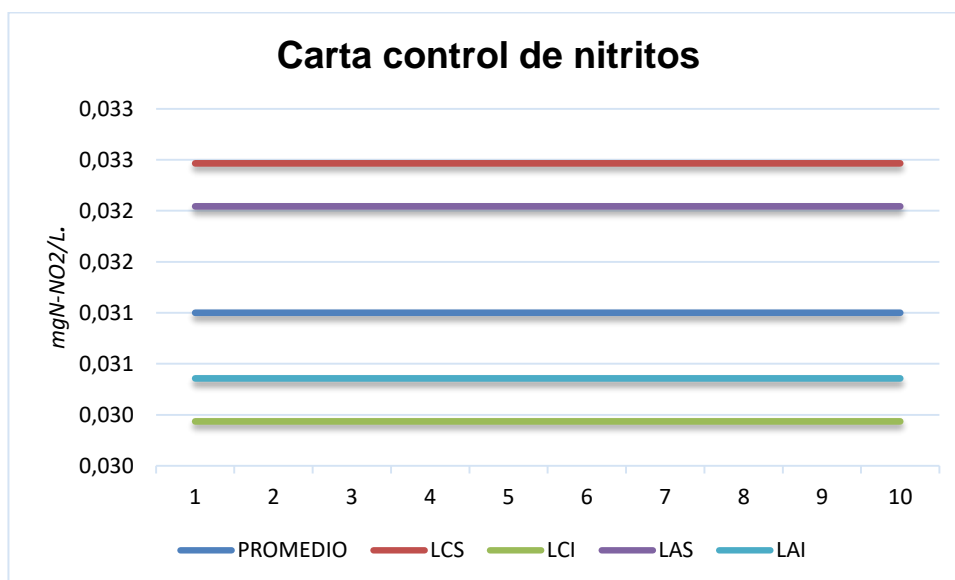
Incertidumbre Expandida de la medición $\pm U$ mg/L	$2,85 \times 10^{-2}$
--	-----------------------

4.3.9. Carta de control. Por último, se estableció como seguimiento del método con su carta de control respectiva, determinándose sus límites y grafico correspondiente:

Tabla 39. Límites de Control y Aviso para nitritos.

Límites		0,030 mgN-NO ₂ /L
Límite	LCS	0,0325
Control	LCI	0,0299
Límite	LAS	0,0320
Aviso	LAI	0,0304

Figura 20. Carta de Control de Nitritos 0,030 mgN-NO₂/L.

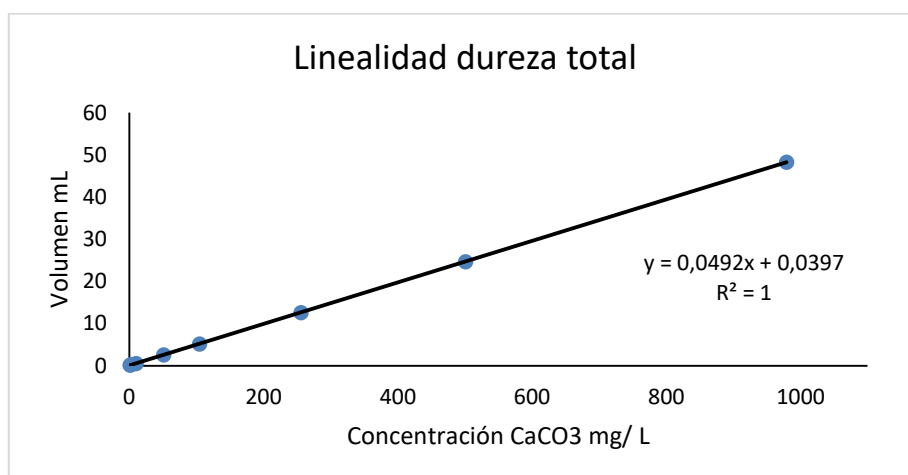


4.4. RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DEL MÉTODO DE DUREZA TOTAL

Se procedió inicialmente a la estandarización de las soluciones de EDTA y se prepararon los patrones correspondientes para la elaboración de las curvas de calibración (ANEXOS G-H).

4.4.1. Linealidad. Debido a la linealidad de los resultados obtenidos (ANEXO IX), se verificó que el método en el rango de 1 a 1000 mg CaCO₃/L es lineal y se logran los resultados esperados.

Figura 21. Evaluación de la linealidad para dureza total.



4.4.2. Límite de detección del método (LDM). Se estimó como LDM para el método una concentración de 0,000 CaCO₃ mg/L, como se expresa en la tabla

Tabla 40. Determinación del límite detección del método de dureza total.

Número	Volumen EDTA (mL)	Concentración Blanco mg CaCO ₃ /L
1	0,00	0,000
2	0,00	0,000
3	0,00	0,000
4	0,00	0,000
5	0,00	0,000
6	0,00	0,000
7	0,00	0,000
8	0,00	0,000
9	0,00	0,000
10	0,00	0,000
Promedio	0,00	0,000
Desviación Estándar DS	----	0,000
LDM	----	0,000

4.4.3 Límite de cuantificación del método (LQM). El Laboratorio de Físicoquímica de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC) estableció como Límite de cuantificación para Dureza total 1 mg/L, puesto que presentó un %CV≤10% y un % Error del 1,50% (Ver Tabla 41).

Tabla 41. Determinación del límite de cuantificación para dureza total.

Concentración Teórica mg CaCO ₃ /L	Volumen EDTA Final mL	Concentración a diluir mg CaCO ₃ /L	Volumen a diluir mL	Concentración Experimental, mg CaCO ₃ /L
1	100	1000	0,10	1,02
1	100	1000	0,10	1,02
1	100	1000	0,10	1,02
%Error Relativo			1,50 %	

4.4.4 Precisión

4.4.4.1 Repetibilidad. En la Tabla 42 y 43 se presentó los volúmenes de titulante (EDTA) obtenidos con las respectivas concentraciones de los patrones

Tabla 42. Volúmenes y concentraciones para patrones de dureza total.

Número	Patrón 1000 mg CaCO ₃ /L	
	EDTA (mL)	mg CaCO ₃ /L
1	9,70	985
2	9,70	985
3	9,78	993
4	9,74	989
5	9,84	999
6	9,78	993
7	9,70	985
8	9,76	991
9	9,78	993
10	9,80	995
Promedio	-	990
D.S.	-	4,83
%CV	-	0,487
%Error	-	0,956

Tabla 43. Volúmenes y concentraciones de los patrones y muestra de dureza total.

Número	Patrón 1 mg CaCO ₃ /L		Patrón 3 mg CaCO ₃ /L		Patrón 10 mg CaCO ₃ /L		Patrón 100 mg CaCO ₃ /L		Patrón 500 mg CaCO ₃ /L	
	EDTA (mL)	mg CaCO ₃ /L	EDTA (mL)	mg CaCO ₃ /L	EDTA (mL)	mg CaCO ₃ /L	EDTA (mL)	mg CaCO ₃ /L	EDTA (mL)	mg CaCO ₃ /L
1	0.10	1.02	0.32	3.25	0.50	10.15	5.00	101.50	12.20	495.32
2	0.10	1.02	0.30	3.05	0.50	10.15	5.00	101.50	12.52	508.31
3	0.10	1.02	0.30	3.05	0.50	10.15	5.02	101.91	12.52	508.31
4	0.10	1.02	0.30	3.05	0.52	10.56	5.02	101.91	12.50	507.50
5	0.10	1.02	0.30	3.05	0.52	10.56	5.02	101.91	12.46	505.88
6	0.10	1.02	0.30	3.05	0.50	10.15	5.00	101.50	12.58	510.75
7	0.10	1.02	0.30	3.05	0.50	10.15	5.00	101.50	12.58	510.75
8	0.10	1.02	0.30	3.05	0.50	10.15	5.04	102.31	12.52	508.31
9	0.10	1.02	0.32	3.25	0.52	10.56	5.08	103.12	12.52	508.31
10	0.10	1.02	0.30	3.05	0.52	10.56	5.02	101.91	12.35	501.00
Promedio	-	1.02	-	3.09	-	10.31	-	101.91	-	506.44
DS	-	0.0	-	0.09	-	0.21	-	0.51	-	4.78
%CV	-	0.0	-	2.77	-	2.03	-	0.50	-	0.94
%Error	-	1.50	-	2.85	-	3.12	-	1.91	-	1.29
Criterio de Aceptación							%CV y %Error ≤ 10%			

Dado el criterio de aceptación, el coeficiente de variación calculado para los patrones es menor a 10%; es aceptado. El método cumplió con el criterio de aceptación.

4.4.4.2. Precisión intermedia. Dado el criterio de aceptación ($F_{cal} < F_{tab}$), la comparación de las medias empleando análisis de varianza (ANOVA), demostró que no hay diferencias significativas entre los grupos de datos analizados (Tabla 44). Como no existen diferencias significativas, se demostró estadísticamente que el método es preciso.

Tabla 44. Evaluación de la precisión intermedia para dureza total.

Número	Analista 1	Analista 2
	mg CaCO ₃ /L	mg CaCO ₃ /L
1	10,2	10,2
2	10,2	10,6
3	10,2	10,6
4	11,0	10,2
5	10,2	10,6
6	10,6	10,2
7	10,2	9,74
8	10,2	10,2
9	10,2	10,6
10	10,2	10,6
F Calculado	0,105	
F Tabulado	4,41	
Criterio de aceptación $F_{cal} < F_{tab}$		

4.4.5 Exactitud. Se evaluó en términos del sesgo (% Error) para los diferentes patrones (Tabla 45) donde se cumplió el criterio de aceptación.

Tabla 45. Evaluación de la exactitud de dureza total.

%Error	1 mg	3 mg	10 mg	100 mg	500 mg	1000 mg
	CaCO ₃ /L	CaCO ₃ /L	CaCO ₃ /L	CaCO ₃ /L	CaCO ₃ /L	CaCO ₃ /L
	1,50	2,85	3,12	1,91	1,29	0,956

Criterio de Aceptación	%Error ≤ 10%
-------------------------------	---------------------

4.4.6 Aplicabilidad. El método de dureza total tuvo aplicabilidad, (%CV ≤ 10%) en una muestra de agua de producción.

Tabla 46. Aplicabilidad del Método de Dureza Total.

REPLICA	pH inicial	pH final	V(mL) EDTA	mg CaCO3/L
1	3,238	10,087	6,9	3502
2	3,203	10,041	6,86	3481
3	3,189	10,013	6,82	3461
4	3,211	10,003	6,82	3461
5	3,169	10,004	6,82	3461
6	3,153	10,029	6,82	3461
7	3,103	10,049	6,82	3461
8	3,077	10,027	6,84	3471
9	3,057	10,016	6,82	3461
10	3,039	10,06	6,84	3471
PROMEDIO				3469
D.S				13,4
%CV				0,385

4.4.7 Incertidumbres. En la Tabla 47 se encuentran las fuentes de incertidumbre, la incertidumbre combinada, los grados de libertad y la Incertidumbre Expandida de la medición (Anexos I1-I9)

Tabla 47. Fuentes de incertidumbres y determinación de incertidumbre expandida de la medición de dureza total.

Fuentes de Incertidumbre	Valor Incertidumbre Bureta: 5mL	Grados de libertad
Incertidumbre del patrón MRC U(pat)	5,00E-03	Infinito
Diluciones del patrón primario U(dil)	7,29E-03	Infinito
Incertidumbre del volumen de la muestra U(v)	8,22E-03	Infinito
Incertidumbre del volumen de patrón de dureza total usado para la estandarización del EDTA. U(st1)	1,30E-03	Infinito
Incertidumbre del volumen de EDTA usado para la estandarización U(st2)	3,89E-03	Infinito
Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar U(pfs)	9,95E-04	Infinito
Incertidumbre del punto final de la valoración de una muestra U(pfm)	2,95E-02	Infinito
Incertidumbre de la Repetibilidad U(rep)	1,53E-03	-
Incertidumbre combinada	0,050	-
Grados de libertad Vef	10623172	-
Factor de cobertura K	2	-

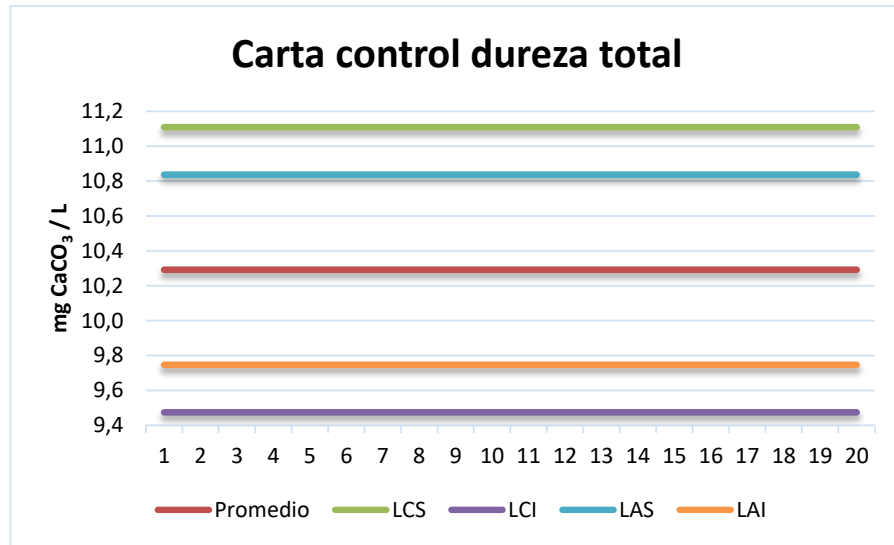
Fuentes de Incertidumbre	Valor Incertidumbre Bureta: 5mL	Grados de libertad
Incertidumbre Expandida de la medición $\pm U$	0,101	

4.4.8 Carta control. Para llevar un control sobre el método se elaboró una carta de control midiendo dureza total en un patrón como se tenía programado en el laboratorio FQ-CIC, y de esta manera estableció si los resultados son confiables.

Tabla 48. Límites de Control y aviso para dureza total.

Límites		CaCO ₃ mg/L
Límite Control	LCS	11,1
Límite Aviso	LAI	9,75
Límite Control	LCI	9,48
Límite Aviso	LAS	10,8

Figura 22. Carta de Control dureza total.

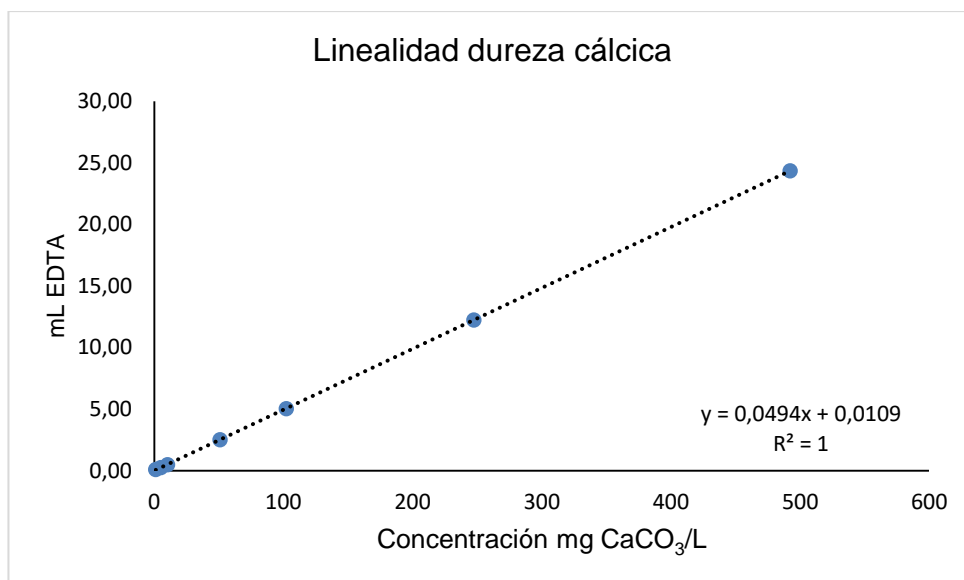


4.5 RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DEL MÉTODO DUREZA CÁLCICA:

Se procedió inicialmente a la estandarización de las soluciones de EDTA y se prepararon los patrones correspondientes para la elaboración de las curvas de calibración para I (ANEXOS J-K).

4.5.1. Linealidad. Debido a la linealidad de los resultados obtenidos (Anexo XII), se verificó que el método en el rango de 1 a 500 mg CaCO₃/L es lineal y se logró los resultados esperados.

Figura 23. Evaluación de la linealidad para dureza cálcica.



4.5.2. Límite de detección del método. Con la medición de los blancos del método se estimó como LDM= 0,000 mg CaCO₃/L tal como se indica en la Tabla 49.

Tabla 49. Determinación del límite de detección para dureza cálcica.

Número	Volumen EDTA (mL)	Concentración Blanco mg/L
1	0,00	0,000
2	0,00	0,000
3	0,00	0,000
4	0,00	0,000
5	0,00	0,000
6	0,00	0,000
7	0,00	0,000
8	0,00	0,000
9	0,00	0,000
10	0,00	0,000

Número	Volumen EDTA (mL)	Concentración Blanco mg/L
Promedio	0,00	0,000
Desviación Estándar DS	----	0,000
LDM	----	0,000

4.5.3. Límite de cuantificación del método (LQM). El Laboratorio de Fisicoquímica de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC) estableció como límite de cuantificación para Dureza cálcica 1 mg/L, puesto que presentó un %CV<10% y un % Error del 0.81% (Ver Tabla 55):

Tabla 50. Determinación de los límites de cuantificación para dureza cálcica.

REPLICA	pH inicial	pH final	Vol. EDTA mL	mg CaCO ₃ /L
1	4,84	12,125	0,1	1,01
2	4,862	12,168	0,1	1,01
3	4,25	12,125	0,1	1,01
4	5,545	12,057	0,12	1,21
5	5,094	12,282	0,1	1,01
6	4,923	12,146	0,12	1,21
7	4,747	12,087	0,1	1,01
8	4,926	12,14	0,12	1,21
9	5,05	12,056	0,1	1,01
10	4,25	12,125	0,1	1,01
PROMEDIO				1,07
D.S				0,098
%CV				9,11
%ERROR				7,06

4.5.4. Precisión

4.5.4.1 Repetibilidad. Dado el criterio de aceptación, el coeficiente de variación calculado para los patrones es menor al 10%(Tabla 51 y 52); es aceptado. El método cumplió con el criterio de aceptación.

Tabla 51. Volúmenes y concentraciones de los patrones de dureza cálcica.

Número	Patrón 1		Patrón 5		Patrón 10		Patrón 100 mg	
	mg CaCO ₃ /L		mg CaCO ₃ /L		mg CaCO ₃ /L		CaCO ₃ /L	
	EDTA (mL)	mg CaCO ₃ /L	EDTA(mL)	mg CaCO ₃ /L	EDTA (mL)	mg CaCO ₃ /L	EDTA (mL)	mg CaCO ₃ /L
1	0,10	1,01	0,50	5,05	0,52	10,1	4,94	99,9
2	0,10	1,01	0,50	5,05	0,52	10,1	5,04	102
3	0,10	1,01	0,50	5,05	0,50	9,70	5,02	101
4	0,12	1,21	0,52	5,25	0,52	10,1	4,92	99,4
5	0,10	1,01	0,50	5,05	0,48	9,29	4,90	99,0
6	0,12	1,21	0,50	5,05	0,48	9,29	5,00	101
7	0,10	1,01	0,50	5,05	0,56	10,9	5,16	104
8	0,12	1,21	0,50	5,05	0,52	10,1	4,94	99,8
9	0,10	1,01	0,52	5,25	0,50	9,70	4,88	98,6
10	0,10	1,01	0,52	5,25	0,48	9,29	4,80	97,0
Promedio	-	1,07	-	5,11	-	9,86	-	100
D.S.	-	0,098	-	0,098	-	0,511	-	2,02
%CV	-	9,11	-	1,91	-	5,18	-	2,01
%Error	-	7,06	-	2,21	-	1,42	-	0,192
Criterio de Aceptación %CV ≤10%								

Tabla 52. Volúmenes y concentraciones de los patrones de dureza cálcica.

Patrón 500 mg CaCO₃/L	
EDTA (mL)	mg CaCO₃/L
4,94	499
4,88	493
4,86	491
4,96	501
4,86	491
4,96	501
4,92	497
4,94	499
5,00	505
4,92	497
Promedio	497.
D.S.	4,65
%CV	0,934
%Error	0,535

4.5.4.2 Precisión intermedia. La precisión intermedia se expresó en términos de la varianza (TEST ANOVA). Dado el criterio de aceptación ($F_{cal} < F_{tab}$) (Tabla 53), la comparación de las medias que se empleó el análisis de varianza (ANOVA), demostró que no hay diferencias significativas entre los grupos de datos analizados. Como no existen diferencias significativas, se demostró que el método es preciso.

Tabla 53. Evaluación de la precisión intermedia de dureza cálcica.

Número	Analista	Analista
	1	2
	mg	mg
	CaCO₃/L	CaCO₃/L

1	10,1	10,1
2	9,70	10,1
3	10,1	9,70
4	10,1	10,1
5	10,1	10,1
6	9,70	9,70
7	10,1	10,1
8	10,1	10,1
9	9,70	10,1
10	10,1	10,1
F Calculado	0,243	
F Tabulado	4,41	
Criterio de aceptación	$F_{cal} < F_{tab}$	

4.5.5. Exactitud. Se determinó la exactitud del método por medio del sesgo o porcentaje de error (%E) .Se obtuvo porcentajes de error menores del 10%. Dado el criterio de aceptación el método de Dureza Cálctica es exacto.

Tabla 54. Evaluación de la exactitud para dureza cálcica.

%Error	1 mg	5 mg	10 mg	100 mg	500 mg
	CaCO ₃ /L	CaCO ₃ /L	CaCO ₃ /L	CaCO ₃ /L	CaCO ₃ /L
	7,06	2,21	1,42	0,192	0,535
Criterio de Aceptación: %Error ≤10%					

También se pudo expresar la exactitud del método por medio del porcentaje de recuperación (%R) a los adicionados de la muestra.

Tabla 55. Volumen y Concentración de las muestras adicionadas para determinación del porcentaje de recuperación.

Número	Volumen	Muestra	%Recuperación
	Muestra Adicionada (mL)	Adicionada mg CaCO ₃ /L	
1	47,5	63,4	94,8
2	47,5	63,4	94,8
3	47,5	63,8	96,5
4	47,5	62,6	91,4
5	47,5	64,2	98,2
6	47,5	63,0	93,1
7	47,5	63,0	93,1
8	47,5	63,0	93,1
9	47,5	63,0	93,1
10	47,5	63,4	94,8
Promedio	-	63,3	94,3
D.S.	-	0,468	1,97
%CV	-	0,740	2,09
Criterio de aceptación %R			85-115%

Se obtuvo porcentajes de recuperación en un rango entre 90 - 110% y porcentajes de error menores al 10%. Dado el criterio de aceptación, se confirmó de nuevo la exactitud del método

4.5.6. Aplicabilidad. El método de dureza cálcica tiene aplicabilidad ya que se obtuvo un %CV ≤ 10% en una muestra de agua de producción, tal como se indica en la tabla 56.

Tabla 56. Aplicabilidad del método de dureza cálcica.

MUESTRA AGUA SUPERFICIAL	
Vol. EDTA (mL)	mg CaCO ₃ /L

2,14	2161
2,14	2161
2,14	2161
2,14	2161
2,14	2161
2,18	2202
2,14	2161
2,06	2081
2,04	2060
2,12	2141
PROMEDIO	2145
D.S.	42,4
%CV	1,98

4.5.7 Incertidumbre. Las fuentes de incertidumbre para el parámetro dureza cálcica son las enunciadas en la Tabla 57. Se determinó cada una de las fuentes de error de incertidumbre (Anexos L1-L9).

Tabla 57. Fuentes de incertidumbre y determinación de la incertidumbre expandida de la medición de dureza cálcica.

Fuentes de Incertidumbre	Valor Incertidumbre Bureta: 10mL	Grados de Libertad
Incertidumbre del patrón MRC U(pat)	1,00E-02	Infinito
Diluciones del patrón primario U(dil)	3,56E-03	Infinito
Incertidumbre del volumen de la muestra U(v)	1,29E-02	Infinito
Incertidumbre del volumen de patrón de dureza total-	1,51E-03	Infinito

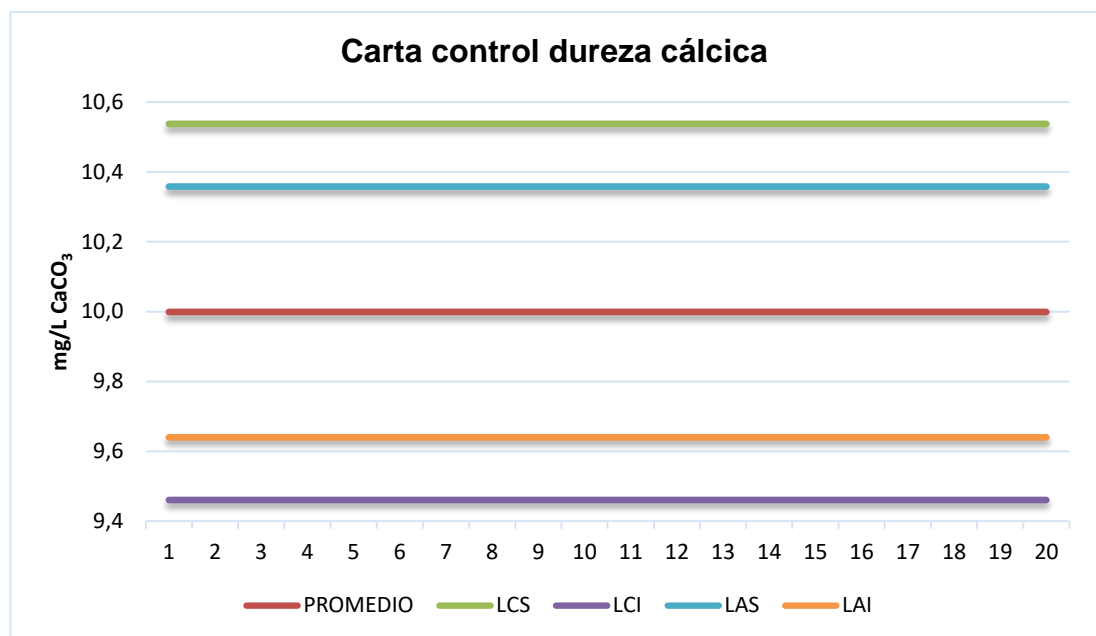
Fuentes de Incertidumbre	Valor Incertidumbre Bureta: 10mL	Grados de Libertad
cálcica usado para la estandarización del EDTA. U(st1)		
Incertidumbre del volumen de EDTA usado para la estandarización U(st2)	3,89E-02	Infinito
Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar U(pfs)	3,60E-05	Infinito
Incertidumbre del punto final de la valoración de una muestra U(pfm)	1,76E-02	Infinito
Incertidumbre de la Repetibilidad U(rep)	2,94E-03	n-1
Incertidumbre combinada	0,046	-
Grados de libertad Vef	539378	-
Factor de cobertura K	2	-
Incertidumbre Expandida de la medición ±U	0,092	

4.5.8 Carta control. Se llevó un seguimiento al método es necesario llevar una carta de control midiendo dureza cálcica a un patrón de concentración establecida como está establecido en el laboratorio FQ-CIC y de esta manera, se demostró la confiabilidad en las mediciones propias del método.

Tabla 58. Límites de control y aviso para dureza cálcica.

Límites		CaCO ₃ mg/L
Límite	LCS	10,5
Control	LCI	9,46
Límite	LAS	10,4
Aviso	LAI	9,64

Figura 24. Carta de control dureza cálcica.

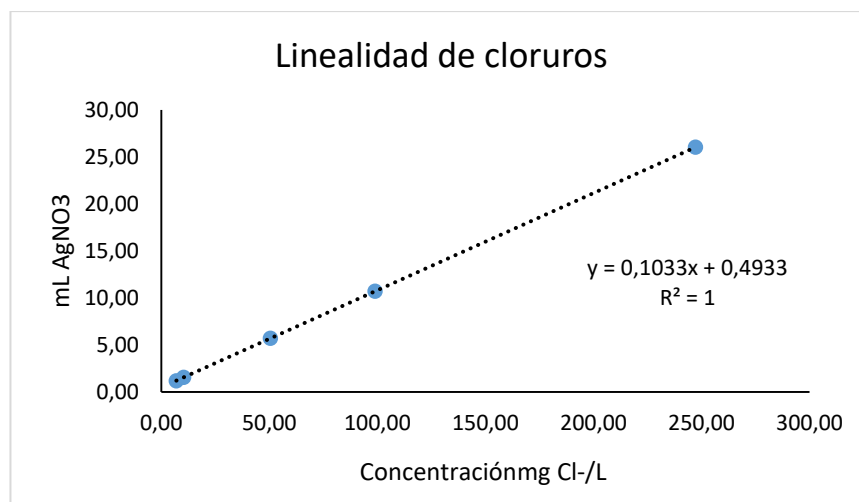


4.6. RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DEL MÉTODO DE CLORUROS

Se procedió inicialmente a la estandarización del AgNO₃ y se prepararon los patrones correspondientes para la elaboración de las curvas de calibración (ANEXO M).

4.6.1. Linealidad. Debido a la linealidad de los resultados que se obtuvieron (ANEXO N) se obtuvo porcentajes de error menores al 10%.

Figura 25. Evaluación de la linealidad de Cloruros.



4.6.2. Límite de detección del método (LDM). Con la medición de los blancos del método se estimó como LDM= 0,559 mg Cl⁻/L tal como se indica en la Tabla 59.

Tabla 59. Datos para la determinación del límite de detección de Cl⁻.

Número	Vol. AgNO ₃ (mL)	Concentración Blanco mg Cl ⁻ /L
1	0,42	4,06
2	0,38	3,68
3	0,38	3,68
4	0,40	3,87
5	0,40	3,87
6	0,44	4,26
7	0,42	4,06
8	0,40	3,87
9	0,40	3,87
10	0,40	3,87
Promedio	----	3,91

Número	Vol. AgNO ₃ (mL)	Concentración Blanco mg Cl ⁻ /L
Desviación Estándar DS	----	0,178
LDM	----	0,559

4.6.3. Límite de cuantificación del método (LQM). El Laboratorio de Físicoquímica de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC) estableció como Límite de cuantificación para Cloruros 7 mg Cl⁻/L, puesto que presentó un %CV<10% y un % Error <10% (Ver Tabla 60)

Tabla 60. Determinación del límite de cuantificación de cloruros

PATRONES mg Cl ⁻ /L	pH inicial	pH final	Vol. AgNO ₃ (mL)	mg Cl ⁻ /L
7	6,073	8,258	1,22	7,55
7	6,109	7,966	1,20	7,36
7	5,923	7,599	1,18	7,16
7	6,102	7,937	1,20	7,36
7	6,101	8,246	1,18	7,16
7	5,924	8,071	1,18	7,16
7	5,766	8,226	1,18	7,16
7	6,308	8,19	1,22	7,55
7	5,897	8,34	1,18	7,16
7	6,160	8,218	1,22	7,55
PROMEDIO				7,29
D.S.				0,180
%CV				2,44
% Error				4,15

4.6.4. Precisión

4.6.4.1 Repetibilidad. Se expresó en términos del %CV para los diferentes patrones de cloruros, donde se cumplió el criterio de aceptación establecido. Por lo tanto, el método de cloruros es preciso.

Tabla 61. Volúmenes y concentraciones de los patrones de cloruros.

Número	Patrón 7 ppm Cl ⁻		Patrón 10 ppm Cl ⁻		Patrón 250 ppm Cl ⁻	
	V AgNO ₃ (mL)	mg Cl ⁻ /L	V AgNO ₃ (mL)	mg Cl ⁻ /L	V AgNO ₃ (mL)	mg Cl ⁻ /L
1	1,22	7,55	1,52	10,8	25,80	245
2	1,20	7,36	1,44	10,1	25,16	239
3	1,18	7,16	1,44	10,1	26,20	249
4	1,20	7,36	1,56	11,2	25,88	246
5	1,18	7,16	1,48	10,5	25,64	244
6	1,18	7,16	1,40	9,68	26,56	253
7	1,18	7,16	1,40	9,68	26,24	250
8	1,22	7,55	1,44	10,1	26,00	247
9	1,18	7,16	1,44	10,1	25,36	241
10	1,22	7,55	1,44	10,1	26,80	255
Promedio	-	7,29	-	10,2	-	246
D.S.	-	0,178	-	0,490	-	4,93
%CV	-	2,44	-	4,78	-	2,00
%Error	-	4,15	-	2,37	-	1,55
Criterio de Aceptación %CV y %Error					≤10%	

4.6.4.2. Precisión intermedia. Se aplicó a una muestra única variando una de las condiciones, en este caso se evaluó la precisión intermedia variando el analista. Esta se expresa en términos de la varianza (TEST ANOVA).

Tabla 62. Evaluación de la precisión intermedia para cloruros.

Número	Analista 1	Analista 2
	mg Cl ⁻ /L	mg Cl ⁻ /L
1	10,1	10,5
2	9,68	9,68
3	10,5	9,68
4	10,8	10,8
5	9,68	10,1
6	9,68	9,68
7	9,86	9,68
8	10,1	9,68
9	10,1	9,68
10	10,1	10,45
F Calculado	0,044	
F Tabulado	4,41	
Criterio de aceptación $F_{cal} < F_{tab}$		

Dado el criterio de aceptación ($F_{cal} < F_{tab}$), la comparación de las medias empleando análisis de varianza (ANOVA), demuestra que no hubo diferencias significativas entre los grupos de datos analizados. Como no existen diferencias significativas, se demostró estadísticamente que las variaciones realizadas al método (analista), no tienen influencia sobre el resultado, por tanto, el método de cloruros es preciso.

4.6.5 Exactitud. Los porcentajes de error para los principales patrones de cloruros cumplieron el criterio de aceptación y se obtuvo $\%E \leq 10\%$ como se indican en la Tabla 63.

Tabla 63. Evaluación de la exactitud del método de cloruros.

%Error	7 mg	10 mg	250 mg
	Cl ⁻ /L	Cl ⁻ /L	Cl ⁻ /L
	4,15	2,37	1,55

Criterio de Aceptación	%Error ≤10%
-------------------------------	--------------------

4.6.6 Aplicabilidad. El método argentométrico verificado para la medición de Cloruros en el Laboratorio de Fisicoquímica de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC) en el rango de trabajo de 10 a 250 mg Cl⁻/L. Dado el criterio de aceptación, el coeficiente de variación calculado para las muestras es menor al 10%, por tal motivo, el método fue aplicable.

Tabla 64. Aplicabilidad de cloruros en muestras de agua de producción.

Muestra mg Cl-/L	Vol. AgNO3(mL)	mg Cl-/L
M1	3,40	28,3
M2	3,40	28,3
M3	3,48	29,0
M4	3,40	28,3
M5	3,48	29,0
M6	3,44	28,7
M7	3,40	28,3
M8	3,44	28,7
M9	3,36	27,9
M10	3,36	27,9
PROMEDIO		28,4
D.S.		0,416
%CV		1,46

4.6.7. Incertidumbres. Las fuentes de incertidumbre para el parámetro Cloruros son las enunciadas en la Tabla 65, los cálculos necesarios para la determinación de las fuentes de incertidumbre se muestran en los anexos O1-O9.

Tabla 65. Fuentes de incertidumbre y determinación de la incertidumbre expandida de la medición de cloruros.

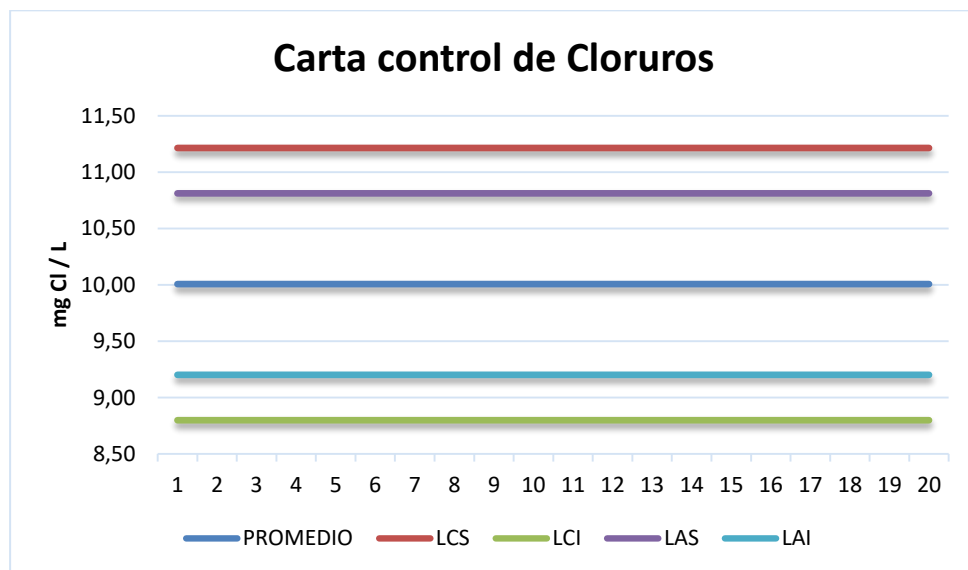
Fuentes de Incertidumbre	Valor Incertidumbre	Grados de Libertad
Incertidumbre del patrón MRC U(pat)	5,000E-03	Infinito
Diluciones del patrón primario U(dil)	1,246E-02	Infinito
Incertidumbre del volumen de NaCl (patrón de Cloruros) usado para la estandarización del AgNO ₃ . U(st1)	1,511E-03	Infinito
Incertidumbre del volumen de AgNO ₃ usado para la estandarización U(st2)	3,899E-02	Infinito
Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar U(pfs)	1,732E-04	Infinito
Incertidumbre del volumen de la muestra U(v)	4,82E-03	Infinito
Incertidumbre del punto final de la valoración de una muestra U(pfm)	1,858E-02	Infinito
Incertidumbre de la Repetibilidad U(rep)	6,236E-03	n-1
Incertidumbre combinada		0,046
Grados de libertad Vef		26399
Factor de cobertura K		2
Incertidumbre Expandida de la medición ±U		0,092

4.6.8 Carta de control. Se llevó un seguimiento al método es necesario llevar una carta de control midiendo cloruros a un patrón de concentración como está establecido en el laboratorio FQ-CIC y de esta manera, se demostró la confiabilidad en las mediciones propias del método.

Tabla 66. Límites de control y aviso para la determinación de cloruros

Límites		mg Cloruro/L
Límite	LCS	11.2
Control	LCI	8.80
Límite	LAS	10.8
Aviso	LAI	9.20

Figura 26. Carta de control de cloruros.

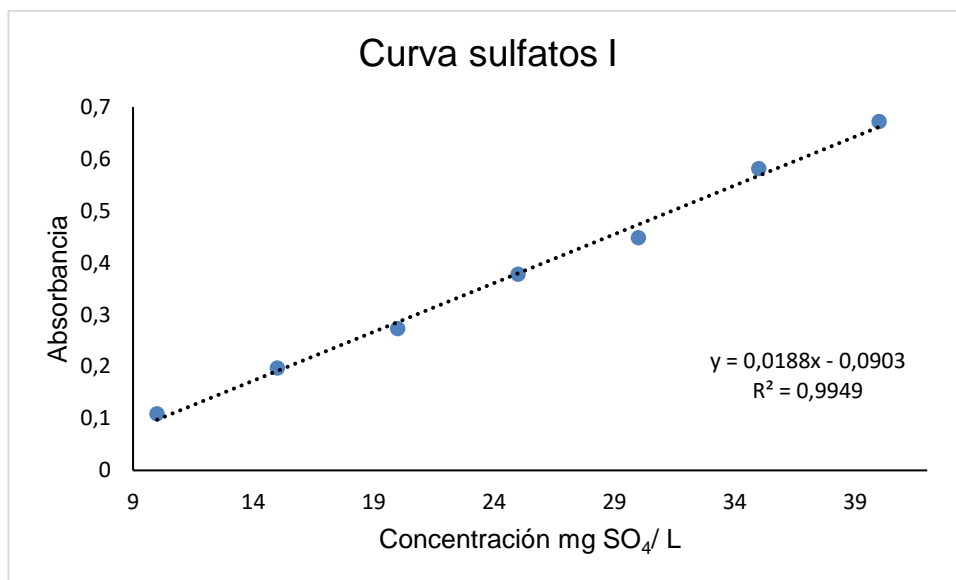


4.7. RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN DEL MÉTODO DE SULFATOS

4.7.1 Verificación Inicial del método

4.7.1.1 Linealidad. Debido a la linealidad de los resultados que se obtuvieron (**ANEXO P**) se obtuvo porcentajes de error menores al 10%.

Figura 27. Curva de Calibración de Sulfatos-I.



La ecuación de la recta que corresponde a la curva de calibración es la siguiente

$$\text{Concentración} = \frac{\text{Absorbancia} + 0,0903}{0,0188} \quad \text{Ecuación 2}$$

4.7.1.2 Sensibilidad. La sensibilidad se mide como la pendiente de la curva de calibración. A continuación, se muestran la pendiente para la curva de calibración.

Tabla 67. Sensibilidad del método sulfatos.

CURVA	PENDIENTE	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN	CRITERIO DE ACEPTACIÓN
Julio 2017	0,0188	0,9949	R ² ≥ 0,9950

Dado el criterio de aceptación, el coeficiente de correlación obtenido no alcanza a cumplir con dicho criterio. Por lo tanto, para mejorar el coeficiente de correlación, se decidió trabajar como rango lineal del método al intervalo de 8

mg SO₄/ L a 40 mg SO₄/ L . Con lo cual se logró mejorar el valor de la sensibilidad (Tabla 68)

Figura 28. Curva de Calibración de Sulfatos-II.

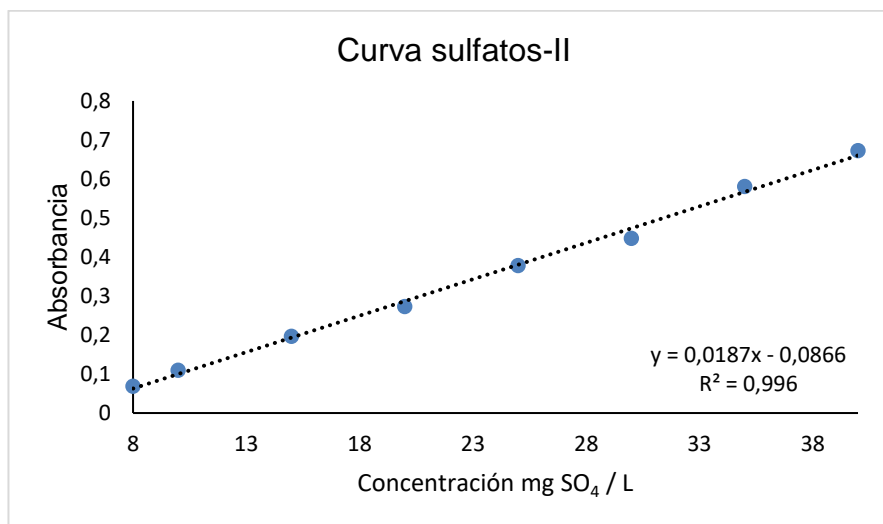


Tabla 68. Sensibilidad del método-II.

CURVA	PENDIENTE	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN	CRITERIO DE ACEPTACIÓN
Julio 2017-II	0,0187	0,9960	R ² ≥0,9950

4.7.1.3 Límite de detección. Se realizaron 10 mediciones al blanco (agua destilada) y se calcularon las señales de absorbancia en concentración con la respectiva curva.

Tabla 69. Determinación del límite de detección para sulfatos.

Número	Absorbancia Blanco	Concentración Blanco mg SO ₄ /L
1	0,000	4,60
2	0,000	4,60
3	0,000	4,60
4	-0,001	4,55
5	-0,002	4,49
6	0,043	6,90
7	0,043	6,90
8	0,043	6,90
9	0,043	6,90
10	0,043	6,90
Promedio	----	5,73
D.S	----	1,23
LDM	----	3,86

Se concluye que el límite de detección del método para los blancos es LDM= 3,86

4.7.1.4 Límite de cuantificación. El Laboratorio de Fisicoquímica de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC) declaró inicialmente como Límite de cuantificación para sulfatos 8 mg SO₄/L dado los resultados obtenidos (ver tabla 69) en donde se obtiene un %Error y %CV ≤10:

Tabla 70. Determinación del Límite de Cuantificación (LQ).

PATRON 8 mg/L SO ₄ ⁻²		
REPLICAS	ABS	mg SO ₄ /L
1	0,073	8,53
2	0,073	8,53
3	0,070	8,37

PATRON 8 mg/L SO ₄ ⁻²		
REPLICAS	ABS	mg SO ₄ /L
4	0,081	8,96
5	0,077	8,75
6	0,086	9,23
7	0,089	9,39
8	0,070	8,37
9	0,075	8,64
10	0,068	8,27
PROMEDIO	-	8,71
D.S		0,378
% ERROR		8,82
% CV		4,34

4.7.2 Precisión.

4.7.2.1 Repetibilidad. Para evaluar la precisión en sulfatos se preparó diez veces los patrones de 8 y 25 mg SO₄/L (Tabla 70). Dado el criterio de aceptación, el coeficiente de variación calculado para los estándares, es aceptado.

Tabla 71. Concentraciones para la evaluación de la precisión para sulfatos.

Número	Concentración mg/L sulfatos	
	8 mg SO ₄ /L	25 mg SO ₄ /L
1	8,53	24,8
2	8,53	24,1
3	8,37	26,0
4	8,96	27,6
5	8,75	24,3
6	9,23	28,1

Número	Concentración mg/L sulfatos	
	8 mg	25 mg
	SO ₄ /L	SO ₄ /L
7	9,39	26,0
8	8,37	29,5
9	8,64	25,9
10	8,27	26,6
Promedio	8,71	26,3
DS	0,378	1,71
%CV	4,34	6,49
%Error	8,32	5,16
Criterio de Aceptación		%C.V. ≤10%

4.7.2.2. **Precisión intermedia.** Se evaluó la precisión intermedia variando el analista. Esta se expresó en términos de la varianza (TEST ANOVA).

Tabla 72. Evaluación de la precisión intermedia sulfatos.

Número	Analista 1	Analista 2
1	25,6	29,2
2	26,9	30,1
3	26,7	27,5
4	27,0	29,4
5	23,9	29,2
6	23,9	28,3
7	22,7	27,6
8	24,1	28,1
9	27,9	28,6
10	27,0	27,5
F Calculado	22,0	
F Tabulado	4.41	

Dado el criterio de aceptación ($F_{cal} < F_{tab}$), la comparación de las medias empleando análisis de varianza (ANOVA), demuestra que SI hay diferencias significativas entre los grupos de datos analizados. Por lo tanto, no se cumple con el criterio de aceptación

4.7.3. Planteamiento de una nueva curva de calibración. Como no es válido trabajar por debajo de 10 mg SO_4/L y la precisión intermedia no cumplió con el criterio de aceptación, lo que indica que el método no es reproducible. Se decidió optar por cambiar la curva de calibración tanto para mejorar el valor del R^2 , como para trabajar en el rango que establece el S.M ed. 23 (10 a 40 mg SO_4/L) y mejorar los criterios de aceptación establecidos en la verificación del método.

4.7.3.1 Linealidad. Debido a la linealidad de los resultados que se obtuvieron (ANEXO Q) se obtuvo porcentajes de error menores al 10%. En la tabla 80 se muestra la sensibilidad del método cumpliendo el criterio de aceptación ($R^2 \geq 0,9950$).

Figura 29. Curva de Calibración III.

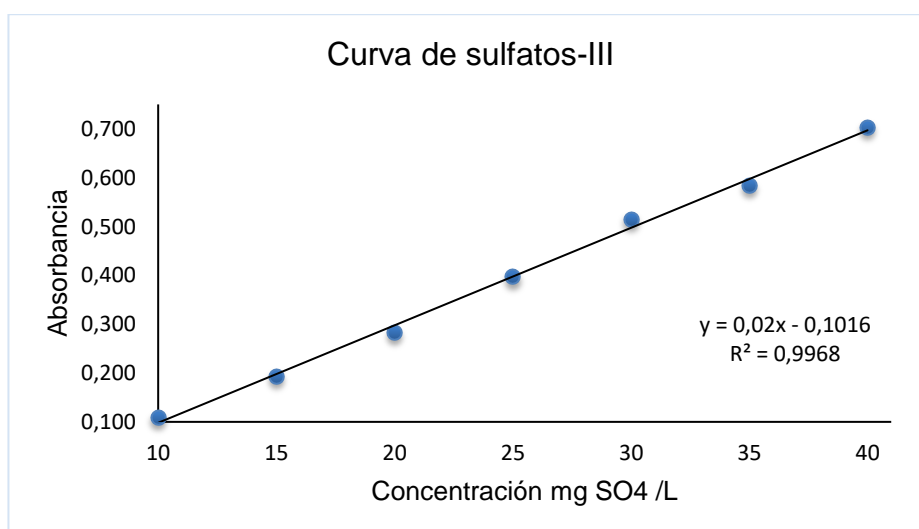


Tabla 73. Sensibilidad del método- III.

CURVA	PENDIENTE	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN	CRITERIO DE ACEPTACIÓN
Agosto 2017	0,0200	0,9968	$R^2 \geq 0,9950$

4.7.3.2. Límite de detección del método. Se realizaron 10 mediciones al blanco (agua destilada) y se calcularon las señales de absorbancia en concentración con la respectiva curva para la determinación del L.D.M.

Tabla 74. Datos para la determinación de los límites de detección.

Número	Absorbancia Blanco	Concentración Blanco mg SO₄/L
1	0,000	5,08
2	-0,004	4,88
3	-0,003	4,93
4	-0,004	4,88
5	-0,002	4,98
6	-0,001	5,03
7	-0,001	5,03
8	-0,001	5,03
9	-0,001	5,03
10	-0,001	5,03
Promedio	----	5,03
D.S	----	0,070
LDM	----	0,220

4.7.3.3 Límite de cuantificación del método. Se procedió a verificar de nuevo el L.Q. que para este caso corresponde a 10 mg SO₄/L. Se realizaron 10 réplicas del patrón mencionado.

Tabla 75. Determinación del Límite de Cuantificación (LQ)

PATRON 10 mg/L SO₄⁻²		
REPLICAS	ABS	mg SO₄/L
1	0,079	9,03
2	0,087	9,43
3	0,091	9,63
4	0,072	8,68
5	0,148	12,5
6	0,078	8,98
7	0,096	9,88
8	0,088	9,48
9	0,088	9,48
10	0,083	9,23
PROMEDIO	-	9,63
D.S		1,06
% ERROR		3,70
% CV		11,01

El límite de cuantificación de un método es el mismo límite inferior de la curva de calibración, los anteriores datos no cumplen el criterio de aceptación para el porcentaje de coeficiente de variación.

4.7.3.4 Precisión

4.7.3.4.1 Repetibilidad. De los resultados obtenidos se observa una disminución de los valores de las absorbancias para el patrón de 25 ppm. Esta afectación se

vio reflejada en el porcentaje de error obtenido el cual superó los criterios de aceptación. (Tabla 83).

Tabla 76 Repetibilidad patrón de 25 mg SO₄/L.

PATRON 25 mg/L SO₄⁻²		
REPLICAS	ABS	mg SO₄/L
1	0,321	21,1
2	0,318	21,0
3	0,316	20,9
4	0,262	18,2
5	0,312	20,7
6	0,337	21,9
7	0,314	20,8
8	0,259	18,0
9	0,330	21,6
10	0,306	20,4
PROMEDIO	-	20,46
D.S		1,32
% ERROR		18,2
% CV		6,43

Esta afectación se vio reflejada en el porcentaje de error obtenido el cual superó los criterios de aceptación. Debido a los resultados obtenidos para los anteriores patrones, se procedió a realizar una verificación de los patrones de toda la curva para determinar si era necesario nuevamente realizar una curva de calibración. Para lo anterior, se prepararon de nuevo patrones de: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 mg SO₄/L y se analizaron por duplicado (Tabla 84).

Tabla 77. Verificación de los patrones de la Curva de Calibración.

Patrón mg/L	Absorbancias		Promedio	D.S.	mg SO ₄ /L de la curva	%Error
10	0,078	0,072	0,075	0,004	8,83	11,7
15	0,149	0,146	0,148	0,002	12,5	17,0
20	0,237	0,225	0,231	0,008	16,6	16,9
25	0,299	0,327	0,313	0,020	20,7	17,1
30	0,402	0,419	0,411	0,012	25,6	14,7
35	0,589	0,494	0,542	0,067	32,2	8,10
40	0,605	0,580	0,593	0,018	34,7	13,2

Se evidenció claramente un comportamiento anómalo en la curva de calibración, donde se demostró que todos los patrones sufrieron una disminución en los valores de sus absorbancias afectándose la concentración de los mismos, tal como nos lo indican sus porcentajes de error correspondientes.

Debido a que no se cumplieron los criterios de aceptación para, se analizó todas las posibles variables internas y externas que afectarían el desarrollo del método:

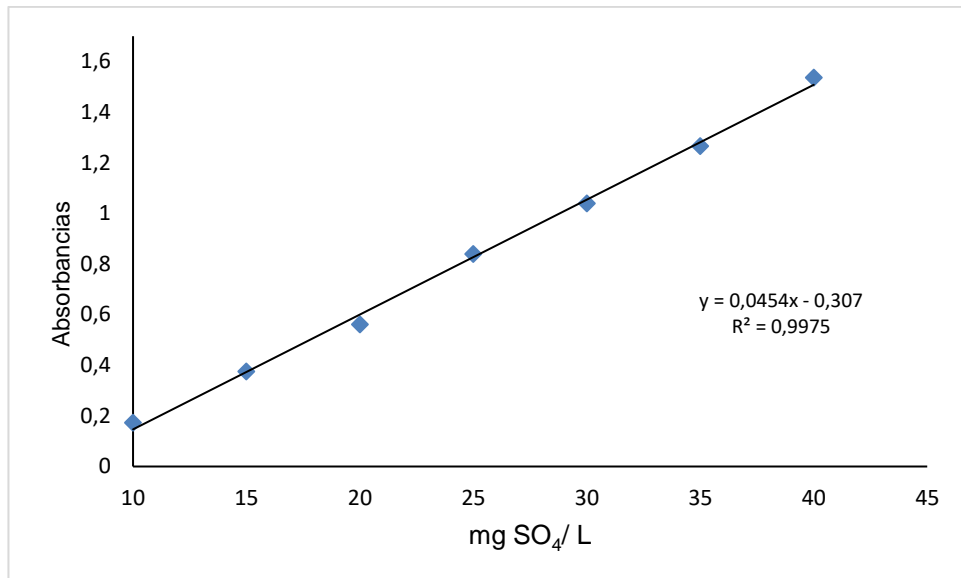
4.7.4. Influencia del paso óptico de la celda. Como primera instancia se propuso analizar el comportamiento del método cuando se cambió el tipo de celda para la elaboración de la curva de calibración; en las anteriores verificaciones se usó una celda de 2 cm, se hizo una verificación al usar una celda de 5 cm.

Tabla 78. Curva con celda de 5 cm.

PATRONES mg SO ₄ / L	ABSORBANCIA
10	0,173
15	0,375
20	0,561

25	0,840
30	1,040
35	1,266
40	1,537

Figura 30. Curva de calibración celda 5 cm.



Se pudo observar el coeficiente de correlación R^2 mejoró con respecto a las curvas trabajadas anteriormente, por lo que se analizó como una posible variable que podría afectar al método es la utilización de la celda del equipo.

4.7.5 Influencia del paso óptico de la celda y marca comercial del BaCl_2 . En el laboratorio de Fisicoquímica de la CIC se ha trabajado con cloruro de bario marca I y una celda de 2 cm para el espectrofotómetro. Con el fin de lograr una mejor sensibilidad, se decidió en trabajar con una celda de 5 cm y cloruro de bario marca II. Por lo tanto, de forma preliminar se prepararon patrones de 25 y 40 mg SO_4 /L, cambiando las variables: tipo de cloruro y celda.

Tabla 79. Comparación del tipo de cloruro de bario y paso óptico de la celda.

Patrón mg SO ₄ /L	Marca II y Celda 2cm	Marca II y Celda 5 cm	Marca I y Celda 2cm	Marca I y Celda 5 cm
25	0,539	1,130	0,359	0,783
40	0,946	1,934	0,446	1,395

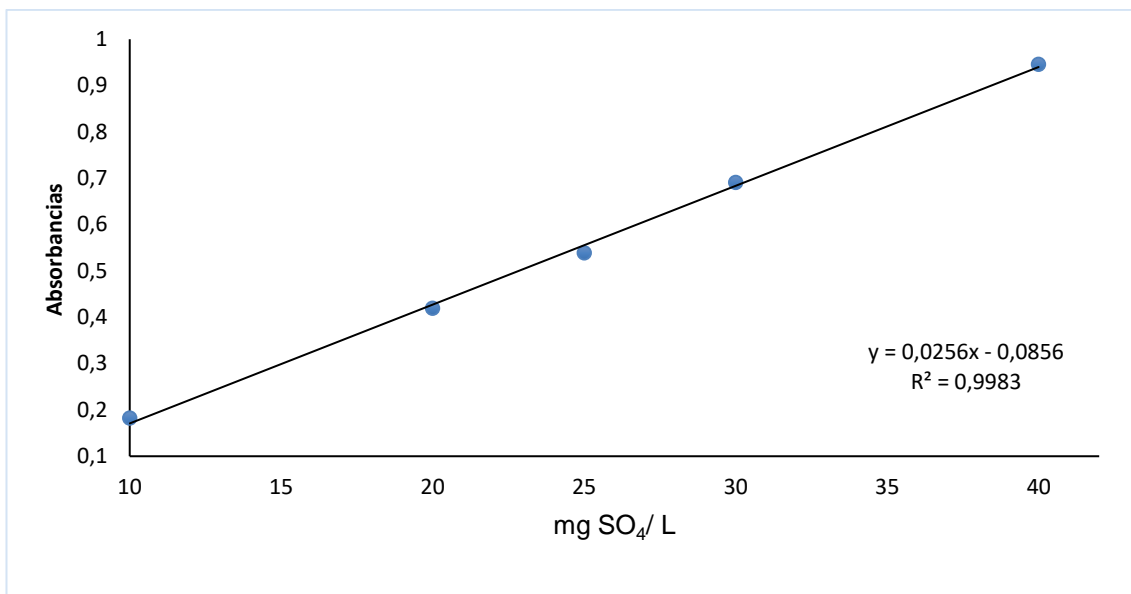
Con la comparación de las diferentes marcas comerciales de cloruro de bario (trabajadas ambas a las mismas condiciones), se observó una mejora de la sensibilidad del método. Se procedió a montar curvas teniendo en cuenta las variables de trabajo enunciadas en la tabla 86.

4.7.5.1 Uso de la celda con paso óptico 2 cm y BaCl₂, marca II

Tabla 80. Patrones con cloruro de bario marca II y celda 2cm.

PATRONES mg SO ₄ /L	ABSORBANCIA
10	0,182
20	0,419
25	0,539
30	0,691
40	0,946

Figura 31. Curva con paso óptico 2 cm y BaCl₂, marca II.

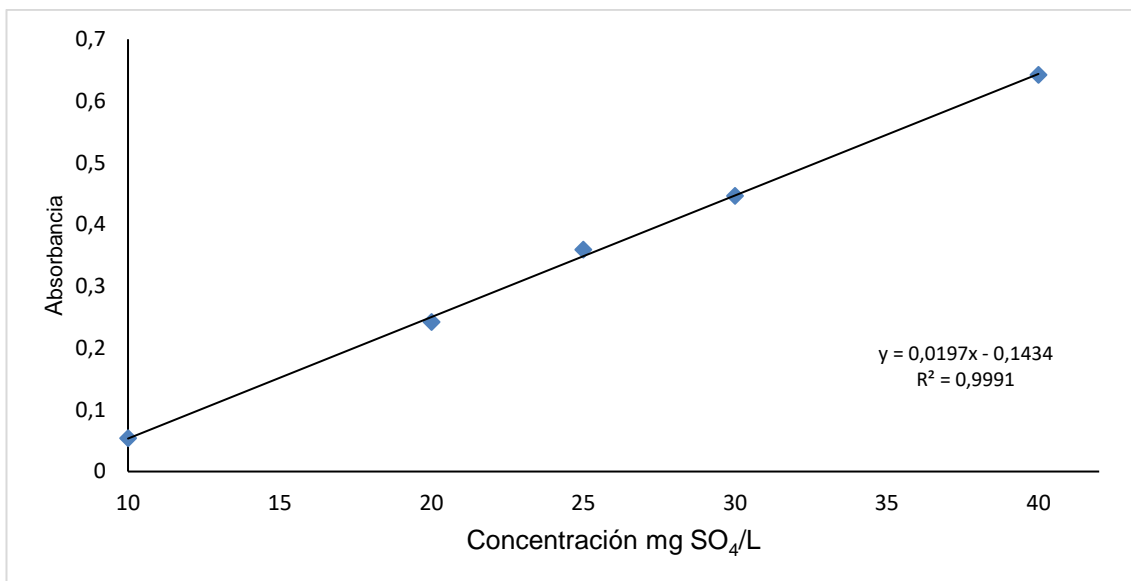


4.7.5.2 Uso de la celda con paso óptico Celda 2 cm y BaCl₂, marca I:

Tabla 81. Patrones con cloruro de bario marca I y celda 2cm.

PATRONES mg SO ₄ /L	ABSORBANCIA
10	0,054
20	0,242
25	0,359
30	0,446
40	0,642

Figura 32. Curva con paso óptico 2 cm y BaCl₂, marca I.

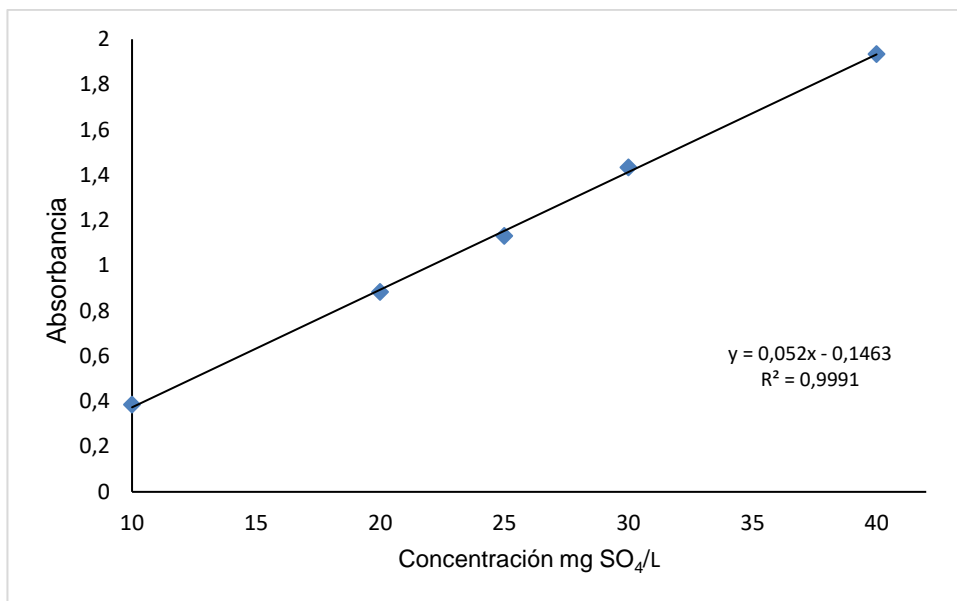


4.7.5.3 Uso de la celda con paso óptico 5 cm y BaCl_2 , marca II :

Tabla 82. Patrones con cloruro de bario marca II y celda 5 cm.

PATRONES mg SO_4/L	ABSORBANCIA
10	0,385
20	0,883
25	1,13
30	1,434
40	1,934

Figura 33. Curva con paso óptico 5 cm y BaCl_2 , marca II.

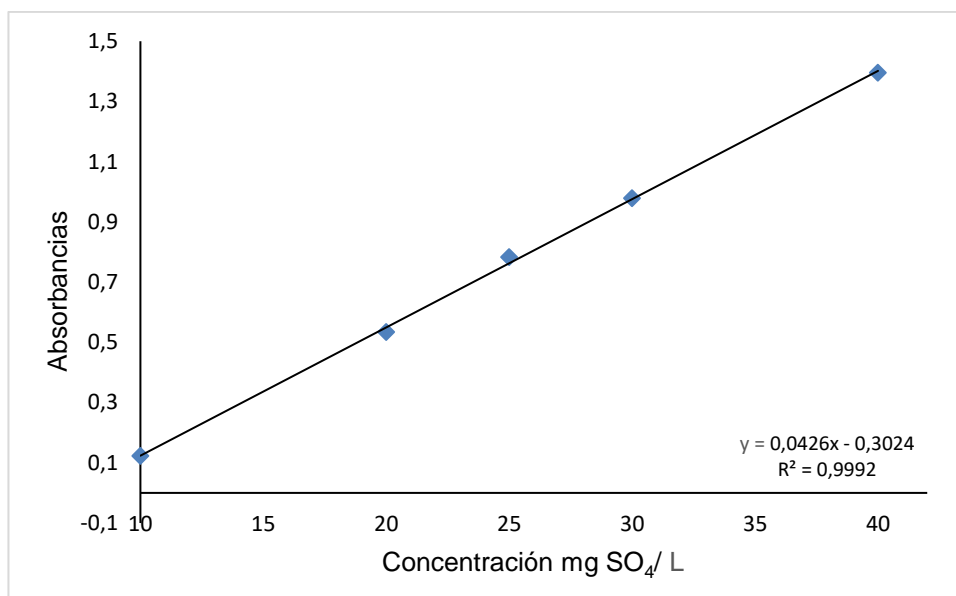


4.7.5.4 Uso de la celda con paso óptico 5 cm y BaCl₂, marca I :

Tabla 83. Patrones con cloruro de bario marca I y celda 5 cm.

PATRONES mg SO ₄ /L	ABSORBANCIA
10	0,123
20	0,534
25	0,783
30	0,978
40	1,395

Figura 34. Curva con paso óptico 5 cm y BaCl₂, marca I.



Se evidenció que a pesar del cambio de cloruro de bario, el Laboratorio de FQ no logró mejorar la sensibilidad del espectrofotómetro DR2700. Se observa que el cambiar el tipo de celda y cloruro de bario, se mejoró la sensibilidad para los valores de las absorbancias obtenidas; los mejores coeficientes de correlación se obtuvieron al usar la marca comercial Mol lab y la celda de 5 cm. Se decidió trabajar en adelante con una celda de paso óptico de 5 cm y cloruro de bario Marca: Mol Labs.

4.7.6 Análisis de las últimas curvas de calibración. Las siguientes cuatro curvas de calibración se realizaron con base a las siguientes condiciones: Uso de cloruro de bario marca II, celda de 5 cm, secado y pesado del cloruro de bario, uso de balones de 100 mL (tal como lo establece el SM. Ed. 23).

Tabla 84. Patrones de sulfato: Curva I.

Patrón mg SO ₄ /L	Absorbancias
10	0,349
15	0,570

20	0,840
25	1,09
30	1,41
35	1,62
40	1,86

Figura 35. Curva I de Sulfatos (enero 29 2018).

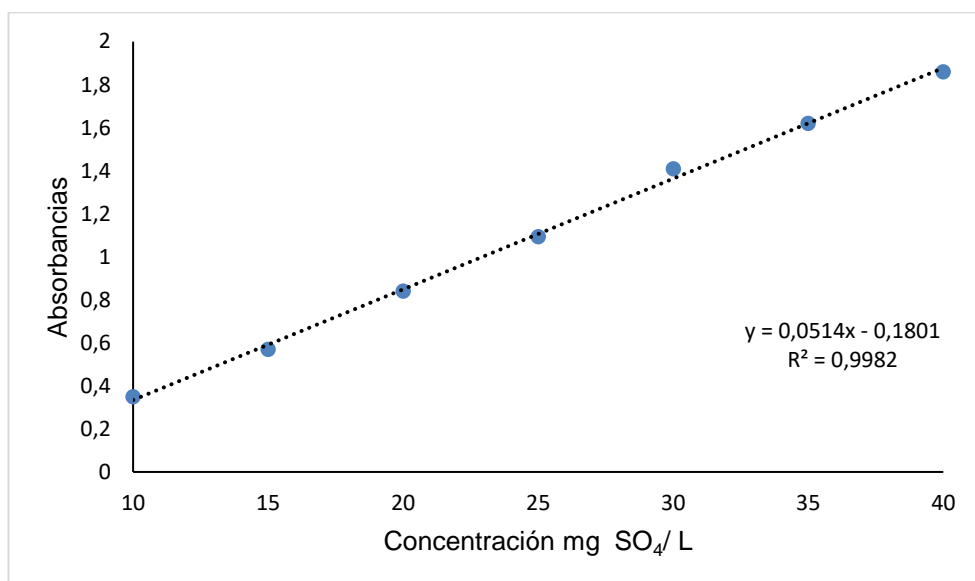


Tabla 85. Patrones de sulfato: Curva II.

Patrón mg SO ₄ /L	Absorbancias
10	0,206
15	0,402
20	0,571
25	0,795
30	1,032
35	1,294
40	1,498

Figura 36. Curva II de Sulfatos (enero 30 2018).

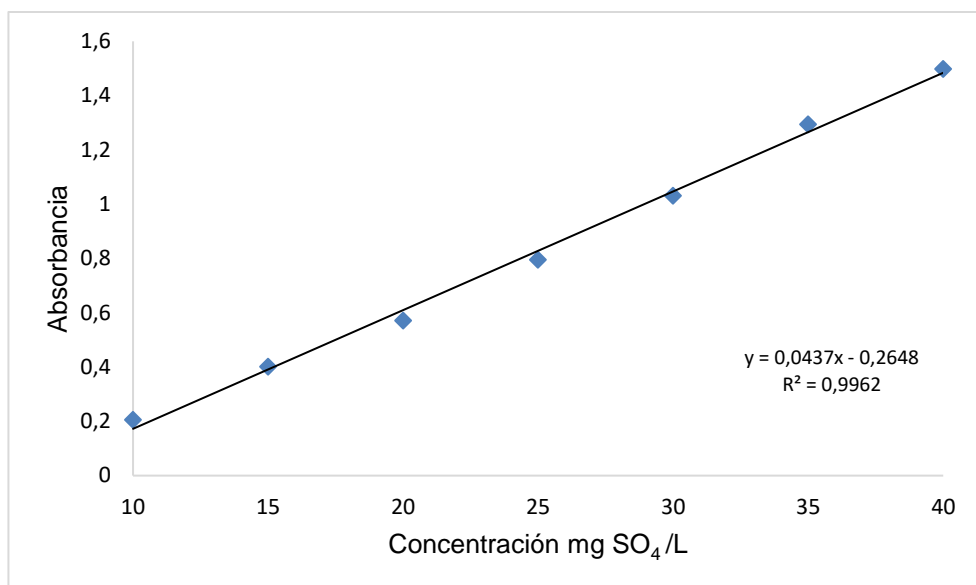


Tabla 86. Patrones de sulfatos Curvas III-IV.

Patrón mg SO ₄ /L	Absorbancias	Absorbancias
10	0,202	0,349
15	0,321	0,402
20	0,453	0,571
25	0,609	0,647
30	0,912	0,856
35	1,013	1,021
40	1,207	1,207

Figura 37. Curva III de Sulfatos (febrero 02 de 2018).

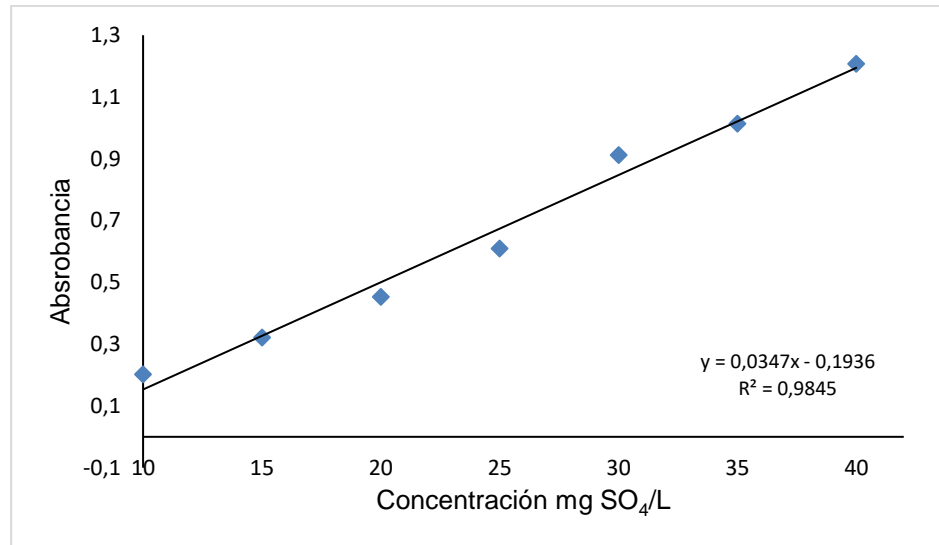
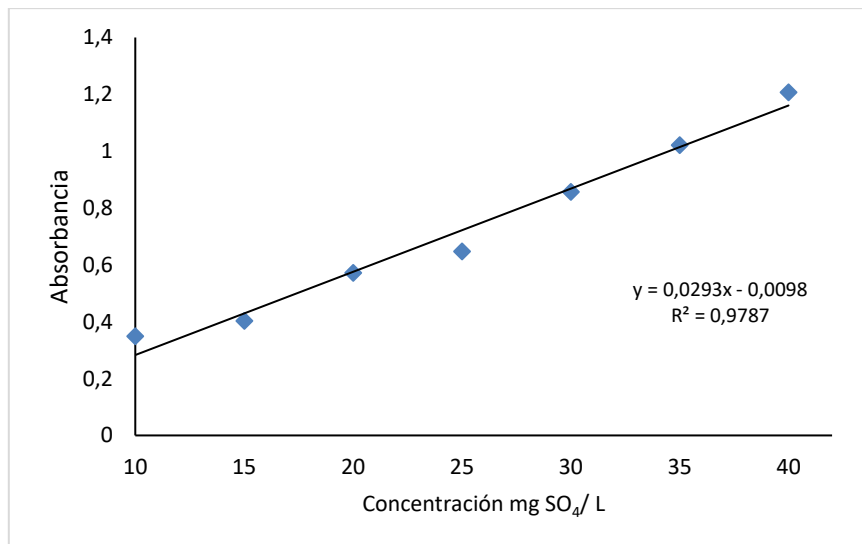


Figura 38. Curva IV de Sulfatos (febrero 05 de 2018).



Con la anterior curva se analizaron réplicas del patrón de 10 mg SO₄/ L: y 25 mg SO₄/ L

Tabla 87. Replicas patrón de 10 mg SO₄ / L: Curva 11.

PATRON	ABSORBANCIA	mg SO ₄ / L
10	0,312	9,57

PATRON	ABSORBANCIA	mg SO4/ L
10	0,330	9,92
10	0,332	9,96
10	0,322	9,77
10	0,332	9,96
10	0,316	9,65
10	0,300	9,34
10	0,318	9,69
10	0,322	9,77
10	0,329	9,90
PROMEDIO		9,74
D.S.		0,199
%CV		2,05
%Error		2,62

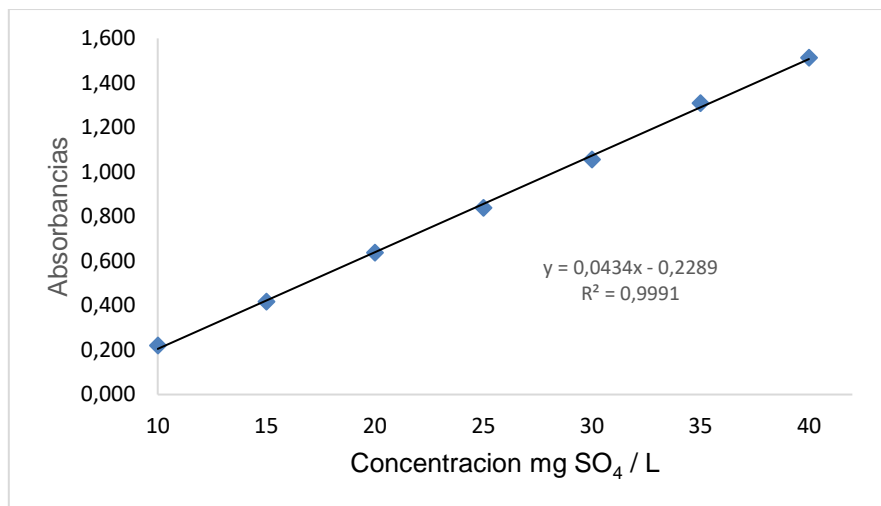
Tabla 88. Replicas patrón de 25 mg SO₄ / L: Curva 12.

PATRON	ABSORBANCIA	mg SO4/L
25	0,692	21,89
25	0,84	25,28
25	0,803	24,43
25	0,815	24,71
25	0,752	23,27
25	0,694	21,94
25	0,801	24,39
25	0,824	24,92
25	0,799	24,34
25	0,822	24,87
PROMEDIO		24,00
D.S.		1,22

%CV	5,08
%Error	3,98

Por último, se decidió realizar una curva que consolida todas las curvas realizadas dentro del desarrollo de la verificación del método, con esta curva y las condiciones a usar: celda de 5cm, cloruro de bario marca Mol Labs, secado y pesado del cloruro, cada vez que se realicen las réplicas correspondientes.

Figura 39. Curva consolidada de la Verificación de Sulfatos.



Con la curva consolidada se realizaron 10 réplicas del patrón de 10 y 25 mg SO₄/L, teniendo en cuenta las siguientes condiciones de trabajo: Se secó y pesó previamente el cloruro de bario (Marca: II), se usó una celda de 5 cm (la cual fue previamente lavada con cloroformo); también se tuvieron en cuenta las demás condiciones propias del método: patrones en balones de 100 ml, un minuto de agitación, a los 5 minutos se mide la absorbancia de los patrones, uso de los mismos agitadores y de la mismas rpm de la plancha de agitación.

Tabla 89. Réplicas patrones de 10 y 25 mg SO₄ /L con curva consolidada.

Número	PATRON DE 10 mg/L		PATRON DE 25 mg/L	
	Absorbancia	mg SO ₄ /L	Absorbancia	mg SO ₄ /L
1	0,191	9,68	0,646	20,2
2	0,196	9,79	0,694	21,3
3	0,180	9,42	0,612	19,4
4	0,205	10,00	0,635	19,9
5	0,185	9,54	0,705	21,5
6	0,177	9,35	0,762	22,8
7	0,161	8,98	0,704	21,5
8	0,167	9,12	0,689	21,1
9	0,169	9,17	0,651	20,3
10	0,19	9,65	0,667	20,6
Promedio	***	9,47	***	20,9
D.S	***	0,321	***	0,998
%CV	***	3,39	***	4,79
%Error	***	5,30	***	16,55

Al analizar los datos obtenidos se observó que el patrón de 25 mg SO₄ / L no cumple de nuevo los criterios de aceptación, pues su %Error es superior al 10%.

4.7.7 Influencia de preparación de los patrones. Se decidió optar como última decisión, en la preparación de los patrones se ve influenciada si estos se toman con transfer o pipeta aforada (para analizar la influencia de la toma de volumen del patrón estándar); para dar desarrollo a esta hipótesis se decidió elaborar patrones de 15, 20, 30, 35 y 40 ml SO₄/ L medido con transfer y con pipeta aforada, a la hora de realizar su preparación.

Tabla 90. Comparación de patrones preparados con transfer y pipeta aforada.

PATRONES	TRANSFER			PIPETAS AFORADAS		
	Absorbancia	mg SO ₄ /L	% ERROR	Absorbancia	mg SO ₄ /L	% ERROR
15	0,429	15,2	1,06	0,482	16,4	9,20
20	0,593	18,9	5,31	0,697	21,3	6,67
30	1,105	30,7	2,45	1,234	33,7	12,36
35	1,425	38,1	8,88	1,480	39,4	12,50
40	1,540	40,8	1,90	1,580	41,7	4,20

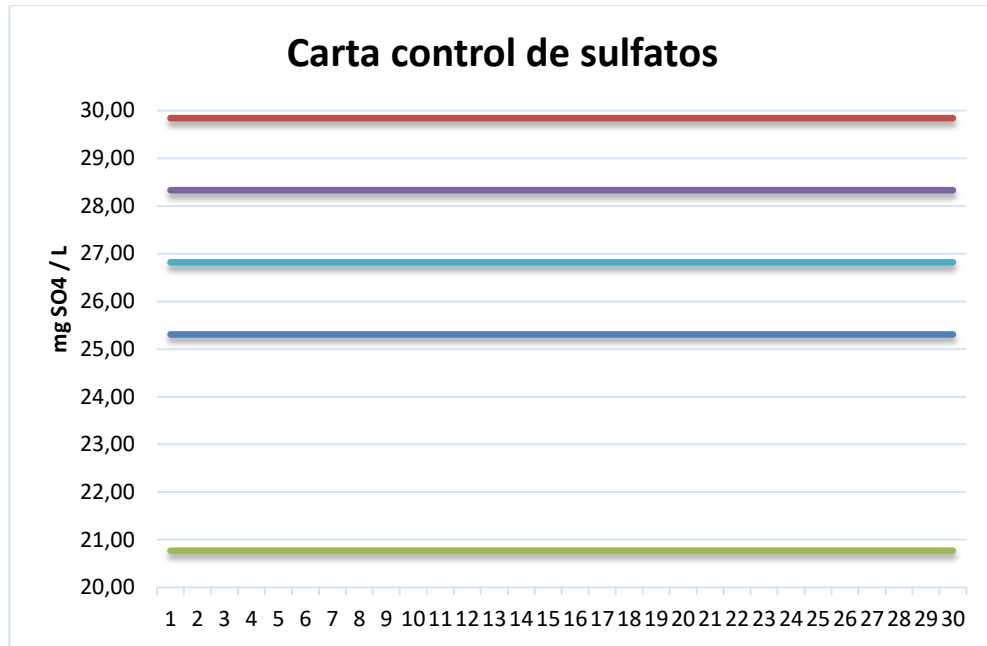
Se evidenció que los patrones que presentaron un menor porcentaje de error, fueron los que se prepararon usando la pipeta transfer, como siempre se han preparado en laboratorio.

4.7.8 Carta control. Por último, con todos los patrones de 25 mg SO₄/ L que se prepararon durante las últimas curvas se realizó una estimación de la carta control para que sea usada por el Laboratorio de FQ, cada vez que se haga uso del método de sulfatos; se calcularon los diferentes límites y se graficó lo obtenido:

Tabla 91. Límites de Control y Aviso para sulfatos.

Límites		25 mg SO ₄ /L
Límite	LCS	29,8
Control	LCI	20,8
Límite	LAS	28,3
Aviso	LAI	26,82

Figura 40. Carta control de Sulfatos.



5. CONCLUSIONES

Se verificaron los métodos de ensayo normalizados en aguas: conductividad, dureza total, dureza cálcica, alcalinidad, nitritos, cloruros y sulfatos, a través de la estimación de los parámetros estadísticos correspondientes.

Para los ensayos: conductividad, dureza total, dureza cálcica, alcalinidad, nitritos y cloruros, la metodología de verificación se cumplió con los criterios de aceptación definidos.

Durante el desarrollo del presente proyecto, no fue posible lograr para el ensayo de Sulfatos, el cumplimiento de todos los criterios de aceptación definidos, siendo requerida la continuidad de la verificación hasta lograr estabilizar el método.

Se determinaron las necesidades de actualización de la documentación asociado a los métodos de ensayo en evaluación, necesarias para dar cumplimiento a los requisitos establecidos por la norma: NTC-ISO/IEC 17025:2017.

6. SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES

Se debe realizar continuamente verificaciones periódicas de los métodos y equipos, con base a los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Socializar dentro del Laboratorio de Fisicoquímica los cambios relevantes de las normas de control de calidad (SM Ed 23 - 17025:2017), así como llevar a cabo la actualización de la documentación que se requiera.

Continuar con los seguimientos a las cartas de control y los parámetros de calidad específicos para cada método.

Para la elaboración previa de la curva de calibración se debe tener en cuenta: lavar previamente el material de vidrio, para evitar que la contaminación del mismo afecte la toma de los valores de las absorbancias; también se debe hacer una limpieza frecuente (puede ser con cloroformo) a la celda de 5 cm; siempre se deben preparar los patrones con balones aforados de 100 ml, haciendo uso de una pipeta transfer; secar y pesar previamente el cloruro de bario (mantener siempre para todo el método la misma marca comercial y se debe secar cada vez que se vaya a utilizar) y tener siempre las demás consideraciones propias del método que fueron establecidas por el SM Ed. 23 y sus respectivos controles de calidad.

BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, C; FELIU, S; Corrosión y protecciones metálicas. Madrid. **1991**. [Sitio web] [Consultada en agosto 31 de 2018] Disponible en: <http://www.worldcat.org/title/corrosion-y-proteccion-metalicas-vol-1/oclc/630185689>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). "Manual de aguas para usos industriales" Ed. Limusa. 3ª ed. **1976**. p 457.

ARDILA, J. Validación interna de los métodos analíticos para la cuantificación de hierro total, hierro hemo no hemo e implementación del método para la determinación de hierro hemo en alimento. Trabajo de grado Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. 103 p.

ARIAS, L. Determinación de las causas de corrosión en el sistema de enfriamiento 105-D de Pequiven Morón. Tesis pregrado. Sartenejas. Universidad Simón Bolívar. Pregrado en Ingeniería Química. Marzo **2008**. p 11-22.

BARRERA, Y; VERA, E; TRIANA, Y; JACOME, L. Determinación de la tendencia de corrosión e incrustación por monitoreo de corrosión interna en campo petrolero. *Avances en Investigación y Tecnología*. Universidad Tecnológica y Pedagógica de Colombia. **2009**. Vol.12, 28-29.

CLAVIJO, A; Fundamentos de química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico. Universidad Nacional de Colombia, 2002. pp 447-455.

CONTROL DE CORROSION. Corrosion manual for internal corrosion of water distribution systems EPA/570/9-84/001; Published by The National Environmental Services Center at West Virginia University. **1984**.

DÍAZ, C. Fundamentos de química analítica: equilibrio iónico y análisis químico. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. **2002**. p 921.

ESTRUCTURACIÓN DE LA NORMA ISO 9001:2015 [Sitio web] [Consultada en septiembre 26 de 2018] Disponible en: <http://www.normas9000.com/content/estructura-de-la-norma-ISO-90012015.aspx>

GEO-MICROBIAL TECHNOLOGIES INC. Methods for reducing the amount of and preventing the formation of hydrogen sulfide in an aqueous system; United States Patent. Ochelata, OK, USA. **1999**. Vol.5, 405-531.

GOMEZ DE LEON, F; ALCARAZ, D. Manuel básico de corrosión para ingenieros. Universidad de Murcia. [Sitio web] [Consultada en Agosto 30 de 2018] Disponible en: <https://www.casadellibro.com/libro-manual-basico-de-corrosion-para-ingenieros/9788483715062/1008263>.

GÓMEZ, D; SARMIENTO, A; PANQUEVA, J; Evaluación del molibdato y nitrato sobre bacterias sulfo-reductoras asociadas a procesos de corrosión en sistemas industriales. *Revista Argentina de Microbiología*.**2008**. Vol.40, 52-62.

GREENBERG, A. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 22 ed. Washington. **2012**.

GUM: Evaluation of measurement data, guide to the expression of uncertainty in measurement.2012. [Sitio web] [Consultada en septiembre 25 de 2018] Disponible en: https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_106_2012_E.pdf.

HARRIS, D; Análisis químico cuantitativo.3d. España: Reverte ,**2007**. pp 128-130. ISBN 84-291-7124-6.

HERNANDEZ, L; PEREZ, C; Curvas de calibrado. En: Introducción al análisis instrumental: Ariel S.A., 2002. pp 20-21.

LAPEÑA, M. Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales. Bogotá: Marcombo Editores .**1990**. p 31.

MADIGAN, T; MARTINKO, J; PARKER, F. Biología de los microorganismos. Octava Edición Revisada. Madrid, Prentice Hall Iberia. **1999**.505-506.

MASSOL, A. Manual de ecología microbiana: Parámetros fisicoquímicos. Departamento de Biología. Universidad de Puerto Rico. [Sitio web] [Consultada en Junio 30 de 2017] Disponible en: <http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/p2-conductividad.pdf>

MILLER, J; MILLER, J. Estadística y quimiometría para química analítica. Madrid: Prentice Hall. S.A. **2002**. p 1-19.

NACE INTERNATIONAL. International mesaures of prevention, application and economics of corrosión technologies study.Texas.**2016**. [Sitio web] [Consultada en septiembre 01 de 2018] Disponible en: <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>.

NORMA TÉCNICA COLOMBIANA- ISO/ IEC 17025:2017.

P.P. MORILLAS y colaboradores. "Eurolab España. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ª ed. 2016). [Sitio web] [Consultada en Julio 4 de 2017] Disponible en: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf.

RODRIGUEZ, A. Estudio de la resistencia a la corrosión por CO₂ de aceros de tuberías 3% Cr para pozos petroleros. Trabajo de Grado Ingeniero de Materiales. Sartenejas: Universidad Simón Bolívar. Decanato de estudios profesionales. 2006. 97p.

ROJAS, F, et al. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de medición. Instituto de Salud Pública. Santiago. 2010. p 29. [Sitio web] [Consultado septiembre 03 de 2018] Disponible:http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento/2010/12/guia_tecnica_1_validacion_de_metodos.pdf.

SALAZAR, G; Validación del método sulfatos por gravimetría en cristales salinos y estimación de la incertidumbre según la norma ISO17025. Trabajo de Grado (Lic. en Química Industrial). Universidad Mayor de San Andrés. Facultad de Tecnología. Química Industrial. La Paz. **2005**. p 173

SIERRA, C; CASTILLO, M; ACEVEDO, R. Manual de métodos analíticos para la determinación de parámetros fisicoquímicos básicos en aguas. Cartagena.**2013**. p 80.

SIERRA, I, et al. Análisis instrumental: Parámetros de calidad. Madrid: Netbiblo. **2010**. p 5.

SKOOG, D; HOLLER, J; Introducción a la química analítica. 5 ed. España. 2000. 596 p. ISBN 978-84-481-2775-6.

SOLANO, J; Prácticas recomendadas para determinar y reportar la incertidumbre de las mediciones en química analítica. Universidad de Costa Rica: Facultad de Ciencias. **2004**. p 3-4.

SOTO, C. Estudio de corrosión de acero inoxidable AISI 316 en soluciones cloradas. Trabajo de grado Ingeniero Civil. Santiago de Chile: Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.2013. 66 p.

SOTO, J. La dureza del agua como indicador básico de la presencia de incrustaciones en instalaciones domesticas sanitarias: *Ingeniería Investigación y Tecnología*. **2009**. Vol.11, 167-177.

TRATAMIENTOS DE AGUAS DE FORMACIÓN. ASTM [Sitio web] [consultada en junio 29 de 2017] Disponible en: <http://www.enginzone.cl/astm/astm-tratamiento-de-aguas-de-formacion/>.

UNODC .Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito, Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales biológicos. p 11-12

VIVES, J; GARAY, J; RAMIREZ, G. Manual de técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos y contaminantes marinos: sólidos. Santa Marta: *INVEMAR*. **2003**. p 44.

WALKER, G. Corrosion-Monitoring techniques and applications, *Corrosion*. **1989**. Vol. 45, 847-852.

ZUÑIGA, M; MONSALVE, L; VALDIVIESO, M; Bioingeniería VI fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes. Universidad de Antioquia. Medellín.2007. p 50.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Tratamientos de aguas de formación. ASTM [Sitio web] [consultada en junio 29 de 2017] Disponible en: <http://www.enginzone.cl/astm/astm-tratamiento-de-aguas-de-formacion/>.
- [2] Control de corrosión. Corrosion manual for internal corrosion of water distribution systems EPA/570/9-84/001; Published by The National Environmental Services Center at West Virginia University. **1984**.
- [3] BARRERA, Y; VERA, E; TRIANA, Y; JACOME, L. Determinación de la tendencia de corrosión e incrustación por monitoreo de corrosión interna en campo petrolero. *Avances en Investigación y Tecnología*. Universidad Tecnológica y Pedagógica de Colombia. **2009**. Vol.12, 28-29.
- [4] ARIAS, L. Determinación de las causas de corrosión en el sistema de enfriamiento 105-D de Pequiven Morón. Tesis pregrado. Sartenejas. Universidad Simón Bolívar. Pregrado en Ingeniería Química. Marzo **2008**. p11-22.
- [5] GOMEZ DE LEON, F; ALCARAZ, D. Manuel básico de corrosión para ingenieros. Universidad de Murcia. [Sitio web] [Consultada en Agosto 30 de 2018] Disponible en: <https://www.casadellibro.com/libro-manual-basico-de-corrosion-para-ingenieros/9788483715062/1008263>.
- [6] ANDRADE, C; FELIU, S; Corrosión y protecciones metálicas. Madrid. **1991**. [Sitio web] [Consultada en agosto 31 de 2018] Disponible en: <http://www.worldcat.org/title/corrosion-y-proteccion-metalicas-vol-1/oclc/630185689>.

- [7] NACE INTERNATIONAL. International measures of prevention, application and economics of corrosion technologies study. Texas. **2016**. [Sitio web] [Consultada en septiembre 01 de 2018] Disponible en: <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>.
- [8] SKOOG, D; HOLLER, J; Introducción a la química analítica. 5 ed. España. 2000. 596 p. ISBN 978-84-481-2775-6.
- [9] GREENBERG, A. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 22 ed. Washington. **2012**.
- [10] GOMES, P; Inhibidores en el inicio y propagación del proceso de corrosión de las armaduras en el hormigón armado. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. 2011. 311 p.
- [11] VIVES, J; GARAY, J; RAMIREZ, G. Manual de técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos y contaminantes marinos: sólidos. Santa Marta: *INVEMAR*. **2003**. p 44.
- [12] HARRIS, D; Análisis químico cuantitativo. 3d. España: Reverte, **2007**. pp 128-130. ISBN 84-291-7124-6.
- [13] CLAVIJO, A; Fundamentos de química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico. Universidad Nacional de Colombia, 2002. pp 447-455.
- [14] LAPEÑA, M. Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales. Bogotá: Marcombo Editores. **1990**. p 31.

- [15] RODRIGUEZ, A. Estudio de la resistencia a la corrosión por CO₂ de aceros de tuberías 3% Cr para pozos petroleros. Trabajo de Grado Ingeniero de Materiales. Sartenejas: Universidad Simón Bolívar. Decanato de estudios profesionales. 2006. 97p.
- [16] SOTO, C. Estudio de corrosión de acero inoxidable AISI 316 en soluciones cloradas. Trabajo de grado Ingeniero Civil. Santiago de Chile: Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 2013. 66 p.
- [17] LOZANO, W. Cloruros método argentométrico. En: Calidad fisicoquímica del agua. Universidad Piloto de Colombia. Bogotá, 2013. 200 p.
- [18] SOTO, J. La dureza del agua como indicador básico de la presencia de incrustaciones en instalaciones domesticas sanitarias: *Ingeniería Investigación y Tecnología*. **2009**. Vol.11, 167-177.
- [19] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). "Manual de aguas para usos industriales" Ed. Limusa. 3^a ed. **1976**. p 457.
- [20] HARRIS, D. Análisis químico cuantitativo: Valoraciones con EDTA. Barcelona: Reverte S.A. 3^a ed. **2007**. p 277.
- [21] DÍAZ, C. Fundamentos de química analítica: equilibrio iónico y análisis químico. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. **2002**. p 921.
- [22] ZUÑIGA, M; MONSALVE, L; VALDIVIESO, M; Bioingeniería VI fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes. Universidad de Antioquia. Medellín. 2007. p 50.

- [23] MASSOL, A. Manual de ecología microbiana: Parámetros fisicoquímicos. Departamento de Biología. Universidad de Puerto Rico. [Sitio web] [Consultada en Junio 30 de 2017] Disponible en: <http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/p2-conductividad.pdf>
- [24] ÇSIERRA, I; GOMEZ, S; PEREZ, D; MORANTE, S. Análisis instrumental: Parámetros de calidad. Madrid: Netbiblo. **2010**. p 5.
- [25] SALAZAR, G; Validación del método sulfatos por gravimetría en cristales salinos y estimación de la incertidumbre según la norma ISO17025. Trabajo de Grado (Lic. en Química Industrial). Universidad Mayor de San Andrés. Facultad de Tecnología. Química Industrial. La Paz. **2005**. p 173.
- [26] HERNANDEZ, L; PEREZ, C; Curvas de calibrado. En: Introducción al análisis instrumental: Ariel S.A., 2002. pp 20-21.
- [27] ROJAS, F, et al .Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de medición. Instituto de Salud Pública. Santiago. 2010.p 29. [Sitio web] [Consultado Septiembre 03 de 2018] Disponible:http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento/2010/12/guia_tecnica_1_validacion_de_metodos.pdf.
- [28] P.P. MORILLAS, et al. “Eurolab España. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ª ed. 2016). [Sitio web] [Consultada en Julio 4 de 2017] Disponible en: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf

- [29] SIERRA, C; CASTILLO, M; ACEVEDO, R. Manual de métodos analíticos para la determinación de parámetros fisicoquímicos básicos en aguas. Cartagena. **2013**. p 80.
- [30] UNODC Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito, Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales biológicos. p 11-12
- [31] ARDILA, J. Validación interna de los métodos analíticos para la cuantificación de hierro total, hierro hemo no hemo e implementación del método para la determinación de hierro hemo en alimento. Trabajo de grado Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. 103 p.
- [32] MILLER, J; MILLER, J. Estadística y quimiometría para química analítica. Madrid: Prentice Hall. S.A. **2002**. p 1-19.
- [33] SOLANO, J; Prácticas recomendadas para determinar y reportar la incertidumbre de las mediciones en química analítica. Universidad de Costa Rica: Facultad de Ciencias. **2004**. p 3-4.
- [34] GUM: Evaluation of measurement data, guide to the expression of uncertainty in measurement.2012. [Sitio web] [Consultada en septiembre 25 de 2018] Disponible en: https://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_106_2012_E.pdf.
- [35] Estructuración de la norma ISO 9001:2015 [Sitio web] [Consultada en septiembre 26 de 2018] Disponible en: <http://www.normas9000.com/content/estructura-de-la-norma-ISO-90012015.aspx>

- [36]** INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN.
Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. NTC-ISO/IEC 17025:2017. Bogotá D.C.: El Instituto, 2017. 30 p.

ANEXOS

ANEXO A. VERIFICACIÓN DEL CONDUCTIMETRO

Anexo A.1 Condiciones de verificación.

Datos del equipo	
Instrumento	Conductímetro
Localización	Lab. Físicoquímica CIC- Guatiguará
Marca	METROHM
Modelo	712
Resolución del equipo	0,001
Patrones utilizados	
Solución Estándar/Lote	1413
Incertidumbre (\pm)/ Factor cobertura certificado	5
Condiciones ambientales	
Temperatura de calibración	29,44 °C
Humedad relativa	45,10%

Anexo A.2 Resultados obtenidos de verificación.

Lecturas	K	Temperatura °C
V. Nominal	1413	25

1	1401	25,00
2	1399	25,00
3	1416	25,00
4	1387	25,00
5	1422	25,00
6	1414	25,00

Lecturas	K	Temperatura °C
V. Nominal	1413	25
7	1404	25,00
8	1400	25,00
9	1398	25,00
10	1398	25,00
Núm. Datos:		10

Anexo A.3 Análisis de datos de verificación.

ANALISIS DE DATOS	
Exactitud	9,1
Tolerancia	21,1

Los resultados de las mediciones efectuadas indican que el equipo está apto para trabajar en todas sus escalas. La incertidumbre expandida fue estimada para un $K=2$, lo que significa una confiabilidad del 95%.

ANEXO B DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRES PARA CONDUCTIVIDAD

Al presentar un resultado de medición es importante indicar cuantitativamente la calidad de este, de tal forma que se puede evaluar la confiabilidad del resultado; para ello se calcula la incertidumbre que se conoce como el intervalo de confianza de la medición.

Las fuentes de incertidumbre para el parámetro de conductividad son las enunciadas en la Anexo 4, donde se muestran además los diferentes factores que se deben tener en cuenta para el cálculo de la incertidumbre.

Anexo B.1 Fuentes de Incertidumbre.

Fuentes de incertidumbre	Valor duda	Distribución	Divisor	Duda de entrada $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidad c_i	Duda de salida $u(y_i)$	Grados de libertad v_i
Repetibilidad de las lecturas	$\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	Normal	1			Todas las fuentes de duda de entrada están en las mismas unidades de salida de	n-1
Resolución del instrumento	$\frac{\pm \text{Resolución}}{2}$	Rectangular	$\sqrt{3}$				Infinito
Error máximo no corregido del instrumento	$\pm E_{\text{max}}$	Rectangular	$\sqrt{3}$	$\frac{\text{Valor Duda}}{\text{Divisor}}$			Infinito
Incertidumbre del patrón MRC	Valor de exactitud presente en el patrón	Normal	2			Conductividad, por lo tanto: $C_i=1$	Infinito
Incertidumbre del instrumento de medición	$\pm U/2$	T-student	1			Valor dado en el certificado de calibración	

Anexo B.2 Repetibilidad de las lecturas

Valor de la duda: $\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ n= 10 mediciones.

Las desviaciones son las calculadas y mostradas en la Anexo 5.

ANALISTA	K	Desviación	$u(y_i)^2$	Incertidumbre.
----------	---	------------	------------	----------------

		σ	Valor Duda	Duda de entrada $u(x_i)=$ Duda de salida $u(y_i)$		Sumatoria $u(y_i)^2$
	84 $\mu\text{S/cm}$	0,552	0,175	$1,75 \times 10^{-1}$	$3,05 \times 10^{-2}$	
ANALISTA I	1413 $\mu\text{S/cm}$	5,09	1,61	1,61	2,59	$1,08 \times 10^3$
	12880 $\mu\text{S/cm}$	104	32,9	$3,29 \times 10^1$	$1,08 \times 10^3$	
	84 $\mu\text{S/cm}$	0,583	0,18	$1,84 \times 10^{-1}$	$3,40 \times 10^{-2}$	
ANALISTA II	1413 $\mu\text{S/cm}$	3,48	1,1	1,1	1,21	1104
	12880 $\mu\text{S/cm}$	105	33,2	$3,32 \times 10^1$	$1,10 \times 10^3$	

Anexo B.3 Resolución del instrumento

Valor de la duda: $\frac{\pm \text{Resolución}}{2}$

La resolución para el equipo varía de acuerdo al intervalo de trabajo de la siguiente manera:

- 0-9.999 mS/cm: 0.001 $\mu\text{S/cm}$
- 10 a 99.99 mS/cm: 0.01 $\mu\text{S/cm}$
- 100 a 999.9 mS/cm: 0,1 $\mu\text{S/cm}$
- 1000 a 9999 mS/cm: 1 $\mu\text{S/cm}$

Anexo B.4. Dado esto se calcula la incertidumbre de acuerdo a cada intervalo de trabajo.

EQUIPO	Rango de trabajo	Resolución $\mu\text{S/cm}$	Valor Duda	Duda de entrada $u(x_i) =$ Duda de salida $u(y_i)$	Incertidumbre $u(y_i)^2$
Metrohm 712	0,1-9,999 mS/cm	0.001	5×10^{-4}	$2,89 \times 10^{-4}$	$8,33 \times 10^{-8}$
	10 a 99.99 mS/cm	0.01	5×10^{-3}	$2,89 \times 10^{-3}$	$8,33 \times 10^{-6}$
	100 a 999.9 mS/cm	0,1	5×10^{-2}	$2,89 \times 10^{-2}$	$8,33 \times 10^{-4}$
	1000 a 1999 mS/cm	1	5×10^{-1}	$2,89 \times 10^{-1}$	$8,33 \times 10^{-2}$

Anexo B.5 Error máximo no corregido del instrumento

Valor de la duda: $\pm E_{\text{max}}$

Para el equipo, corresponde al 0.5% del rango de trabajo. De esta manera se tiene la siguiente tabla.

EQUIPO	Rango de trabajo	Valor Duda = E_{max}	Duda de entrada $u(x_i) =$ Duda de salida $u(y_i)$	Incertidumbre $u(y_i)^2$
Metrohm 712	0,1-9,999 mS/cm	0,050	$2,89 \times 10^{-2}$	$8,33 \times 10^{-4}$
	10 a 99.99 mS/cm	0,500	$2,89 \times 10^{-1}$	$8,33 \times 10^{-2}$

100 a 999.9 mS/cm	5,00	2,89	8,33
1000 a 1999 mS/cm	10,0	5,77	33,3

Anexo B.6 Incertidumbre del patrón MRC

Valor de la duda: $\pm E_{max}$. Corresponde a la incertidumbre proporcionada por cada patrón en el certificado de análisis.

EQUIPO	Rango de trabajo	Valor duda $\pm E_{max}$ 2,3	Duda de entrada $u(x_i)$ = Duda de salida $u(y_i)$	Incertidumbre $u(y_i)^2$
Metrohm 712	84 μ S/cm	0,8	0,4	$1,6 \times 10^{-1}$
	12880 μ S/cm	0,119	$5,95 \times 10^{-2}$	$3,54 \times 10^{-3}$
	1413 μ S/cm	5	2.5	6,25

El valor de las incertidumbres se puede encontrar en el certificado de calibración del equipo. Para tal caso se toma la mayor incertidumbre y se dividen entre 2 para expandirla

Anexo B.7 Incertidumbre para la calibración del equipo

EQUIPO	K μ S/cm	Duda (incertidumbre del certificado)	Duda de entrada $u(x_i)$ = Duda de salida $u(y_i)$	$u(y_i)^2$
Metrohm 712	10130,67	80,0	40,0	1.6×10^3

Anexo B.8 Incertidumbre Expandida de la medición $\pm U$

La incertidumbre expandida de medición ($\pm U$) para un nivel de cobertura de 95.45% se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$U = k * uc \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde:

K: Es un factor de cobertura de 95.45% y se selecciona con la Tabla de Distribución T-student para 95.45% teniendo en cuenta los grados de libertad calculados (*Vef*) con la ecuación 3.

$$\text{Grados de Libertad (vef)} = \frac{uc^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u(yi)^4}{vi}} \quad \text{Ecuación 3}$$

uc: Es la incertidumbre estándar combinada y se calcula como en la Ecuación 4, teniendo en cuenta todas las fuentes de incertidumbre *u*(*yi*) ya calculadas.

$$uc = \sqrt{\sum_{i=1}^N u(yi)^2} \quad \text{Ecuación 4}$$

En la Tabla 17 se encuentran las fuentes de incertidumbre, la incertidumbre combinada, los grados de libertad y la Incertidumbre Expandida de la medición para el equipo de trabajo.

ANEXO C ESTANDARIZACIÓN DEL H₂SO₄ Y PREPARACIÓN DE PATRONES PARA ALCALINIDAD TOTAL.

Anexo C.1 Estandarización del Ácido Sulfúrico

Se preparó el ácido sulfúrico H₂SO₄ como se mencionó en el ítem Reactivos del instructivo GS-I-57. Este se estandarizó contra una solución patrón de carbonato de sodio al 0,0482 N trazable y se obtuvo los siguientes resultados.

Concentración Teórica del H ₂ SO ₄	Volumen Patrón Na ₂ CO ₃ (mL)	Volumen del H ₂ SO ₄ titulación (mL)	Concentración del H ₂ SO ₄ (N)	Concentración Promedio del H ₂ SO ₄ (N)	Desviación estándar Concentración del H ₂ SO ₄ (N)	%Error Concentración del H ₂ SO ₄ (N)
0,100 N	40,0	20,6	0,0936	0,0936	0,000454	6,40
0,100 N	40,0	20,5	0,0941			
0,100 N	40,0	20,7	0,0931			
0,020 N	40,0	26,1	0,0185	0,0184	0,000070	8,01
0,020 N	40,0	26,3	0,0183			
0,020 N	40,0	26,2	0,0184			

La concentración del H₂SO₄ empleado para la validación de este método fue de 0.0936 N y 0.0184 N con una desviación estándar de 4.54×10^{-4} y 7.00×10^{-5} , respectivamente.

Anexo C.2 Preparación de patrones para alcalinidad total

A partir del patrón primario de Alcalinidad de 500 mg/L se realizaron las respectivas diluciones.

Concentración Final mg CaCO ₃ /L	Volumen Final mL	Concentración a diluir - Patrón mg CaCO ₃ /L	Volumen a diluir - Patrón mg CaCO ₃ /L
5.00	500	500	5.00
6.00	500	500	6.00
8.00	500	500	8.00

10.0	500	500	10.0
20.0	500	500	20.0
50.0	500	500	50.0
100	500	500	100
250	500	500	250

ANEXO D: DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRES PARA ALCALINIDAD TOTAL.

Las fuentes de incertidumbre para el parámetro de Alcalinidad son las enunciadas en la Anexo D.1, donde se muestran además los diferentes factores que se deben tener en cuenta para el cálculo de la incertidumbre.

Anexo D.1 Fuentes de incertidumbres para el método de alcalinidad total

Fuentes de incertidumbre	Valor duda	Distribución	Divisor	Duda de entrada u(xi)	Coefficiente de sensibilidad d ci	Duda de salida u(yi)	Grados de libertad vi
Repetibilidad de las lecturas	$\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	Normal	1	$\frac{\text{Valor Duda}}{\text{Divisor}}$	Todas las fuentes de duda de entrada están en las mismas unidades de salida de	$ci \times u(xi)$	n-1
Resolución del instrumento	$\frac{\pm \text{Resolución}}{2}$	Rectangular	$\sqrt{3}$				Infinito
Error máximo no corregido del instrumento	$\pm \text{Error máximo}$	Rectangular	$\sqrt{3}$				Infinito

Incertidumbre del patrón MRC	Valor de exactitud presente en el patrón	Normal	2		Conductividad, por lo tanto: Ci=1	Infinito
Incertidumbre del instrumento de medición	$\pm U/2$	T-student	1	Valor dado en el certificado de calibración		

Anexo D.2 Incertidumbre en la repetibilidad de las lecturas

Valor de la duda: $\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ n= 10 mediciones.

Las desviaciones son las calculadas y mostradas en la siguiente tabla

PATRON	mg /L	Desviación σ	Valor Duda	Duda de entrada $u(x_i) =$ Duda de salida $u(y_i)$	$u(y_i)^2$	Incertidumbre. Sumatoria $u(y_i)^2$
10	9,68	0,30	0,095	$9,49 \times 10^{-2}$	$9,00 \times 10^{-3}$	$8,88 \times 10^{-2}$
50	50,6	0,89	0,281	$2,81 \times 10^{-1}$	$7,92 \times 10^{-2}$	

Anexo D.3 Resolución del instrumento

Valor de la duda: $\frac{\pm \text{Resolución}}{2}$

La resolución para el equipo varía de acuerdo al intervalo de trabajo, que en este caso se hará en función de la escala de unidades de pH.

0.00 a 14.00: 0,01 unidades de pH.

Se procede a calcular el valor de la incertidumbre de acuerdo al rango establecido:

EQUIPO	Rango de trabajo	Resolución $\mu\text{S/cm}$	Valor Duda	Duda de entrada $u(x_i) =$ Duda de salida $u(y_i)$	Incertidumbre $u(y_i)^2$
HQ30d	0,00-14,00	0.010	0,00 5	$2,89 \times 10^{-3}$	$8,33 \times 10^{-6}$

Anexo D.4 Error máximo no corregido del instrumento

Valor de la duda: $\pm E_{\text{max}}$

Para los dos equipos, corresponde al 0.5% del rango de trabajo. De esta manera se tiene la siguiente tabla.

EQUIPO	Rango de trabajo	Valor duda $\pm E_{\text{max}}$ $2, i$	Duda de entrada $u(x_i) =$ Duda	Incertidumbre $u(y_i)^2$
--------	------------------	---	------------------------------------	--------------------------

de salida				
u(yi)				
HQ30d	0,00- 14,00	0,700	$4,04 \times 10^{-1}$	$1,63 \times 10^{-1}$

Anexo D.5 Incertidumbre del patrón MRC

Para alcalinidad se usó como patrón Na_2CO_3 de 500 mg/L

PATRON mg / L	Rango de trabajo	Valor duda $\pm E_{\text{max}}$ 2,3	Duda de entrada $u(x_i) = \text{Duda}$ de salida $u(y_i)$	Incertidumbre $u(y_i)^2$
25000 (0,5N)	0,495 a 0,505 N	0,005	$2,5 \times 10^{-3}$	$6,25 \times 10^{-6}$

Anexo D.6 Incertidumbre del instrumento de medición

El valor de las incertidumbres se puede encontrar en el certificado de calibración del equipo. Para tal caso se toma la mayor incertidumbre y se dividen entre 2 para expandirla

EQUIPO	pH	Duda (incertidumbre del certificado)	Duda de entrada $u(x_i) = \text{Duda}$ de salida $u(y_i)$	$u(y_i)^2$
--------	----	--	---	------------

HQ30d	0,00- 14,00	0,010	0,050	6,25x10 ⁻⁶
-------	----------------	-------	-------	-----------------------

Anexo D.7 Incertidumbre Expandida de la medición $\pm U$

La incertidumbre expandida de medición ($\pm U$) para un nivel de cobertura de 95.45% se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$U = k * uc$$

Dónde:

K : Es un factor de cobertura de 95.45% y se selecciona con la Tabla de Distribución T-student para 95.45% teniendo en cuenta los grados de libertad calculados (v_{ef})

$$\text{Grados de Libertad } (v_{ef}) = \frac{uc^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u(y_i)^4}{v_i}}$$

uc : Es la incertidumbre estándar combinada y se calcula, teniendo en cuenta todas las fuentes de incertidumbre $u(y_i)$ ya calculadas.

$$uc = \sqrt{\sum_{i=1}^N u(y_i)^2}$$

En la Tabla 29 se encuentran las fuentes de incertidumbre, la incertidumbre combinada, los grados de libertad y la Incertidumbre Expandida de la medición para el equipo usado:

ANEXO E. MEDICIÓN DE PATRONES PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE NITRITOS.

A continuación, se presentan las diferentes concentraciones con sus respectivas absorbancias en la realización de la curva de calibración.

Patrón NO ₂ mg/L	Patrón N-NO ₂ mg/L	Absorbancias				Promedio	D.S.	%CV	NO ₂ mg/L de la curva	%Error
0,020	0,006	0,057	0,057	0,056	0,055	0,056	0,001	1,70	0.020	1.85
0,030	0,009	0,082	0,082	0,079	0,081	0,081	0,001	1,75	0.030	1.15
0,050	0,015	0,130	0,128	0,125	0,124	0,128	0,003	1,97	0.049	1.83
0,100	0,030	0,260	0,263	0,245	0,243	0,253	0,010	4,04	0.100	0,443
0,200	0,061	0,515	0,510	0,500	0,495	0,505	0,009	1,81	0.201	0,604
0,300	0,091	0,762	0,756	0,738	0,739	0,749	0,012	1,62	0.299	0,188

ANEXO F: DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRES PARA EL MÉTODO DE NITRITOS.

Las fuentes de incertidumbre para el parámetro nitritos son las enunciadas en la siguiente tabla:

Fuentes de Incertidumbre	Incertidumbres a calcular
-----------------------------	---------------------------

Incertidumbre del patrón MRC U(pri)	-Incertidumbre del certificado del reactivo.
Diluciones del patrón primario U(dil)	- Incertidumbre de cada punto en concentración en la curva de calibración
Volumen de la muestra U(vm)	- Incertidumbre debido a la tolerancia U(tol) - Incertidumbre debido a la dilatación del agua U(H ₂ O) - Incertidumbre debido a la dilatación del vidrio U(vid) - Incertidumbre debido a la repetitividad U(r) - Incertidumbre debido a la escala del recipiente U(esc)
Curva de calibración U(ccal)	- Incertidumbre en los puntos del intervalo de trabajo.
Lectura Fotométrica U(Lf)	- Incertidumbre del Espectrofotómetro HACH DR2700
Repetibilidad de las lecturas U(rep)	- Incertidumbre de las lecturas

Anexo F.1 Incertidumbre del patrón primario MRC U (pat)

Este tipo de incertidumbre está asociado al patrón de referencia, en este caso se utilizó un patrón de nitrito de 1000 NO₂ mg/L, con una incertidumbre de ±2 NO₂ mg/L; realizando la conversión de la forma N- NO₂, tenemos que ±0,609 mg/L

$$u(i) = \frac{0,609}{2} = 0,305 \quad \text{Ecuación 7}$$

La incertidumbre estándar relativa debido a la concentración del patrón Cp es:

$$u(pat) = \frac{u(i)}{Cp} = \frac{0,305}{304,348} = 1,00 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 8}$$

Anexo F.2 Incertidumbre las diluciones del patrón primario U(dil)

Se calcula la incertidumbre para cada dilución como se describe a con un factor k=2 para todo el material volumétrico.

$$U(dil) = \sqrt{\left(\frac{Tolerancia\ balón/k}{Volumen\ balón}\right)^2 + \left(\frac{Tolerancia\ pipeta/k}{Volumen\ pipeta}\right)^2} \quad \text{Ecuación 9}$$

Al calcular la incertidumbre para cada patrón, seguidamente se calcula la incertidumbre estándar relativa U (dil) con la ecuación de incertidumbre combinada.

Concentración N-NO2 mg/L	Volumen del balón a aforar (mL)	±Tolerancia mL	Volumen pipeta mL	±Tolerancia mL	Incertidumbre
0,006	100	0,10	0,40	0,001	1,35 x10 ⁻³
0,009	100	0,10	0,60	0,001	9,72 x10 ⁻⁴
0,015	100	0,10	1,00	0,008	4,03x10 ⁻³
0,030	100	0,10	2,00	0,010	2,55x10 ⁻³
0,061	100	0,10	4,00	0,010	1,35x10 ⁻³
0,091	100	0,10	6,00	0,015	1,35 x10 ⁻³
Incertidumbre Estándar Relativa U(dil)					5,40x10 ⁻³

Anexo F.3 Incertidumbre del volumen de la muestra U (vm)

Este tipo de incertidumbre está asociado al volumen que se toma del blanco o de la muestra, en este caso se empleó un volumen de 50 mL. Las fuentes de incertidumbre son: calibración (tolerancia), temperatura y repetitividad.

-Error debido a la tolerancia.

El volumen del patrón o muestra es de 50 mL. La tolerancia de la probeta es $\pm 0,5$ mL. La incertidumbre estándar se calcula como sigue.

$$u(tol) = \frac{0,5}{\sqrt{3}} = 0,2887 \text{ ml} \quad \text{Ecuación 10}$$

-Error debido a la rrepetitividad.

Se estimó este error llenando y pesando 10 veces en una probeta de 50mL el tamaño de la muestra, de esta manera se obtuvo una desviación estándar de 0,0032 mL. La incertidumbre estándar debido a la repetitividad $u(r)$.

$$u(r) = \frac{0,0032}{\sqrt{10}} = ,01 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 11}$$

-Error debido a la dilatación del agua

El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del agua es $2,1 \times 10^{-4}$. De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(H_2O) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{50 \times 7,66 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,0464 \quad \text{Ecuación 12}$$

-Error debido a la dilatación del vidrio

Según el fabricante, la probeta de 50mL empleada, se calibró a una temperatura de 20°C. El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta

como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del vidrio es 2×10^{-5} . De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(vid) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{50 \times 7,66 \times (2 \times 10^{-5})}{\sqrt{3}} = \pm 4,42 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 13}$$

-Error debido a la escala del recipiente

$$u(esc) = \pm \frac{Resolucion}{2\sqrt{3}} = \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0,2887 \quad \text{Ecuación 14}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada al volumen $u(v)$ teniendo en cuenta las 5 contribuciones mencionadas

$$\begin{aligned} u(c) &= \sqrt{0,288^2 + (1,01 \times 10^{-3})^2 + 0,0464^2 + (4,42 \times 10^{-3})^2 + 0,2887^2} \\ &= 0,4109 \quad \text{Ecuación 15} \end{aligned}$$

La incertidumbre estándar relativa debido al tamaño de la muestra

$$u(v) = \frac{u(c)}{V} = \frac{0,4104}{50} = 8,218 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 16}$$

Anexo F.4 Incertidumbre de la curva de calibración (U_{ccal})

Se creó la curva de calibración a partir del patrón primario de nitrito de 1000 NO_2 mg/L, diluyéndolo posteriormente para obtener los puntos de intervalo de trabajo.

Curva: $y = 8,155x + 0,0071$

La curva de calibración tiene una incertidumbre asociada y se evalúa a partir de las desviaciones entre los puntos experimentales. De esta manera se calcula la desviación estándar residual S_r , teniendo en cuenta las ecuaciones 17,18,19 y los datos de concentración (X) y absorbancia (Y) presentados en la Tabla 13.

$$S_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - b \times S_{xy}}{n-2}} \quad S_{yy} = \sum_{i=1}^n Y_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n Y_i)^2}{n} \quad S_{xy} = \sum_{i=1}^n Y_i X_i - \frac{\sum_{i=1}^n Y_i \sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

Ecuación 17

Ecuación 18

Ecuación 19

De esta manera se calcula la incertidumbre combinada aplicando la siguiente ecuación.

$$uc = \frac{S_r}{b} \times \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{np} + \frac{(C_m - \bar{C})^2}{S_{xx}}} \quad \text{Ecuación 20}$$

Dónde:

S_r : desviación estándar residual

P: número de réplicas de la muestra para determinar C. (se toma P=4)

n: número de puntos en concentración. n=6

np : número de puntos empleados en la curva de calibración (puntos * número de réplicas), np=6*4=24.

C_m : Concentración de la muestra. Se asume la concentración de la muestra, la mitad del rango de trabajo para efectos prácticos de cálculo. Nitrito 0,023 N-NO₂ mg/L.

\bar{C} : Media de las concentraciones empleadas en la curva de calibración (para un número n de mediciones, nitrito 0,036 N-NO₂ mg/L).

Finalmente se calcula la incertidumbre estándar relativa de la curva de calibración correspondiente a una muestra, que en este caso es: 0,023 mg/L, valor descrito anteriormente.

$$u(ccal) = \frac{u(c)}{Cm} \text{ Ecuación 21}$$

Incertidumbre de la Curva							
Patrón NNO ₂ mg/L	Abs Prom	Syy	Sxx	Sxy	Sr	Uc	Uccal
0,006	0,056						
0,009	0,081						
0,015	0,128						
0,030	0,253	0,383	0,006	8,94E-02	1,95X10 ⁻³	1,35X10 ⁻⁴	5,93X10 ⁻³
0,061	0,505						
0,091	0,749						

Anexo F.5 Incertidumbre de la lectura fotométrica del equipo U (Lf)

El certificado de verificación del equipo establece que la incertidumbre expandida para la precisión en la longitud de onda a 520nm es 0,0022, 0,0021, 0,0021 y 0,0021

La incertidumbre para el espectrofotómetro es la incertidumbre combinada de las fuentes de error ya mencionadas, de este modo se tiene que:

$$u(\lambda) = \sqrt{(0,0022/2)^2 + (0,0021/2)^2 + (0,0021/2)^2} = 1,85 \times 10^{-3} \text{ Ecuación 22}$$

Finalmente se calcula la incertidumbre estándar relativa debido a la longitud de onda trabajada.

-λ: (543nm)

$$u(Lf) = \frac{uc}{\lambda} = \frac{1,85 \times 10^{-3}}{543} = 3,40 \times 10^{-6} \text{ Ecuación 23}$$

Anexo F.6 Incertidumbre debido a la Repetibilidad U(rep)

Las mediciones obtenidas bajo una serie de repeticiones presentan una dispersión en sus valores. En esta condición, la incertidumbre estándar experimental la cual tiene una distribución normal. Se calcula la desviación estándar (DS) más grande durante la validación para los patrones. En este caso se obtuvo una DS=4,49E-04 para adiciones de concentración 0,091 N-NO₂ mg/L. (ver Tabla 8)

De esta manera

$$u_{rep} = \frac{DS}{c \cdot \sqrt{n}} \text{ Ecuación 24}$$

$$u_{rep} = \frac{4,10 \times 10^{-4}}{0,030 \times \sqrt{10}} = 4,22 \times 10^{-3}$$

Anexo F.7 Incertidumbre Expandida de la medición ±U del método nitritos.

La incertidumbre expandida de medición (**U**) para un nivel de cobertura de 95.45% se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$U = k * uc \text{ Ecuación 25}$$

Dónde:

k : Es un factor de cobertura de 95.45% y se selecciona con la Tabla de Distribución T-student para 95.45% teniendo en cuenta los grados de libertad calculados (v_{ef}) con la ecuación 26.

$$\text{Grados de Libertad } (v_{ef}) = \frac{uc^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u(y_i)^4}{v_i}} \quad \text{Ecuación 26}$$

uc : Es la incertidumbre estándar combinada y se calcula como en la Ecuación 27, teniendo en cuenta todas las fuentes de incertidumbre $u(y_i)$ ya calculadas, que se resumen en la Tabla 42

$$uc = \sqrt{\sum_{i=1}^N u(y_i)^2} \quad \text{Ecuación 27}$$

ANEXO G. ESTANDARIZACIÓN DEL EDTA PARA DUREZA TOTAL

Se preparó el EDTA como se mencionó en el ítem Reactivos. Este se estandarizó contra una solución patrón de Dureza total 1000 CaCO₃ mg/L (0.02N), trazable y se obtuvieron los siguientes resultados.

Concentración del Patrón (N)	Volumen Patrón mL	Volumen del EDTA mL	Concentración del EDTA
0,0200 N	5,0	5,10	0,0196 N
0,0200 N	5,0	5,27	0,0190 N
0,0200 N	5,0	4,50	0,0222 N

La concentración del EDTA fue empleado para la validación de este método fue de 0,0203 N con una desviación estándar de $1,72 \times 10^{-3}$

ANEXO H. MEDICIÓN DE PATRONES PARA CURVA DE CALIBRACIÓN DE DUREZA TOTAL.

Se presentan las diferentes concentraciones con sus respectivos volúmenes en la realización de la curva de calibración..

Patrón mg CaCO ₃ /L	Volumen EDTA mL			Promedio (EDTA mL)	D.S.	%CV	%Error
1	0,10	0,10	0,10	0,10	0,000	0,000	1,50
3	0,32	0,30	0,30	0,31	0,012	3,77	3,76
10	0,54	0,48	0,50	0,51	0,031	6,03	2,85
50	2,62	2,40	2,54	2,52	0,111	4,42	2,31
100	5,36	5,06	5,02	5,15	0,186	3,61	4,48
250	12,64	12,52	12,60	12,59	0,061	0,485	2,20
500	24,80	23,50	24,70	24,67	1,15	4,66	0,147
1000	48,10	47,20	49,40	48,23	1,11	2,29	2,09

ANEXO I: DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRES PARA MÉTODO DE DUREZA TOTAL

Las fuentes de incertidumbre para el parámetro dureza total son las enunciadas a continuación

Fuentes de Incertidumbre	Incertidumbres a calcular
--------------------------	---------------------------

Incertidumbre del patrón MRC U(pat)	-Incertidumbre del certificado del reactivo de 1000mg/L de dureza total.
Diluciones del patrón primario U(dil)	- Incertidumbre de cada punto en concentración en la curva de calibración.
Incertidumbre del volumen de patrón de Dureza total usado para la estandarización del EDTA. Ust1	- Incertidumbre debido a la tolerancia U(tol) - Incertidumbre debido a la dilatación del agua U(H ₂ O) - Incertidumbre debido a la dilatación del vidrio U(vid) - Incertidumbre debido a la repetitividad U(r)
Incertidumbre del volumen de EDTA usado para la estandarización U(st2)	- Incertidumbre debido a la tolerancia U(tol) - Incertidumbre debido a la dilatación del agua U(H ₂ O) - Incertidumbre debido a la dilatación del vidrio U(vid) - Incertidumbre debido a la repetitividad U(r) - Incertidumbre debido a la resolución de la bureta U(res)
Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar U(pfs)	-Incertidumbre teniendo en cuenta los volúmenes de estandarización del estándar
Incertidumbre del volumen de la muestra U(v)	- Incertidumbre debido a la dilatación del vidrio U(vid) - Incertidumbre debido a la repetitividad U(r) - Incertidumbre debido a la escala del recipiente U(esc)

Incertidumbre del punto final de la valoración de una muestra U(pfm)	-Incertidumbre teniendo en cuentas las desviaciones en los patrones
Incertidumbre de la repetibilidad	- Incertidumbre debido a la repetitividad de los patrones o muestras

Anexo I.1 Incertidumbre del patrón primario MRC U (pat)

Este tipo de incertidumbre está asociado al patrón de referencia, en este caso se utilizó un patrón de dureza total de 1000 CaCO₃mg/L, con una incertidumbre de ±10mg/L

$$u(i) = \frac{Uc}{k} = \frac{10}{2} = 5 \quad \text{Ecuación 9}$$

La incertidumbre estándar relativa debido a la concentración del patrón Cp es:

$$u(pat) = \frac{u(i)}{Cp} = \frac{5}{1000} = 5 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 10}$$

Anexo I.2 Incertidumbre las diluciones del patrón primario U (dil)

Se calcula la incertidumbre para cada dilución como se describe a continuación con un factor k=2 para todo el material volumétrico.

$$U(dil) = \sqrt{\left(\frac{Tolerancia\ balón/k}{Volumen\ balón}\right)^2 + \left(\frac{Tolerancia\ pipeta/k}{Volumen\ pipeta}\right)^2} \quad \text{Ecuación 11}$$

Al calcular la incertidumbre para cada patrón, seguidamente se calcula la incertidumbre estándar relativa U (dil) con la ecuación de incertidumbre combinada.

Concentración n mg/L	Volumen del balón a aforar (mL)	±Tolerancia a	Volumen n pipeta mL	±Tolerancia a	Incertidumbre e
1	100	0,10	0,10	0,001	5,02E-03
3	100	0,10	0,15	0,001	3,37E-03
10	50	0,06	0,50	0,001	1,17E-03
50	50	0,06	2,50	0,01	2,08E-03
100	50	0,06	5,00	0,015	1,62E-03
250	50	0,06	12,50	0,031	1,38E-03
500	10	0,025	5,00	0,015	1,95E-03
1000	10	0,025	10,00	0,020	1,60E-03
Incertidumbre Estándar Relativa U(dil)					7,29E-03

Anexo I.3 Incertidumbre del volumen de patrón de dureza total usado para la estandarización del EDTA (Ust1)

Para la estandarización se tomó una alícuota usando una pipeta aforada de 5 mL clase A con una tolerancia $\pm 0,015$; por lo tanto, la incertidumbre se calcula como sigue:

-Error debido a la tolerancia.

$$u(t) = \frac{U_{tol}}{\sqrt{3}} = \frac{0,015}{\sqrt{3}} = 8,66E - 03 \text{ Ecuación 12}$$

-Error debido a la repetitividad.

Se estimó este error pesando 10 veces una pipeta de 10mL, de esta manera se obtuvo una desviación estándar de 0,00013499 mL. La incertidumbre estándar debido a la repetitividad $u(r)$.

$$u(r) = \frac{0.00013499}{\sqrt{10}} = 4,269 \times 10^{-5} \text{ Ecuación 13}$$

-Error debido a la dilatación del agua $U(H_2O)$.

El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del líquido; para el agua es 2.1×10^{-4} . De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(H_2O) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{10 \times 8 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 9,699 \times 10^{-3} \text{ Ecuación 14}$$

-Error debido a la dilatación del vidrio $U(vid)$.

Según el fabricante, la pipeta de 10mL empleada, se calibró a una temperatura de 20°C. El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del vidrio es $2,1 \times 10^{-5}$. De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(vid) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{10 \times 8 \times 2 \times 10^{-5}}{\sqrt{3}} = \pm 9.23 \times 10^{-4} \text{ Ecuación 15}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada al volumen $u(v)$ teniendo en cuenta las cuatro contribuciones mencionadas

$$u(c) = \sqrt{(8,66 \times 10^{-3})^2 + (4,2687 \times 10^{-4})^2 + (9,699 \times 10^{-3})^2 + (9,23 \times 10^{-4})^2} \\ = 1,304 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 16}$$

La incertidumbre estándar relativa debido al tamaño de la muestra.

$$u(v) = \frac{u(c)}{V} = \frac{1,304 \times 10^{-2}}{10} = 1,304 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 17}$$

Anexo I.4 Incertidumbre del volumen de EDTA usado para la estandarización U (st2)

Para la estandarización se empleó una bureta de 10 mL clase A de tolerancia $\pm 0,02$; por lo tanto la incertidumbre se calcula como sigue:

-Error debido a la tolerancia.

$$u(t1) = \frac{U_{tol}}{\sqrt{3}} = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 0,01155 \quad \text{Ecuación 17}$$

-Error debido a la repetibilidad

Se estimó este error pesando 10 veces la bureta 10 mL obteniendo la misma desviación estándar de 1.23 mL. La incertidumbre estándar debido a la repetitividad $u(r)$.

$$u(r) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{1,23}{\sqrt{10}} = 3,88 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 18}$$

-Error debido a la dilatación del agua U (H₂O).

El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del líquido; para el agua es $2,1 \times 10^{-4}$. De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es:

$$u(H_2O) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{10 \times 8 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 9,69 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 19}$$

-Error debido a la dilatación del vidrio U (vid).

Según el fabricante, la bureta de 10 mL empleada, se calibró a una temperatura de 20°C. El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del vidrio es 2×10^{-5} . De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es:

$$u(vid) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{10 \times 8 \times 2 \times 10^{-5}}{\sqrt{3}} = \pm 9,24 \times 10^{-4} \quad \text{Ecuación 20}$$

-Error debido a la resolución

La resolución de la bureta es de 0,02, de esta manera la incertidumbre dada a la resolución es:

$$u(res) = \frac{0,02}{2\sqrt{3}} = 5,77 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 21}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada al volumen $u(v)$ teniendo en cuenta las 5 contribuciones mencionadas y para la bureta

-Bureta 10 mL

$u(c)$

$$= \sqrt{(0,01154)^2 + (3,88 \times 10^{-1})^2 + (9,69 \times 10^{-3})^2 + (9,24 \times 10^{-4})^2 + (5,77 \times 10^{-3})^2}$$
$$= 3,89 \times 10^{-1} \quad \text{Ecuación 22}$$

La incertidumbre estándar relativa debido al tamaño de la muestra (10 mL)

$$u(v) = \frac{u(c)}{V} = \frac{3,89 \times 10^{-1}}{10} = 3,89 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 23}$$

Anexo I.5 Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar U (pfs)

Para el cálculo de esta incertidumbre se tiene en cuenta el volumen consumido en las tres titulaciones realizadas para la normalización del EDTA, estimando la desviación estándar que fue de 0.001723.

$$u(v) = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0,001723}{\sqrt{3}} = 9,95 \times 10^{-4} \quad \text{Ecuación 24}$$

Anexo I.6 Incertidumbre del volumen de la muestra U (v)

Este tipo de incertidumbre está asociado al volumen que se toma del blanco o de la muestra, en este caso se empleó un volumen de 50mL usando una probeta. Para este caso las fuentes de incertidumbre son: calibración (tolerancia), temperatura y repetitividad.

-Error debido a la tolerancia.

El volumen de la muestra o blanco es de 50mL. La tolerancia de la probeta es $\pm 0,5$ mL. La incertidumbre estándar se calcula como sigue.

$$u(tol) = \frac{0,5}{\sqrt{3}} = 0,288 \quad \text{Ecuación 25}$$

-Error debido a la rrepetibilidad.

Se estimó este error llenando y pesando 10 veces en una probeta de 50mL el tamaño de la muestra, de esta manera se obtuvo una desviación estándar de 0.00046536 La incertidumbre estándar debido a la repetitividad $u(r)$.

$$u(r) = \frac{4,65 \times 10^{-4}}{\sqrt{10}} = 1,47 \times 10^{-4} \quad \text{Ecuación 26}$$

-Error debido a la dilatación del agua

El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del agua es $2,1 \times 10^{-4}$. De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(H_2O) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{50 \times 8 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,048 \quad \text{Ecuación 27}$$

-Error debido a la dilatación del vidrio

Según el fabricante, la probeta de 50mL empleada, se calibró a una temperatura de 20°C. El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del vidrio es 2×10^{-5} . De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(vid) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{50 \times 8 \times 2 \times 10^{-5}}{\sqrt{3}} = \pm 4,6 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 28}$$

-Error debido a la escala del recipiente

$$u(res) = \frac{1,0}{2\sqrt{3}} = 0,289 \quad \text{Ecuación 29}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada al volumen $u(v)$ teniendo en cuenta las 5 contribuciones mencionadas

$$\begin{aligned} u(c) &= \sqrt{0,289^2 + (1,47 \times 10^{-4})^2 + 0,048^2 + (4,6 \times 10^{-3})^2 + 0,288^2} \\ &= 0,411 \quad \text{Ecuación 30} \end{aligned}$$

La incertidumbre estándar relativa debido al tamaño de la muestra

$$u(v) = \frac{u(c)}{V} = \frac{0,411}{50} = 8,22 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 31}$$

Anexo I.7 Incertidumbre del punto final de la valoración de la muestra U (pfm)

Se tiene en cuenta los volúmenes consumidos de titulante (EDTA) en cada uno de los 4 patrones donde se evaluó la precisión.

$$u(pfm) = \frac{DS}{Cp\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 32}$$

-Patrón de Cp =1 mg/L

$$u(\mathbf{pfm1}) = \frac{0,00}{1\sqrt{10}} = 0,000$$

-Patrón de Cp= 3 mg/L

$$u(\mathbf{pfm2}) = \frac{0,086}{3\sqrt{10}} = 9,49 \times 10^{-3}$$

-Patrón de Cp=10 mg/L

$$u(\mathbf{pfm3}) = \frac{0,210}{10\sqrt{10}} = 6,64 \times 10^{-3}$$

-Patrón de Cp=100mg/L

$$u(\mathbf{pfm4}) = \frac{0,506}{100\sqrt{10}} = 1,61 \times 10^{-3}$$

-Patrón de Cp=500mg/L

$$u(\mathbf{pfm5}) = \frac{4,78}{500\sqrt{10}} = 3,02 \times 10^{-3}$$

Patrón de Cp=1000mg/L

$$u(\mathbf{pfm3}) = \frac{4,83}{1000\sqrt{10}} = 1,53 \times 10^{-3}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada teniendo en cuenta las seis contribuciones mencionadas

$$\begin{aligned}
 & u(c) \\
 &= \sqrt{0,00^2 + (2,85 \times 10^{-3})^2 + (6,64 \times 10^{-3})^2 + (1,61 \times 10^{-3})^2 + (3,02 \times 10^{-3})^2 + (1,53 \times 10^{-3})^2} \\
 &= 2,95 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 33}
 \end{aligned}$$

Anexo I.8 Incertidumbre debido a la Repetibilidad U (rep)

Las mediciones obtenidas bajo una serie de repeticiones presentan una dispersión en sus valores. En esta condición, la incertidumbre estándar experimental la cual tiene una distribución normal. Se calcula la desviación estándar (DS) más grande durante la verificación. En este caso se obtuvo una DS=4.83 para los patrones de 1000mg/L (ver Tabla 9).

De esta manera

$$u_{rep} = \frac{DS}{c \cdot \sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 34}$$

$$u_{rep} = \frac{4,83}{1000 \times \sqrt{10}} = 1,53 \times 10^{-3}$$

Anexo I.9 Incertidumbre Expandida de la medición $\pm U$ del método Dureza total.

La incertidumbre expandida de medición (**U**) para un nivel de cobertura de 95.45% se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$U = k * uc \quad \text{Ecuación 35}$$

Dónde:

k : Es un factor de cobertura de 95.45% y se selecciona con la Tabla de Distribución T-student para 95.45% teniendo en cuenta los grados de libertad calculados (v_{ef}) con la ecuación 36.

$$\text{Grados de Libertad } (v_{ef}) = \frac{uc^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u(y_i)^4}{v_i}} \quad \text{Ecuación 36}$$

uc : Es la incertidumbre estándar combinada y se calcula como en la Ecuación 37, teniendo en cuenta todas las fuentes de incertidumbre $u(y_i)$ ya calculadas.

$$uc = \sqrt{\sum_{i=1}^N u(y_i)^2} \quad \text{Ecuación 37}$$

En la Tabla 52 se encuentran las fuentes de incertidumbre, la incertidumbre combinada, los grados de libertad y la Incertidumbre Expandida de la medición de dureza total.

ANEXO J. ESTANDARIZACIÓN DEL EDTA PARA DUREZA CÁLCICA

Se preparó el EDTA como se mencionó en el ítem Reactivos. Este se estandarizó contra una solución patrón de Dureza Total 1000 CaCO_3 mg/L (0.02N), trazable y se obtuvieron los siguientes resultados.

Concentración del Patrón CaCO_3	Volumen Patrón mL	Volumen del EDTA mL	Concentración del EDTA
0,0200 N	10	9,86	0,0203 N
0,0200 N	10	9,88	0,0202 N
0,0200 N	10	9,92	0,0202 N

La concentración del EDTA empleada para la validación de este método fue de 0,0202 N con una desviación estándar de $6,24 \times 10^{-5}$.

ANEXO K. MEDICIÓN DE PATRONES PARA CURVA DE CALIBRACIÓN DUREZA CÁLCICA

Se presentan las diferentes concentraciones con sus respectivos volúmenes en la realización de la curva de calibración. Condiciones ambientales de laboratorio trabajadas: 23-26°C

Patrón mg CaCO₃/L	Volumen mL EDTA			Promedio	D.S.	%CV	%Error
1	0,10	0,10	0,10	0,100	0,000	0,000	0,806
5	0,50	0,50	0,50	0,500	0,000	0,000	1,15
10	0,50	0,50	0,50	0,500	0,000	0,000	1,15
50	2,52	2,52	2,52	2,52	0,000	0,000	1,96
100	4,98	4,96	5,22	5,05	0,147	2,86	2,23
250	2,50	2,40	2,44	2,45	0,050	2,06	1,01
500	4,94	4,86	4,80	4,87	0,070	1,44	1,55

ANEXO L: DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRES PARA DUREZA CÁLCICA

Las fuentes de incertidumbre para el parámetro dureza cálcica son las enunciadas en la siguiente tabla

Fuentes de Incertidumbre	Incertidumbres a calcular
---------------------------------	----------------------------------

Incertidumbre del patrón MRC U(pat)	-Incertidumbre del certificado del reactivo de 500mg/L de dureza cálcica.
Diluciones del patrón primario U(dil)	- Incertidumbre de cada punto en concentración en la curva de calibración.
Incertidumbre del volumen de patrón de Dureza cálcica usado para la estandarización del EDTA. Ust1	- Incertidumbre debido a la tolerancia U(tol) - Incertidumbre debido a la dilatación del agua U(H ₂ O) - Incertidumbre debido a la dilatación del vidrio U(vid) - Incertidumbre debido a la repetitividad U(r)
Incertidumbre del volumen de EDTA usado para la estandarización U(st2)	- Incertidumbre debido a la tolerancia U(tol) - Incertidumbre debido a la dilatación del agua U(H ₂ O) - Incertidumbre debido a la dilatación del vidrio U(vid) - Incertidumbre debido a la repetitividad U(r) - Incertidumbre debido a la resolución de la bureta U(res)
Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar U(pfs)	-Incertidumbre teniendo en cuenta los volúmenes de estandarización del estándar
Incertidumbre del volumen de la muestra U(v)	- Incertidumbre debido a la tolerancia U(tol) - Incertidumbre debido a la dilatación del agua U(H ₂ O) - Incertidumbre debido a la dilatación del vidrio U(vid) - Incertidumbre debido a la repetitividad U(r) - Incertidumbre debido a la escala del recipiente U(esc)

Incertidumbre del punto final de la valoración de una muestra U(pfm)	-Incertidumbre teniendo en cuentas las desviaciones en los patrones
Incertidumbre de la repetibilidad	- Incertidumbre debido a la repetitividad de los patrones o muestras

Anexo L.1 Incertidumbre del patrón primario MRC U(pat)

Este tipo de incertidumbre está asociado al patrón de referencia, en este caso se utilizó un patrón de dureza cálcica de 500 CaCO₃mg/L, con una incertidumbre de ±10mg/L

$$u(i) = \frac{Uc}{k} = \frac{10}{2} = 5 \quad \text{Ecuación 8}$$

La incertidumbre estándar relativa debido a la concentración del patrón Cp es:

$$u(pat) = \frac{u(i)}{Cp} = \frac{5}{500} = 1 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 9}$$

Anexo L.2 Incertidumbre las diluciones del patrón primario U (dil)

Se calcula la incertidumbre para cada dilución como se describe a continuación y con los datos de la Tabla 13 y con un factor k=2 para todo el material volumétrico.

$$U(dil) = \sqrt{\left(\frac{Tolerancia\ balón/k}{Volumen\ balón}\right)^2 + \left(\frac{Tolerancia\ pipeta/k}{Volumen\ pipeta}\right)^2} \quad \text{Ecuación 10}$$

Al calcular la incertidumbre para cada patrón, seguidamente se calcula la incertidumbre estándar relativa U (dil) con la ecuación de incertidumbre combinada.

Concentración mg/L	Volumen del balón a aforar (mL)	±Tolerancia	Volumen pipeta mL	±Tolerancia	Incertidumbre
1	100	0,10	0,5	0,001	1,12E-03
5	100	0,10	1,00	0,001	7,07E-04
10	50	0,06	1,00	0,001	7,81E-04
50	50	0,06	5,00	0,015	1,62E-03
100	50	0,06	10,00	0,020	1,17E-03
250	10	0,025	5,00	0,015	1,95E-03
500	10	0,025	10,00	0,020	1,60E-03
Incertidumbre Estándar Relativa U(dil)					3,56E-03

Anexo L.3 Incertidumbre del volumen de patrón de dureza cálcica usado para la estandarización del EDTA (Ust1)

Para la estandarización se tomó una alícuota usando una pipeta aforada de 10 mL clase A con una tolerancia ± 0.02 ; por lo tanto, la incertidumbre se calcula como sigue:

-Error debido a la tolerancia.

$$u(t) = \frac{U_{tol}}{\sqrt{3}} = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 1,15 \times 10^{-2} \text{ Ecuación 12}$$

-Error debido a la repetibilidad:

Se estimó este error pesando 10 veces una pipeta de 10mL, de esta manera se obtuvo una desviación estándar de 0.00025033 mL. La incertidumbre estándar debido a la repetitividad $u(r)$.

$$u(r) = \frac{0,00025033}{\sqrt{10}} = 7,916 \times 10^{-5} \quad \text{Ecuación 13}$$

-Error debido a la dilatación del agua U (H₂O).

El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del líquido; para el agua es $2,1 \times 10^{-4}$. De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(H_2O) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{10 \times 8 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 9,699 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 14}$$

-Error debido a la dilatación del vidrio U (vid).

Según el fabricante, la pipeta de 10mL empleada, se calibró a una temperatura de 20°C. El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del vidrio es $2,1 \times 10^{-5}$.

De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(vid) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{10 \times 8 \times 2,1 \times 10^{-5}}{\sqrt{3}} = \pm 9,23 \times 10^{-4} \quad \text{Ecuación 15}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada al volumen u (v) teniendo en cuenta las cuatro contribuciones mencionadas

$$\begin{aligned} u(c) &= \sqrt{(1,155 \times 10^{-2})^2 + (7,916 \times 10^{-5})^2 + (9,699 \times 10^{-3})^2 + (9,23 \times 10^{-4})^2} \\ &= 1,511 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 16} \end{aligned}$$

La incertidumbre estándar relativa debido al tamaño de la muestra.

$$u(v) = \frac{u(c)}{V} = \frac{1,511 \times 10^{-2}}{10} = 1,511 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 17}$$

Anexo L.4 Incertidumbre del volumen de EDTA usado para la estandarización U (st2)

Para la estandarización se empleó una bureta de 10 mL clase A de tolerancia ± 0.0 y por lo tanto la incertidumbre se calcula como sigue:

-Error debido a la tolerancia.

$$u(t1) = \frac{U_{tol}}{\sqrt{3}} = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 1,155 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 18}$$

-Error debido a la repetitividad.

Se estimó este error pesando 10 veces la bureta de 10 mL obteniendo una desviación estándar 1.23 mL. La incertidumbre estándar debido a la repetitividad $u(r)$.

$$u(r) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{1,23}{\sqrt{10}} = 3,89 \times 10^{-1} \quad \text{Ecuación 19}$$

-Error debido a la dilatación del agua U (H₂O).

El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del líquido; para el agua es $2,1 \times 10^{-4}$. De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es:

$$u(H_2O) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{10 \times 8 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 9,699 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 20}$$

-Error debido a la dilatación del vidrio U (vid).

Según el fabricante, la bureta de 10 mL empleada, se calibró a una temperatura de 20°C. El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del vidrio es 2×10^{-5} . De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es:

$$u(vid) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{10 \times 8 \times 2 \times 10^{-5}}{\sqrt{3}} = \pm 9,238 \times 10^{-4} \quad \text{Ecuación 21}$$

-Error debido a la resolución

La resolución de la bureta es de 0.02 mL, de esta manera la incertidumbre dada a la resolución es:

$$u(res) = \frac{0,02}{2\sqrt{3}} = 5,77 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 22}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada al volumen $u(v)$ teniendo en cuenta las 5 contribuciones mencionadas y para las dos buretas.

-Bureta 10 mL

$$u(c) = \sqrt{(1,155 \times 10^{-2})^2 + (3,89 \times 10^{-1})^2 + (9,699 \times 10^{-3})^2 + (9,238 \times 10^{-4})^2 + (5,77 \times 10^{-3})^2} \\ = 3,89 \times 10^{-1} \quad \text{Ecuación 23}$$

-Bureta 25mL

La incertidumbre estándar relativa debido al tamaño de la muestra (10 mL)

$$u(v) = \frac{u(c)}{V} = \frac{3,89 \times 10^{-1}}{10} = 3,89 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 24}$$

Anexo L.5 Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar U (pfs)

Para el cálculo de esta incertidumbre se tiene en cuenta el volumen consumido en las tres titulaciones realizadas para la normalización del EDTA, estimando la desviación estándar que fue de 6.24×10^{-5}

$$u(v) = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{6,24 \times 10^{-5}}{\sqrt{3}} = 3,60 \times 10^{-5} \quad \text{Ecuación 25}$$

Anexo L.6 Incertidumbre del volumen de la muestra U (v)

Este tipo de incertidumbre está asociado al volumen que se toma del blanco o de la muestra, en este caso se empleó un volumen de 50mL usando una probeta. Para este caso las fuentes de incertidumbre son: calibración (tolerancia), temperatura y repetitividad.

-Error debido a la tolerancia.

El volumen de la muestra o blanco es de 100 mL. La tolerancia de la probeta es $\pm 1,0$ mL. La incertidumbre estándar se calcula como sigue.

$$u(tol) = \frac{1,0}{\sqrt{3}} = 5,77 \times 10^{-1} \quad \text{Ecuación 26}$$

-Error debido a la rrepetitividad.

Se estimó este error llenando y pesando 10 veces en una probeta de 50 mL el tamaño de la muestra, de esta manera se obtuvo una desviación estándar de 4.60×10^{-4} mL. La incertidumbre estándar debido a la repetitividad $u(r)$.

$$u(r) = \frac{4,60 \times 10^{-4}}{\sqrt{10}} = 1,45 \times 10^{-4} \quad \text{Ecuación 27}$$

-Error debido a la dilatación del agua

El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del agua es $2,1 \times 10^{-4}$. De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(H_2O) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{50 \times 8 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 4,85 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 28}$$

-Error debido a la dilatación del vidrio

Según el fabricante, la probeta de 50mL empleada, se calibró a una temperatura de 20°C. El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del vidrio es 2×10^{-5} . De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(vid) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{50 \times 8 \times 2 \times 10^{-5}}{\sqrt{3}} = \pm 4,62 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 29}$$

-Error debido a la escala del recipiente

$$u(res) = \frac{1,0}{2\sqrt{3}} = 0,2888 \quad \text{Ecuación 30}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada al volumen $u(v)$ teniendo en cuenta las 5 contribuciones mencionadas

$u(c)$

$$= \sqrt{(5,77 \times 10^{-1})^2 + (1,45 \times 10^{-4})^2 + (4,85 \times 10^{-2})^2 + (2,88 \times 10^{-1})^2 + (4,62 \times 10^{-3})^2}$$

$$= 6,47 \times 10^{-1} \quad \text{Ecuación 31}$$

La incertidumbre estándar relativa debido al tamaño de la muestra

$$u(v) = \frac{u(c)}{V} = \frac{6,47 \times 10^{-1}}{50} = 1,29 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 32}$$

Anexo L.7 Incertidumbre del punto final de la valoración de la muestra U (pfm)

Se tiene en cuenta los volúmenes consumidos de titulante (EDTA) en cada uno de los 3 patrones donde se evaluó la precisión.

$$u(pfm) = \frac{DS}{Cp\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 33}$$

Patrón de $Cp=1$ mg/L

$$u(pfm2) = \frac{0,098}{1\sqrt{10}} = 3,16 \times 10^{-2}$$

-Patrón de $Cp=10$ mg/L

$$u(pfm2) = \frac{0,511}{10\sqrt{10}} = 1,62 \times 10^{-2}$$

-Patrón de Cp=100mg/L

$$u(\text{pfm2}) = \frac{2,02}{100\sqrt{10}} = 6,39 \times 10^{-3}$$

-Patrón de Cp=500mg/L

$$u(\text{pfm3}) = \frac{4,65}{500\sqrt{10}} = 2,94 \times 10^{-3}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada teniendo en cuenta las tres contribuciones mencionadas

$$\begin{aligned} u(c) &= \sqrt{(3,16 \times 10^{-2})^2 + (1,62 \times 10^{-2})^2 + (6,39 \times 10^{-3})^2 + (2,94 \times 10^{-3})^2} \\ &= 1,76 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 34} \end{aligned}$$

Anexo L.8 Incertidumbre debido a la Repetibilidad U (rep)

Las mediciones obtenidas bajo una serie de repeticiones presentan una dispersión en sus valores. En esta condición, la incertidumbre estándar experimental la cual tiene una distribución normal. Se calcula la desviación estándar (DS) más grande durante la verificación. En este caso se obtuvo una DS=4.65 para los patrones de 500mg/L (ver Tabla 9).

De esta manera

$$u_{rep} = \frac{DS}{c*\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 35}$$

$$u_{rep} = \frac{4,65}{500 \times \sqrt{10}} = 2,94 \times 10^{-3}$$

Anexo L.9 Incertidumbre Expandida de la medición $\pm U$ del método Dureza cálcica.

La incertidumbre expandida de medición (**U**) para un nivel de cobertura de 95.45% se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$U = k * uc \quad \text{Ecuación 36}$$

Dónde:

k: Es un factor de cobertura de 95.45% y se selecciona con la Tabla de Distribución T-student para 95.45% teniendo en cuenta los grados de libertad calculados (*v_{ef}*) con la ecuación 37.

$$\text{Grados de Libertad } (v_{ef}) = \frac{uc^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u(y_i)^4}{v_i}} \quad \text{Ecuación 37}$$

uc: Es la incertidumbre estándar combinada y se calcula como en la Ecuación 38, teniendo en cuenta todas las fuentes de incertidumbre *u*(*y_i*) ya calculadas.

$$uc = \sqrt{\sum_{i=1}^N u(y_i)^2} \quad \text{Ecuación 38}$$

En la Tabla 62 se encuentran las fuentes de incertidumbre, la incertidumbre combinada, los grados de libertad y la Incertidumbre Expandida de la medición.

ANEXO M. ESTANDARIZACIÓN DEL AgNO₃ Y PREPARACIÓN DE PATRONES DE CLORUROS

Se preparó el nitrato de plata AgNO₃ como se mencionó en el ítem Reactivos. Este se estandarizó contra una solución patrón de Cloruros 0.0282 N trazable y se obtuvieron los siguientes resultados.

Patrón de NaCl (mL)	pH inicial	pH final	Vol. AgNO ₃ (mL)	AgNO ₃ . (N)
5	5,143	8,792	5,48	0,0271
5	5,653	8,578	5,38	0,0276
5	5,438	8,576	5,46	0,0272

Promedio	0,0273
%Error	3,09
D.S.	0,0003
%C.V.	1,03

La concentración del nitrato de plata empleado para la verificación de este método fue de 0,0273 N con una desviación estándar de 3.0×10^{-4} .

A partir del patrón primario de Cloruros de 1000 mg/L se realizaron las respectivas diluciones en la preparación de los patrones como se muestra a continuación,

Concentración Final mg Cl ⁻ /L	Volumen Final de sIn mL	Concentración a diluir de mg Cl ⁻ /L	Volumen a diluir de mL Cl ⁻ /L
7	100	1000	0,7
10	100	1000	1,0
50	100	1000	5,0
100	100	1000	10,0
250	100	1000	25,0

ANEXO N. DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CLORUROS

Se muestran las diferentes concentraciones con sus respectivos volúmenes en la realización de la curva de calibración.

Patrón mg Cl ⁻ /L	Volumen AgNO ₃ (mL)	Promedio	D.S.	%CV	%Error
------------------------------	--------------------------------	----------	------	-----	--------

7	1,20	1,24	1,20	1,21	0,023	1,90	0,456
10	1,60	1,60	1,52	1,57	0,046	2,94	4,52
50	5,84	5,68	5,64	5,72	0,106	1,85	1,17
100	10,68	10,84	10,64	10,7	0,106	0,987	1,03
250	26,00	25,36	26,80	26,1	0,721	2,77	1,05

ANEXO O. DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRES PARA MÉTODO DE CLORUROS

Las fuentes de incertidumbre para el parámetro Cloruros son las enunciadas en la siguiente tabla

Fuentes de Incertidumbre	Incertidumbres a calcular
Incertidumbre del patrón MRC U(pat)	-Incertidumbre del certificado del reactivo de 1000mg/L de Cloruros
Diluciones del patrón primario U(dil)	- Incertidumbre de cada punto de concentración en la curva de calibración.
Incertidumbre del volumen de NaCl (patrón de Cloruros) usado para la estandarización del AgNO ₃ . U(st1)	- Incertidumbre debido a la tolerancia U(tol) - Incertidumbre debido a la dilatación del agua U(H ₂ O) - Incertidumbre debido a la dilatación del vidrio U(vid) - Incertidumbre debido a la repetitividad U(r)
Incertidumbre del volumen de AgNO ₃ usado para la estandarización U(st2)	- Incertidumbre debido a la tolerancia U(tol) - Incertidumbre debido a la dilatación del agua U(H ₂ O) - Incertidumbre debido a la dilatación del vidrio U(vid)

	<ul style="list-style-type: none"> - Incertidumbre debido a la repetitividad U(r) - Incertidumbre debido a la resolución de la bureta U(res)
Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar U(pfs)	-Incertidumbre teniendo en cuenta los volúmenes de estandarización del estándar
	<ul style="list-style-type: none"> - Incertidumbre debido a la tolerancia U(tol) - Incertidumbre debido a la dilatación del agua U(H₂O)
Incertidumbre del volumen de la muestra U(v)	<ul style="list-style-type: none"> - Incertidumbre debido a la dilatación del vidrio U(vid) - Incertidumbre debido a la repetitividad U(r) -Incertidumbre debido a la escala del recipiente U(esc)
Incertidumbre del punto final de la valoración de una muestra U(pfm)	-Incertidumbre teniendo en cuentas las desviaciones en los patrones
Incertidumbre de la repetibilidad U(rep)	- Incertidumbre debido a la repetitividad de los patrones o muestras

Anexo O.1 Incertidumbre del patrón primario MRC U(pat)

Este tipo de incertidumbre está asociado al patrón de referencia, en este caso se utilizó un patrón de cloruro de 1000 mg/L, con una incertidumbre de ± 10mg/L

$$u(i) = \frac{Uc}{k} = \frac{10}{2} = 5 \quad \text{Ecuación 6}$$

La incertidumbre estándar relativa debido a la concentración del patrón Cp es:

$$u(pat) = \frac{u(i)}{Cp} = \frac{5}{1000} = 5 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 7}$$

Anexo O.2 Incertidumbre las diluciones del patrón primario U(dil)

Se calcula la incertidumbre para cada dilución como se describe a continuación y con un factor k=2 para todo el material volumétrico.

$$U(dil) = \sqrt{\left(\frac{\text{Tolerancia balón}/k}{\text{Volumen balón}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Tolerancia pipeta}/k}{\text{Volumen pipeta}}\right)^2} \quad \text{Ecuación 8}$$

Al calcular la incertidumbre para cada patrón, seguidamente se calcula la incertidumbre estándar relativa U(dil) con la ecuación de incertidumbre combinada.

Concentración mg/L	Volumen del balón a aforar		Volumen pipeta		Incertidumbre
	(mL)	±Tolerancia	mL	±Tolerancia	
7	100	0,1	0,7	0,010	7,160E-03
10	100	0,1	1	0,020	1,101E-02
50	100	0,1	5	0,015	1,581E-03
100	100	0,1	10	0,010	7,071E-04
250	100	0,1	25	0,030	7,810E-04
Incertidumbre Estándar Relativa U(dil)					1,246E-02

Anexo O.3 Incertidumbre del volumen de NaCl (patrón de Cloruros) usado para la estandarización del AgNO₃ (Ust1)

-Error debido a la tolerancia.

Para la estandarización se tomó una alícuota usando una pipeta aforada de 10 mL clase A con una tolerancia ± 0.02 ; por lo tanto la incertidumbre se calcula como sigue:

$$u(t) = \frac{U_{tol}}{\sqrt{3}} = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 1,20 \times 10^{-2} \text{ Ecuación 9}$$

-Error debido a la rrepetitividad.

Se estimó este error pesando 10 veces una pipeta de 10 mL, de esta manera se obtuvo una desviación estándar de 0.00025033. La incertidumbre estándar debido a la repetitividad $u(r)$.

$$u(r) = \frac{0,000250033}{\sqrt{10}} = 7,92 \times 10^{-5} \text{ Ecuación 10}$$

-Error debido a la dilatación del agua $U(H_2O)$.

El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del líquido; para el agua es $2,1 \times 10^{-4}$. De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(H_2O) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{10 \times 8 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 9.70 \times 10^{-3} \text{ Ecuación 11}$$

-Error debido a la dilatación del vidrio $U(vid)$.

Según el fabricante, la pipeta de 10mL empleada, se calibró a una temperatura de 20°C. El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del vidrio es 2.1×10^{-5} . De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(vid) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{10 \times 8 \times 2 \times 10^{-5}}{\sqrt{3}} = 9,24 \times 10^{-4} \text{ Ecuación 12}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada al volumen $u(v)$ teniendo en cuenta las cuatro contribuciones mencionadas

$$u(c) = \sqrt{(1,20 \times 10^{-2})^2 + (7,92 \times 10^{-5})^2 + (9,70 \times 10^{-3})^2 + (9,24 \times 10^{-4})^2} \\ = 1,51 \times 10^{-2} \text{ Ecuación 13}$$

La incertidumbre estándar relativa debido al tamaño de la muestra.

$$u(v) = \frac{u(c)}{V} = \frac{1,51 \times 10^{-2}}{10} = 1,51 \times 10^{-3} \text{ Ecuación 14}$$

Tipos de errores - Incertidumbres	u(x)	u(x)^2
Error debido a la tolerancia	1,16E-02	1,33E-04
Error debido a la repetitividad	7,92E-05	6,27E-09
Error debido a la dilatación del agua	9,70E-03	9,41E-05
Error debido a la dilatación del vidrio	9,24E-04	8,53E-07
Incertidumbre combinada u(c)	1,51E-02	
Incertidumbre estándar relativa u(v)	1,51E-03	

Anexo O.4 Incertidumbre del volumen de AgNO_3 usado para la estandarización U (st2)

Para la estandarización se empleó una bureta de 10 ml clase A de tolerancia ± 0.02 ; por lo tanto, la incertidumbre se calcula como sigue:

-Error debido a la tolerancia.

$$u(t) = \frac{U_{tol}}{\sqrt{3}} = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 1,155 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 15}$$

-Error debido a la rrepetitividad.

Se estimó este error pesando 10 veces la bureta de 10 mL, de esta manera se obtuvo una desviación estándar de 1.23 mL. La incertidumbre estándar debido a la repetitividad $u(r)$.

$$u(r) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{1.23}{\sqrt{10}} = 3.89 \times 10^{-1} \quad \text{Ecuación 16}$$

-Error debido a la dilatación del agua U (H_2O).

El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del líquido; para el agua es 2.1×10^{-4} . De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es:

$$u(\text{H}_2\text{O}) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{25 \times 8 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 2,43 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 17}$$

-Error debido a la dilatación del vidrio U(vid).

Según el fabricante, la bureta de 25mL empleada, se calibró a una temperatura de 20°C. El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del vidrio es 2×10^{-5} . De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es:

$$u(vid) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{25 \times 8 \times 2 \times 10^{-5}}{\sqrt{3}} = 2,31 \times 10^{-3} \text{ Ecuación 18}$$

-Error debido a la resolución

La resolución de la bureta es de 0.02, de esta manera la incertidumbre dada a la resolución es:

$$u(res) = \frac{0,02}{2\sqrt{3}} = 5,77 \times 10^{-3} \text{ Ecuación 19}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada al volumen $u(v)$ teniendo en cuenta las 5 contribuciones mencionadas

$u(c)$

$$\begin{aligned} &= \sqrt{(1,155 \times 10^{-2})^2 + (3,89 \times 10^{-1})^2 + (2,424 \times 10^{-2})^2 + (2,31 \times 10^{-3})^2 + (5,77 \times 10^{-3})^2} \\ &= 3,90 \times 10^{-1} \text{ Ecuación 20} \end{aligned}$$

La incertidumbre estándar relativa debido al tamaño de la muestra (10 mL)

$$u(v) = \frac{u(c)}{V} = \frac{3,90 \times 10^{-1}}{10} = 3,90 \times 10^{-2} \text{ Ecuación 21}$$

Tipos de errores - Incertidumbres	u(x)	u(x)^2
Error debido a la tolerancia	1,16E-02	1,33E-04
Error debido a la repetitividad	3,89E-01	1,51E-01
Error debido a la dilatación del agua	2,43E-02	5,88E-04
Error debido a la dilatación del vidrio	2,31E-03	5,33E-06
Error debido a la resolución	5,77E-03	3,33E-05
Incertidumbre combinada u(c)	3,90E-01	
Incertidumbre estándar relativa u(v)	3,90E-02	

Anexo O.5 Incertidumbre del punto final de la valoración del estándar U(pfs)

Para el cálculo de esta incertidumbre se tiene en cuenta el volumen consumido en las tres titulaciones realizadas para la normalización del AgNO_3 , estimando la desviación estándar que fue de 5.773×10^{-5} .

$$u(v) = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{3,0 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 1,73 \times 10^{-4} \quad \text{Ecuación 22}$$

Anexo O.6 Incertidumbre del volumen de la muestra U(v)

Este tipo de incertidumbre está asociado al volumen que se toma del blanco o de la muestra, en este caso se empleó un volumen de 100 mL usando una probeta. Para este caso las fuentes de incertidumbre son: calibración (tolerancia), temperatura, repetitividad y resolución.

-Error debido a la tolerancia.

El volumen de la muestra o blanco es de 100 mL. La tolerancia de la probeta es ± 0.5 mL. La incertidumbre estándar se calcula como sigue.

$$u(tol) = \frac{0,5}{\sqrt{3}} = 0,288 \quad \text{Ecuación 23}$$

-Error debido a la rrepetitividad.

Se estimó este error llenando y pesando 10 veces en una probeta de 100 mL el tamaño de la muestra, de esta manera se obtuvo una desviación estándar de 0.398. La incertidumbre estándar debido a la repetitividad $u(r)$.

$$u(r) = \frac{0,398}{\sqrt{10}} = 0,126 \quad \text{Ecuación 24}$$

-Error debido a la dilatación del agua

El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del agua es 2.1×10^{-4} . De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(H_2O) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{100 \times 8 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \pm 0,097 \quad \text{Ecuación 25}$$

-Error debido a la dilatación del vidrio

Según el fabricante, la probeta de 100mL empleada, se calibró a una temperatura de 20°C. El laboratorio varía entre los límites de $\Delta T \pm 8$ °C. Además, se toma en cuenta como error el coeficiente de expansión (C_{exp}) del vidrio es 2×10^{-5} . De esta manera la incertidumbre estándar dada la temperatura es

$$u(vid) = \pm \frac{V \times \Delta T \times C_{exp}}{\sqrt{3}} = \frac{100 \times 8 \times 2 \times 10^{-5}}{\sqrt{3}} = \pm 9,23 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 26}$$

-Error debido a la escala del recipiente

$$u(res) = \frac{1,0}{2\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-1} \quad \text{Ecuación 27}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada al volumen $u(v)$ teniendo en cuenta las 5 contribuciones mencionadas

$$u(c) = \sqrt{0,288^2 + 0,126^2 + 0,097^2 + (9,23 \times 10^{-3})^2 + (2,89 \times 10^{-1})^2} \\ = 4,38 \times 10^{-1} \quad \text{Ecuación 28}$$

La incertidumbre estándar relativa debido al tamaño de la muestra

$$u(v) = \frac{u(c)}{V} = \frac{4,38 \times 10^{-1}}{100} = 4,38 \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 29}$$

Tipos de errores - Incertidumbres	$u(x)$	$u(x)^2$
Error debido a la tolerancia	2,89E-01	8,33E-02
Error debido a la repetitividad	1,26E-01	1,58E-02

Error debido a la dilatación del agua	9,70E-02	9,41E-03
Error debido a la dilatación del vidrio	9,24E-03	8,53E-05
Error debido a la resolución	2,89E-01	8,33E-02
Incertidumbre combinada u(c)		4,38E-01
Incertidumbre estándar relativa u(v)		4,38E-03

Anexo O.7 Incertidumbre del punto final de la valoración de la muestra U(pfm)

Se tiene en cuenta los volúmenes consumidos de titulante (nitrato de plata) en cada uno de los 3 patrones donde se evaluó la precisión.

$$u(pfm) = \frac{D.S.}{Cp\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 30}$$

-Patrón de Cp=7 mg Cl⁻/L

$$u(pfm1) = \frac{0,178}{7\sqrt{10}} = 8,13 \times 10^{-3}$$

-Patrón de Cp=10 mg Cl⁻/L

$$u(pfm2) = \frac{0,474}{10\sqrt{10}} = 1,55 \times 10^{-2}$$

Patrón de Cp=250 mg Cl⁻/L

$$u(pfm3) = \frac{4,93}{250\sqrt{10}} = 6,24 \times 10^{-3}$$

Se calcula la incertidumbre combinada asociada teniendo en cuenta las tres contribuciones mencionadas

$$u(c) = \sqrt{(6,24 \times 10^{-3})^2 + (1,55 \times 10^{-2})^2 + (6,24 \times 10^{-3})^2}$$

$$= 1,86 \times 10^{-2} \quad \text{Ecuación 31}$$

Incertidumbres	u(x)	u(x)^2
Incertidumbre patrón de 7 mg/L	8,13E-03	6,61E-05
Incertidumbre patrón de 10mg/L	1,55E-02	2,40E-04
Incertidumbre patrón de 250 mg/L	6,24E-03	3,89E-05
Incertidumbre combinada	1,86 E-02	

Anexo O.8 Incertidumbre debido a la Repetibilidad U(rep)

Las mediciones obtenidas bajo una serie de repeticiones presentan una dispersión en sus valores. En esta condición, la incertidumbre estándar experimental la cual tiene una distribución normal. Se calcula la desviación estándar (DS) más grande durante la validación. En este caso se obtuvo una DS=4.930 para los patrones de 250mg/L (ver Tabla 9).

De esta manera,

$$u_{rep} = \frac{DS}{c \times \sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 32}$$

$$u_{rep} = \frac{4,930}{250 \times \sqrt{10}} = 6,24 \times 10^{-3}$$

Anexo O.9 Incertidumbre Expandida de la medición $\pm U$ del método Cloruros.

La incertidumbre expandida de medición (**U**) para un nivel de cobertura de 95.45% se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$U = k * uc \quad \text{Ecuación 33}$$

Dónde:

k: Es un factor de cobertura de 95.45% y se selecciona con la Tabla de Distribución T-student para 95.45% teniendo en cuenta los grados de libertad calculados (*v_{ef}*) con la ecuación 36.

$$\text{Grados de Libertad } (v_{ef}) = \frac{uc^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u(y_i)^4}{v_i}} \quad \text{Ecuación 34}$$

uc: Es la incertidumbre estándar combinada y se calcula como en la Ecuación 37, teniendo en cuenta todas las fuentes de incertidumbre *u*(*y_i*) ya calculadas.

$$uc = \sqrt{\sum_{i=1}^N u(y_i)^2} \quad \text{Ecuación 35}$$

En la Tabla 72 se encuentran las fuentes de incertidumbre, la incertidumbre combinada, los grados de libertad y la Incertidumbre Expandida de la medición de cloruros.

ANEXO P: DETERMINACIÓN DE VALORES DE ABSORBANCIAS PARA SULFATOS-I

Se presentan las diferentes concentraciones con sus respectivas absorbancias en la realización de la curva de calibración. Las condiciones ambientales que normalmente se trabaja: 20-26°C.

Patrón mg/L	Absorbancias				Promedio	DS	%CV	mg SO ₄ /L de la curva	%Error
10	0,123	0,126	0,090	0,097	0,109	0,018	0,167	9,59	4,13
15	0,212	0,222	0,169	0,184	0,197	0,025	0,125	14,5	3,41
20	0,281	0,289	0,258	0,263	0,273	0,015	0,054	18,7	6,33
25	0,382	0,405	0,356	0,367	0,378	0,021	0,056	24,6	1,65
30	0,385	0,475	0,452	0,478	0,448	0,043	0,097	28,5	5,01
35	0,636	0,586	0,529	0,571	0,581	0,044	0,076	35,9	2,65
40	0,677	0,695	0,633	0,684	0,672	0,027	0,040	41,1	2,63

ANEXO Q: DETERMINACIÓN DE VALORES DE ABSORBANCIAS PARA SULFATOS-II

Se prepararon de igual manera patrones de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 mg SO₄/L; se realizaron 3 curvas y se obtuvo la siguiente curva promedio:

Patrón mg/L	Absorbancias			Promedio	D.S.	mg SO4/L de la curva	%Error
10	0,086	0,091	0,149	0,109	0,035	10,5	5,13
15	0,159	0,168	0,253	0,193	0,051	14,7	1,69
20	0,239	0,253	0,356	0,283	0,064	19,2	3,93
25	0,341	0,343	0,507	0,397	0,095	24,9	0,28
30	0,446	0,453	0,645	0,515	0,113	30,8	2,71
35	0,511	0,524	0,715	0,583	0,114	34,2	2,15
40	0,675	0,642	0,792	0,703	0,079	40,2	0,575