



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**VALIDACIÓN DE TRES MÉTODOS ANALÍTICOS
ESPECTROFOTOMÉTRICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA
CALIDAD DEL AGUA EN UNA PLANTA GENERADORA DE ENERGÍA
ELÉCTRICA**

Gilda María Rodríguez Gil

Asesorado por el Ing. Fausto Daniel Escalante Pérez

Guatemala, enero de 2011

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTA DE INGENIERÍA

**VALIDACIÓN DE TRES MÉTODOS ANALÍTICOS
ESPECTROFOTOMÉTRICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA
CALIDAD DEL AGUA EN UNA PLANTA GENERADORA DE ENERGÍA
ELÉCTRICA**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

GILDA MARÍA RODRÍGUEZ GIL

ASESORADO POR EL ING.QCO. FAUSTO DANIEL ESCALANTE PÉREZ

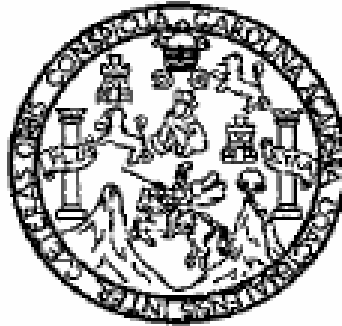
AL CONFERÍRLE EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

GUATEMALA, ENERO DE 2011

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

FACULTA DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Inga. Alfredo Enrique Beber Aceituno
VOCAL II	Inga. Alba Maritza Guerrero de López
VOCAL III	Ing. Miguel Ángel Dávila Calderón
VOCAL IV	Br. Luis Pedro Ortiz de León
VOCAL V	P.A. José Alfredo Ortiz Herincx
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXÁMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía
EXAMINADOR	Ing. César Alfonso García Guerra
EXAMINADORA	Inga. Lorena Victoria Pineda Cabrera
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**VALIDACIÓN DE TRES MÉTODOS ANALÍTICOS
ESPECTROFOTOMÉTRICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA
CALIDAD DEL AGUA EN UNA PLANTA GENERADORA DE ENERGÍA
ELÉCTRICA,**

tema que me fuera aprobado por el Director de Escuela de Ingeniería Química, en agosto de 2009.



Gilda María Rodríguez Gil



Puerto Quetzal, 02 de agosto de 2010


Ingeniero
Williams G. Alvarez
Director de la Escuela de Ingenieria Química
Facultad de Ingeniería, USAC

Estimado Ingeniero Alvarez


Por este medio me permito informar que he revisado y aprobado el Informe Final de EPS presentado por Gilda Maria Rodriguez Gil (carné No. 200511647): "VALIDACIÓN DE TRES MÉTODOS ANALÍTICOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA EN UNA PLANTA GENERADORA DE ENERGÍA ELÉCTRICA".

Cualquier información adicional, por favor solicitarla al Tel. 23277500.

Atentamente,



Ing. Fausto Escalante
DEI Guatemala



Duke Energy International
Guatemala y Cia. S.C.A.
Planta Arizona

Planta "Arizona"
Km. 96.3 Carretera a Puerto Quetzal Parcelamiento Arizona, Escuintla
Teléfono: 23277500



Guatemala, 12 de octubre de 2010.
Ref.EPS.DOC.644.10.10.

Inga. Norma Ileana Sarmiento Zeceña de Serrano
Directora Unidad de EPS
Facultad de Ingeniería
Presente

Estimada Ingeniera Sarmiento Zeceña.


Por este medio atentamente le informo que como Asesora-Supervisora de la Práctica del Ejercicio Profesional Supervisado (E.P.S.), de la estudiante universitaria **Gilda María Rodríguez Gil** de la Carrera de Ingeniería Química, con carné No. **200511647**, procedí a revisar el informe final, cuyo título es **"VALIDACIÓN DE TRES MÉTODOS ANALÍTICOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA EN UNA PLANTA GENERADORA DE ENERGÍA ELÉCTRICA"**.

En tal virtud, **LO DOY POR APROBADO**, solicitándole darle el trámite respectivo.

Sin otro particular, me es grato suscribirme.

Atentamente,

"Id y Enseñad a Todos"


Inga. Lorena Victoria Pineda Cabrera
Asesora-Supervisora de EPS
Área de Ingeniería Química

c.c. Archivo
LVPC/ra





Guatemala, 12 de octubre de 2010.

Ref.EPS.D.1023.10.10.

Ing. Williams G. Alvarez Mejía
Director Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Presente


Estimado Ingeniero Alvarez Mejía.

Por este medio atentamente le envío el informe final correspondiente a la práctica del Ejercicio Profesional Supervisado, (E.P.S) titulado **"VALIDACIÓN DE TRES MÉTODOS ANALÍTICOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA EN UNA PLANTA GENERADORA DE ENERGÍA ELÉCTRICA"** que fue desarrollado por la estudiante universitaria **Gilda María Rodríguez Gil**, quien fue debidamente asesorada y supervisada por la Ingeniera Lorena Victoria Pineda Cabrera.

Por lo que habiendo cumplido con los objetivos y requisitos de ley del referido trabajo y existiendo la aprobación del mismo por parte de la Asesora -Supervisora de EPS, en mi calidad de Directora apruebo su contenido solicitándole darle el trámite respectivo.

Sin otro particular, me es grato suscribirme.

Atentamente,
"Id y Enseñad a Todos"


Inga. Norma Ileana Sarmiento Zedera de Serrano
Directora Unidad de EPS

NISZ/ra





Guatemala, 10 de noviembre de 2010
Ref. EI.Q.TG.135.2010

Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Presente.

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el Acta EPS-1262010-B-IF le informo que reunidos los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del informe final del Ejercicio Profesional Supervisado -EPS-, para optar al título de INGENIERA QUÍMICA a la estudiante universitaria **GILDA MARÍA RODRÍGUEZ GIL**, identificada con carné No. 2005-11647, titulado "VALIDACIÓN DE TRES MÉTODOS ANALÍTICOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA EN UNA PLANTA GENERADORA DE ENERGÍA ELÉCTRICA", el cual ha sido asesorado por el Ingeniero Químico Fausto Daniel Escalante Pérez.

Habiendo encontrado el referido informe final satisfactorio, se procede a recomendarle autorice a la estudiante **Rodríguez Gil** proceder con los trámites requeridos de acuerdo a normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"D Y ENSEÑAR A TODOS"




ESCUELA DE
INGENIERIA QUIMICA

Inga. Teresa Lisely de León Arana, M.Sc.
COORDINADORA
Tribunal que revisó el informe final del
Ejercicio Profesional Supervisado

C.c.: archivo



El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Ejercicio Profesional Supervisado (EPS final) de la estudiante **GILDA MARÍA RODRÍGUEZ GIL** titulado: "**VALIDACIÓN DE TRES MÉTODOS ANALÍTICOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA EN UNA PLANTA GENERADORA DE ENERGÍA ELÉCTRICA**". Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.


Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía, C.Dr.
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, enero de 2011

Cc: Archivo
WGAM/vta

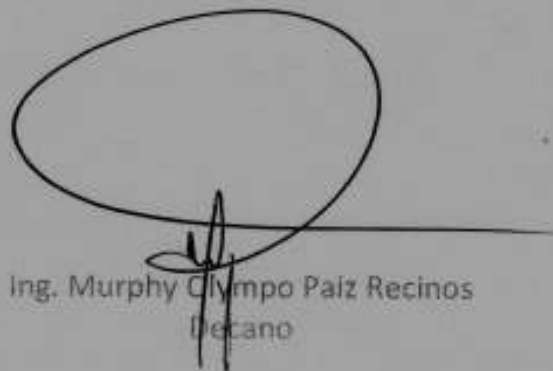




DTG. 020.2011

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: **VALIDACIÓN DE TRES MÉTODOS ANALÍTICOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA EN UNA PLANTA GENERADORA DE ENERGÍA ELÉCTRICA**, presentado por la estudiante universitaria **Gilda María Rodríguez Gil**, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Ing. Murphy Olimpo Paiz Recinos
Decano

Guatemala, 25 de enero de 2011.



/gdech

AGRADECIMIENTOS A:

- Dios** Padre Todopoderoso que me ha permitido alcanzar este gran sueño.
- Mis padres** Julio César Rodríguez Flores
Hilda Gil Reynosa de Rodríguez
Les agradezco por su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, por ser padres ejemplo, los mejores que Dios me pudo dar.
- Mi hermana** Sara Beatriz Rodríguez Gil
Gracias por tu cariño, tu amistad y sobre todo por siempre creer en mí.
- Mis bisabuelos** Rubén Reynosa Orellana (Q.E.P.D.), María Cristina López de Reynosa (Q.E.P.D.).
Gracias por su amor, ejemplo de vida, los amo con toda mi alma y siempre estarán en mi corazón.
- Mis abuelos** Julio César Rodríguez Flores, Miriam Eneida Flores de Rodríguez, María Estela Reynosa López, Aman Roderico Gil.
Gracias por su amor, consejos y por apoyarme siempre en los momentos difíciles de mi carrera y de mi vida.
- Mis tíos** Gracias por su cariño y sus consejos.
- Mis primos** Gracias por estar siempre a mi lado.

Mis amigos	Por su amistad y apoyo incondicional en los momentos más importantes de mi vida. En especial a Jennifer Lizeth Ramos Morales
Mi asesor empresarial	Ingeniero Químico Fausto Daniel Escalante Pérez. Por su valiosa asesoría en el desarrollo de este proyecto.
Mi asesor de EPS	Ingeniera Química Lorena Victoria Pineda Cabrera. Por su valiosa guía en el desarrollo de este proyecto.
Mis revisores	Ingenieros Químicos César Alfonso García Guerra y Víctor Manuel Monzón Valdez. Por el tiempo dedicado a la revisión de este proyecto.
Al laboratorio	De control de calidad de la empresa Duke Energy de Guatemala Planta Arizona. Por permitirme utilizar sus instalaciones y recursos necesarios para el desarrollo de este proyecto.
Mis establecimientos Educativos	Liceo Mixto San Juan Liceo Javier Vespertino Por todos los conocimientos transmitidos durante varios años durante mi formación académica.
La Universidad de San Carlos de Guatemala	A la que estaré por siempre agradecida por permitirme desarrollarme bajos sus instalaciones como profesional de la Ingeniería Química.

ACTO QUE DEDICO A:

Dios	Padre celestial que me ayuda cada día de mi vida para cumplir las metas que me propongo.
Mis padres	Julio César Rodríguez Flores Hilda Gil Reynosa de Rodríguez Por creer en mí y darme lo mejor de su vida.
Mi hermana	Sara Beatriz Rodríguez Gil Porque más que mi hermana es mi mejor amiga.
Mis bisabuelos	Rubén Reynosa Orellana (Q.E.P.D.), María Cristina López de Reynosa (Q.E.P.D.).
Mis abuelos	Julio César Rodríguez Flores, Miriam Eneida Flores de Rodríguez, María Estela Reynosa López, Roderico Aman Gil.
Mis tíos	Vinicio, Mario y Silvia Rodríguez Flores como a Jorge, Lizeth, Edin, Rolando Gil Reynosa y Aura Reynosa.
Mis primos	Alejandro, Arturo, Gustavo, Mario, Evelyn, Ana, Ricardo, Julio, Karen, Alfonso, Sandra, Bibian y Jorge, Fernando Andrés y Cristian Willermo.
Mis amigos	Jennifer Ramos, Jenoveva Maldonado, Paulo Vendrell, Ingrid Higueros, Ingrid Pineda, Julio Aguilar, Nancy Díaz, Rocío Reyna, Jenniffer Ramírez, Víctor Aceituno, Darwin

Jochola, Wendy Hernández, Héctor de León,
Erick Luna, Luis Acevedo, Hugo Hernández,
Vinicio Sian, Claudia Dardon, Samantha
Alvarado, Julio Rosado.

**Los ingenieros
químicos**

Fausto Daniel Escalante Pérez, César Alfonso
García Guerra, Víctor Manuel Monzón Valdez y
Lorena Victoria Pineda Cabrera.

La licenciada

Briza Marisol López Meneses.
Por su apoyo en la realización de mi EPS.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	XV
LISTA DE SIMBOLOS	XXIX
GLORARIO	XXXIII
RESUMEN	XXXIX
ABSTRACT	XLI
OBJETIVOS	XLIII
HIPOTESIS	XLV
INTRODUCCIÓN	XLIX
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Duke Energy Guatemala	1
2. MARCO TEÓRICO	3
2.1 Compañía hach	3
2.1.1 Acerca de Hach	3
2.1.1.1 Instalaciones de Hach en Estados Unidos	3
2.1.2 Principios dirigentes	4
2.1.3 Historia de Hach	5
2.1.3.1 Innovación técnica	5
2.1.4 Política de calidad de Hach (ISO certificación de calidad)	5
2.2 Validación del método	6
2.2.1 Características del operador único	7
2.2.2 Análisis de muestras desconocidas	7
2.2.3 Rigurosidad del método	8
2.2.4 Material de referencia	8
2.2.5 Material de referencia certificado	8

2.3	Revisión de los métodos de ensayo	9
2.4	Métodos de validación interna	10
2.4.1	Métodos normalizados	10
2.4.2	Métodos no normalizados	11
2.4.3	Métodos desarrollados por el laboratorio	12
2.5	Calidad de datos	13
2.5.1	Sesgo	13
2.5.2	Precisión	13
2.5.3	Incertidumbre total	14
2.5.4	Medida de los errores aleatorios	14
2.5.5	Reproducibilidad	14
2.5.6	Robustez	15
2.5.7	Exactitud	15
3.	DISEÑO METODOLÓGICO	17
3.1	Variables	17
3.2	Delimitación del campo de estudio	17
3.2.1	Geográfico	17
3.2.2	Institucional	17
3.2.3	Temporal	17
3.2.4	Temático	18
3.3	Recursos humanos disponibles	18
3.4	Recursos materiales disponibles	18
3.4.1	Equipo	18
3.4.2	Cristalería de laboratorio	18
3.4.3	Reactivos	19
3.4.3.1	Materiales de referencia certificados	19
3.4.3.2	Kit de reactivos para cada uno de los análisis	19
3.4.3.2.1	Determinación de hierro	19
3.4.3.2.2	Determinación de sílice	19
3.4.3.2.3	Determinación de fosfonatos	20

3.5	Técnica cuantitativa	20
3.6	Recolección y ordenamiento de la información	20
3.6.1	Datos originales	20
3.6.1.1	Concentración de hierro y sílice en torres de enfriamiento	21
3.6.1.2	Concentración de hierro y sílice en calderas	22
3.6.1.3	Validación del método para la determinación de hierro	23
3.6.1.4	Validación del método para la determinación de sílice	29
3.6.1.5	Validación del método para la determinación de fosfonatos	36
3.7	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información	41
3.7.1	Muestra de cálculo	41
3.7.1.1	Regresión lineal utilizando de mínimos cuadrados	41
3.7.1.2	Análisis de regresión lineal	44
3.7.1.3	Análisis estadístico para el coeficiente de correlación	47
3.7.1.4	Análisis estadístico del intercepto " α_1 "	49
3.7.1.5	Análisis estadístico de la pendiente " β "	54
3.7.1.6	Cálculo de precisión del método	56
3.7.1.7	Cálculo de la exactitud del método	58
3.7.1.8	Recuperación obtenida por el espectrofotómetro utilizado	59
3.7.1.9	Cálculo de sensibilidad del método	60
3.7.1.10	Análisis de varianza	62
3.7.1.11	Robustez	67
3.7.11.1	Prueba de Bartlett	67
3.7.11.2	Análisis estadístico para la robustez	70
3.7.2	Datos calculados	72
3.7.2.1	Análisis de varianza	72
3.7.2.1.1	Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas	72
3.7.2.1.2	Anova	73
3.7.2.2	Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas	74
3.7.2.3	Distribución t de Student para la concentración de sílice en las diferentes unidades de trabajo	74

3.7.2.4 Validación del método para la determinación de hierro	75
3.7.2.4.1 Curva de calibración	75
3.7.2.4.1.1 Análisis de regresión de la curva de calibración	75
3.7.2.4.1.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración	76
3.7.2.4.1.3 Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la curva de calibración	76
3.7.2.4.1.4 Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la curva de calibración	76
3.7.2.4.1.5 Intervalo de confianza de la pendiente " β " de la curva de calibración	77
3.7.2.4.1.6 Análisis estadístico del intercepto " β " de la curva de calibración	77
3.7.2.4.2 Linealidad del método	78
3.7.2.4.2.1 Análisis de regresión de la figura 11	78
3.7.2.4.2.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 11	79
3.7.2.4.2.3 Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de figura 11	79
3.7.2.4.2.4 Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de figura 11	79
3.7.2.4.2.5 Intervalo de confianza de la pendiente " β " de figura 11	80
3.7.2.4.2.6 Análisis estadístico del intercepto " β " de la figura 11	80
3.7.2.4.3 Precisión	81
3.7.2.4.4 Exactitud	82
3.7.2.4.5 Sensibilidad	82
3.7.2.4.6 Análisis de Varianza	83
3.7.2.4.6.1 Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas	83
3.7.2.4.6.2 Anova	83

3.7.2.4.7 Robustez	84
3.7.2.4.7.1 Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varianzas	84
3.7.2.4.7.2 Distribución de t de Student para la robustez del método evaluando el pH	85
3.7.2.5 Validación del método para la determinación del sílice	86
3.7.2.5.1 Curva de calibración	86
3.7.2.5.1.1 Análisis de regresión de la curva de calibración	86
3.7.2.5.1.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración	86
3.7.2.5.1.3 Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la curva de calibración	87
3.7.2.5.1.4 Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la curva de calibración	87
3.7.2.5.1.5 Intervalo de confianza de la pendiente " β " de la curva de calibración	88
3.7.2.5.1.6 Análisis estadístico del intercepto " β " de la curva de calibración	88
3.7.2.5.2 Linealidad del método	89
3.7.2.5.2.1 Análisis de regresión de la figura 13	89
3.7.2.5.2.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 13	89
3.7.2.5.2.3 Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de figura 13	90
3.7.2.5.2.4 Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de figura 13	90
3.7.2.5.2.5 Intervalo de confianza de la pendiente " β " de figura 13	91
3.7.2.5.2.6 Análisis estadístico del intercepto " β " de la figura 13	91
3.7.2.5.3 Precisión	92
3.7.2.5.4 Exactitud	93

3.7.2.5.5	Sensibilidad	93
3.7.2.5.6	Análisis de varianza	94
3.7.2.5.6.1	Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varianzas	94
3.7.2.5.6.2	Anova	94
3.7.2.5.7	Robustez	95
3.7.2.5.7.1	Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varianzas	95
3.7.2.5.7.2	Distribución de t de Student para la robustez del método evaluando el temperatura	96
3.7.2.6	Validación del método para la determinación de fosfonatos	97
3.7.2.6.1	Factor que relaciona los fosfatos con fosfonatos	97
3.7.2.6.1.1	Análisis de regresión de la figura 14.	97
3.7.2.6.1.2	Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 14	98
3.7.2.6.1.3	Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la figura 14	98
3.7.2.6.1.4	Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la figura 14	98
3.7.2.6.1.5	Intervalo de confianza de la pendiente " β " de la figura 14	99
3.7.2.6.1.6	Análisis estadístico del intercepto " β " de la figura 14	99
3.7.2.6.2	Curva de calibración	100
3.7.2.6.2.1	Análisis de regresión de la curva de calibración	100
3.7.2.6.2.2	Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración	101
3.7.2.6.2.3	Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la curva de calibración	101
3.7.2.6.2.4	Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la curva de calibración	102

3.7.2.6.2.5	Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de la curva de calibración	102
3.7.2.6.2.6	Análisis estadístico del intercepto “ β ” de la curva de calibración	102
3.7.2.6.3	Linealidad del método	103
3.7.2.6.3.1	Análisis de regresión de la figura 16	103
3.7.2.6.3.2	Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 16	104
3.7.2.6.3.3	Intervalo de confianza del intercepto “ α_1 ” de figura 16	104
3.7.2.6.3.4	Análisis estadístico del intercepto “ α_1 ” de figura 16	105
3.7.2.6.3.5	Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de figura 16	105
3.7.2.6.3.6	Análisis estadístico del intercepto “ β ” de la figura 16	105
3.7.2.6.4	Precisión	106
3.7.2.6.5	Exactitud	107
3.7.2.6.6	Sensibilidad	107
3.7.2.6.7	Análisis de varianza	108
3.7.2.6.7.1	Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas	108
3.7.2.6.7.2	Anova	109
3.8	Análisis estadístico	110
4.	RESULTADOS	111
4.1	Variación de concentración de hierro y sílice en función de la estación	111
4.2	Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas	111

4.3	Análisis de varianza para la concentración de hierro en las diferentes unidades de trabajo	112
4.3.1	Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas	112
4.3.2	Distribución t de Student par la concentración de sílice en las diferentes unidades de trabajo	113
4.4	Informe de validación del método para la determinación del hierro	114
4.4.1	Objetivo	114
4.4.2	Alcance del método	114
4.4.3	Ítem a ensayar	114
4.4.4	Detalles de insumos	114
4.4.4.1	Reactivos	114
4.4.4.2	Material de referencia	115
4.4.4.3	Acondicionamiento de muestras	115
4.4.5	Lista de equipos, instrumentos y dispositivos	115
4.4.6	Parámetros de validación con sus resultados	116
4.4.6.1	Curva de calibración	116
4.4.6.1.1	Análisis de regresión de la curva de calibración	117
4.4.6.1.2	Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración	117
4.4.6.1.3	Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la curva de calibración	118
4.4.6.1.4	Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la curva de calibración	118
4.4.6.1.5	Intervalo de confianza de la pendiente " β " de la curva de calibración	119
4.4.6.1.6	Análisis estadístico del intercepto " β " de la curva de calibración	119
4.4.6.2	Linealidad del método	119
4.4.6.2.1	Análisis de regresión de la figura 11	121

4.4.6.2.2	Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 11	121
4.4.6.2.3	Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la figura 11	122
4.4.6.2.4	Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la figura 11	122
4.4.6.2.5	Intervalo de confianza de la pendiente " β " de la figura 11	122
4.4.6.2.6	Análisis estadístico del intercepto " β " de la figura 11	123
4.4.6.3	Precisión	123
4.4.6.4	Exactitud	124
4.4.6.5	Sensibilidad	125
4.4.6.5.1	Límite de detección instrumental	125
4.4.6.5.2	Límite de detección del método	125
4.4.6.5.3	Límite de cuantificación del método	126
4.4.6.6	Análisis de varianza	126
4.4.6.6.1	Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas	126
4.4.6.6.2	Anova para los diferentes analistas	127
4.4.6.7	Robustez	127
4.4.6.7.1	Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas	127
4.4.6.7.2	Distribución de t de Student para la robustez del método evaluando el pH	128
4.4.6.8	Incertidumbre de las mediciones	129
4.4.6.9	Sustancias que interfieren	129
4.5	informe de validación del método para la determinación de sílice	130
4.5.1	Objetivo	130
4.5.2	Alcance del método	130
4.5.3	Ítem a ensayar	130

4.5.4	Detalles de insumos	130
4.5.4.1	Reactivos	130
4.5.4.2	Material de referencia	131
4.5.4.3	Acondicionamiento de muestras	131
4.5.5	Lista de equipos, instrumentos y dispositivos	131
4.5.6	Parámetros de validación con sus resultados	132
4.5.6.1	Curva de calibración	132
4.5.6.1.1	Análisis de regresión de la curva de calibración	133
4.5.6.1.2	Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración	133
4.5.6.1.3	Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la curva de calibración	134
4.5.6.1.4	Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la curva de calibración	134
4.5.6.1.5	Intervalo de confianza de la pendiente " β " de la curva de calibración	135
4.5.6.1.6	Análisis estadístico del intercepto " β " de la curva de calibración	135
4.5.6.2	Linealidad del método	135
4.5.6.2.1	Análisis de regresión de la figura 13	137
4.5.6.2.2	Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 13	137
4.5.6.2.3	Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la figura 13	138
4.5.6.2.4	Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la figura 13	138
4.5.6.2.5	Intervalo de confianza de la pendiente " β " de la figura 13	138
4.5.6.2.6	Análisis estadístico del intercepto " β " de la figura 13	139
4.5.6.3	Precisión	139
4.5.6.4	Exactitud	140

4.5.6.5	Sensibilidad	141
4.5.6.5.1	Límite de detección instrumental	141
4.5.6.5.2	Límite de detección del método	141
4.5.6.5.3	Límite de cuantificación del método	142
4.5.6.6	Análisis de varianza	142
4.5.6.6.1	Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas	142
4.5.6.6.2	Anova para los diferentes analistas	143
4.5.6.7	Robustez	143
4.5.6.7.1	Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas	143
4.5.6.7.2	Distribución de t de Student para la robustez del método evaluando la temperatura	144
4.5.6.8	Incertidumbre de las mediciones	145
4.5.6.9	Sustancias que interfieren	145
4.6	Informe de validación del método para la determinación de fosfonatos	146
4.6.1	Objetivo	146
4.6.2	Alcance del método	146
4.6.3	Ítem a ensayar	146
4.6.4	Detalles de insumos	146
4.6.4.1	Reactivos	146
4.6.4.2	Material de referencia	147
4.6.4.3	Acondicionamiento de muestras	147
4.6.5	Lista de equipos, instrumentos y dispositivos	147
4.6.6	Factor que relaciona los fosfatos con los fosfonatos	148
4.6.6.1	Análisis de regresión de la figura 14	149
4.6.6.2	Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 14	149
4.6.6.3	Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la de la figura 14	150

4.6.6.4	Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la de la figura 14	150
4.6.6.5	Intervalo de confianza de la pendiente " β " de la figura 14	151
4.6.6.6	Análisis estadístico del intercepto " β " de la figura 14	151
4.6.7	Parámetros de validación con sus resultados	152
4.6.7.1	Curva de calibración	152
4.6.7.1.1	Análisis de regresión de la curva de calibración	153
4.6.7.1.2	Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración	153
4.6.7.1.3	Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la curva de calibración	154
4.6.7.1.4	Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la curva de calibración	154
4.6.7.1.5	Intervalo de confianza de la pendiente " β " de la curva de calibración	155
4.6.7.1.6	Análisis estadístico del intercepto " β " de la curva de calibración	155
4.6.7.2	Linealidad del método	155
4.6.7.2.1	Análisis de regresión de la figura 16	157
4.6.7.2.2	Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 16	157
4.6.7.2.3	Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la figura 16	158
4.6.7.2.4	Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la figura 16	158
4.6.7.2.5	Intervalo de confianza de la pendiente " β " de la figura 16	158
4.6.7.2.6	Análisis estadístico del intercepto " β " de la figura 16	159
4.6.7.3	Precisión	159

4.6.7.4	Exactitud	160
4.6.7.5	Sensibilidad	161
4.6.7.5.1	Límite de detección instrumental	161
4.6.7.5.2	Límite de detección del método	161
4.6.7.5.3	Límite de cuantificación del método	162
4.6.7.6	Análisis de varianza	162
4.6.7.6.1	Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas	162
4.6.7.6.2	Anova para los diferentes analistas	163
4.6.7.7	Robustez	163
4.6.7.8	Incertidumbre de las mediciones	163
4.6.7.9	Sustancias que interfieren	164
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	165
5.1	Variación de la concentración de hierro y sílice en función de la estación en los diferentes pozos	165
5.2	Análisis de varianza para la concentración de hierro en las diferentes unidades de trabajo	165
5.3	Distribución t de Student para la concentración de sílice en las diferentes unidades de trabajo	165
5.4	Método para la determinación de hierro	166
5.4.1	Curva de calibración	166
5.4.2	Linealidad del método	166
5.4.3	Precisión	167
5.4.4	Exactitud	167
5.4.5	Sensibilidad	168
5.4.6	Análisis de varianza para diferentes analistas	168
5.4.7	Robustez	168
5.5	Método para la determinación de sílice	169
5.5.1	Curva de calibración	169
5.5.2	Linealidad del método	170

5.5.3	Precisión	170
5.5.4	Exactitud	171
5.5.5	Sensibilidad	171
5.5.6	Análisis de varianza para diferentes analistas	171
5.5.7	Robustez	172
5.6	Método para la determinación de fosfonatos	173
5.6.1	Factor que relaciona los fosfatos con los fosfonatos	173
5.6.2	Curva de calibración	173
5.6.3	Linealidad del método	174
5.6.4	Precisión	174
5.6.5	Exactitud	175
5.6.6	Sensibilidad	175
5.6.7	Análisis de varianza para diferentes analistas	176
6.	LOGROS OBTENIDOS	177
	CONCLUSIONES	179
	RECOMENDACIONES	187
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	189
	BIBLIOGRAFÍA	191
	APÉNDICE	193
	ANEXOS	195
	ANEXO 1. ESPECIFICACIONES DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS	197
	ANEXO 2. NORMA COGUANOR NTG/ISO/IEC 17025 DEL	
	APARTADO 5 “REQUISITOS TÉCNICOS” EN ADELANTE	
	ANEXO 3. CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN Y DE	
	SOLUCIONES ESTÁNDAR	199

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1. Agregar línea de tendencia	42
2. Tipo de tendencia o regresión	42
3. Opciones de la línea de tendencia	43
4. Regresión lineal con su respectivo modelo matemático	44
5. Análisis de datos	45
6. Ventana de análisis de datos	45
7. Ventana de regresión	46
8. Estadística de la regresión	46
9. Estadística del intercepto y la pendiente	47
10. Curva de calibración para la determinación de hierro	116
11. Linealidad del método para la determinación de hierro	120
12. Curva de calibración para la determinación de sílice	132
13. Linealidad del método para la determinación de sílice	136
14. Factor que relaciona los fosfatos con fosfonatos	148
15. Curva de calibración para la determinación de fosfonatos	152
16. Linealidad del método para la determinación de fosfonatos	156
17. Diagrama de Ishikawa	193

TABLAS

I.	Variables cuantitativas analizadas	17
II.	Medición de concentración de hierro y sílice de los meses de noviembre del 2009 a marzo del 2010 en torres de enfriamiento	21
III.	Medición de concentración de hierro y sílice de los meses de noviembre del 2009 a marzo del 2010 en calderas	22
IV.	Medición de concentración, absorbancia y transmitancia de diferentes muestras de hierro	23
V.	Medición de concentración, absorbancia y transmitancia de hierro a diferentes muestras de blanco	24
VI.	Recuperación de hierro en diferentes muestras analizadas.	25
VII.	Medición de la concentración de distintas muestras de hierro realizada por los diferentes analistas	26
VIII.	Muestras de diferente concentración de hierro con pH fuera del rango indicado por el método	27
IX.	Muestras de diferente concentración de hierro con pH dentro del rango indicado por el método	28
X.	Incertidumbre del equipo utilizado en el método para la determinación de hierro	28
XI.	Medición de concentración, absorbancia y transmitancia de diferentes muestras de sílice	29
XII.	Medición de concentración, absorbancia y transmitancia de sílice a diferentes muestras de blanco	30
XIII.	Recuperación de sílice en diferentes muestras analizadas	31
XIV.	Medición de la concentración de distintas muestras de sílice realizada por los diferentes analistas	32
XV.	Muestras de diferente concentración de sílice con temperatura fuera del rango indicado por el método	34

XVI.	Muestras de diferente concentración de sílice con temperatura dentro del rango indicado por el método	35
XVII.	Incertidumbre del equipo utilizado en el método para la determinación de sílice	35
XVIII.	Medición de concentración, absorbancia y transmitancia de diferentes muestras de fosfonatos	36
XIX.	Medición de concentración, absorbancia y transmitancia de fosfonatos a diferentes muestras del blanco	37
XX.	Recuperación de fosfonatos en diferentes muestras analizadas	38
XXI.	Medición de la concentración de distintas muestras de fosfonatos realizada por los diferentes analistas	39
XXII.	Incertidumbre del equipo utilizado en el método para la determinación de fosfonatos	41
XXIII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett	72
XXIV.	Nivel de significancia y número de muestras analizadas	73
XXV.	Prueba de Bartlett	73
XXVI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F	73
XXVII.	Número de tratamientos y tamaño de muestra	73
XXVIII.	Nivel de significancia y grados de libertad	73
XXIX.	Análisis de varianza para la concentración de hierro en las diferentes unidades de trabajo	73
XXX.	Conclusión de análisis de varianza	74
XXXI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett	74
XXXII.	Nivel de significancia y número de muestras analizadas	74
XXXIII.	Prueba de Bartlett	74
XXXIV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	74
XXXV.	Distribución t de Student	75
XXXVI.	Conclusión de distribución t para la robustez	75
XXXVII.	Concentración teórica y medición de absorbancia promedio	75
XXXVIII.	Análisis de regresión de la figura 10	75
XXXIX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	76
XL.	Nivel de significancia, grados de libertad	76

XL I.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	76
XL II.	Intervalo de confianza del intercepto	76
XL III.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	77
XL IV.	Nivel de significancia, grados de libertad	77
XL V.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	77
XL VI.	Intervalo de confianza de la pendiente	77
XL VII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	77
XL VIII.	Nivel de significancia, grados de libertad	77
XL IX.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	78
L.	Concentración teórica y concentración promedio medida	78
LI.	Análisis de regresión de la figura 11	78
LII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	79
LIII.	Nivel de significancia, grados de libertad	79
LIV.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	79
LV.	Intervalo de confianza del intercepto	79
LVI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	79
LVII.	Nivel de significancia, grados de libertad	80
LVIII.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	80
LIX.	Intervalo de confianza de la pendiente	80
LX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	80
LXI.	Nivel de significancia, grados de libertad	80
LXII.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	81
LXIII.	Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la concentración de las muestras de hierro analizadas	81
LXIV.	Promedio, desviación estándar de la absorbancia de las muestras de hierro analizadas	81
LXV.	Error absoluto y error relativo porcentual de las concentraciones de las muestras de hierro analizadas	82
LXVI.	Límite de detección instrumental	82
LXVII.	Límite de detección del método	82

LXVIII.	Límite de cuantificación del método	82
LXIX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett	83
LXX.	Nivel de significancia y número de muestras analizadas	83
LXXI.	Prueba de Bartlett	83
LXXII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F	83
LXXIII.	Número de tratamientos y tamaño de muestras	83
LXXIV.	Nivel de significancia y grados de libertad	84
LXXV.	Análisis de varianza para los datos de del método para la determinación de hierro	84
LXXVI.	Conclusión de análisis de varianza	84
LXXVII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett	84
LXXVIII.	Nivel de significancia y número de muestras analizadas	85
LXXIX.	Prueba de Bartlett	85
LXXX.	Conclusión de la prueba de Bartlett	85
LXXXI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	85
LXXXII.	Distribución t de Student	85
LXXXIII.	Conclusión de distribución t para la robustez	85
LXXXIV.	Concentración teórica y medición de absorbancia promedio	86
LXXXV.	Análisis de regresión de la figura 12	86
LXXXVI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	86
LXXXVII.	Nivel de significancia, grados de libertad	87
LXXXVIII.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	87
LXXXIX.	Intervalo de confianza del intercepto	87
XC.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	87
XCI.	Nivel de significancia, grados de libertad	87
XCII.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	88
XCIII.	Intervalo de confianza de la pendiente	88
XCIV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	88
XCV.	Nivel de significancia, grados de libertad	88
XCVI.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	88
XCVII.	Concentración teórica y concentración promedio medida	89

XCVIII.	Análisis de regresión de la figura 13	89
XCIX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	89
C.	Nivel de significancia, grados de libertad	90
CI.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	90
CII.	Intervalo de confianza del intercepto	90
CIII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	90
CIV.	Nivel de significancia, grados de libertad	90
CV.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	91
CVI.	Intervalo de confianza de la pendiente	91
CVII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	91
CVIII.	Nivel de significancia, grados de libertad	91
CIX.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	91
CX.	Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la concentración de las muestras de sílice analizadas	92
CXI.	Promedio, desviación estándar de la absorbancia de las muestras de sílice analizadas	92
CXII.	Error absoluto y error relativo porcentual de las concentraciones de las muestras de sílice analizadas	93
CXIII.	Límite de detección instrumental	93
CXIV.	Límite de detección del método	93
CXV.	Límite de cuantificación del método	93
CXVI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett	94
CXVII.	Nivel de significancia y número de muestras analizadas	94
CXVIII.	Prueba de Bartlett	94
CXIX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F	94
CXX.	Número de tratamientos y tamaño de muestras	94
CXXI.	Nivel de significancia y grados de libertad	95
CXXII.	Análisis de varianza para los datos del método para la determinación de sílice	95
CXXIII.	Conclusión de análisis de varianza	95
CXXIV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett	95

CXXV.	Nivel de significancia y número de muestras analizadas	96
CXXVI.	Prueba de Bartlett	96
CXXVII.	Conclusión de la prueba de Bartlett	96
CXXVIII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	96
CXXIX.	Distribución t de Student	96
CXXX.	Conclusión de distribución t para la robustez	96
CXXXI.	Concentración teórica y medición de absorbancia promedio.	97
CXXXII.	Análisis de regresión de la figura 14	97
CXXXIII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	98
CXXXIV.	Nivel de significancia, grados de libertad	98
CXXXV.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	98
CXXXVI.	Intervalo de confianza del intercepto	98
CXXXVII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	98
CXXXVIII.	Nivel de significancia, grados de libertad	99
CXXXIX.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	99
CXL.	Intervalo de confianza de la pendiente	99
CXLI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	99
CXLII.	Nivel de significancia, grados de libertad	99
CXLIII.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	100
CXLIV.	Concentración teórica y medición de absorbancia promedio	100
CXLV.	Análisis de regresión de la figura 15	100
CXLVI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	101
CXLVII.	Nivel de significancia, grados de libertad	101
CXLVIII.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	101
CXLIX.	Intervalo de confianza del intercepto	101
CL.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	102
CLI.	Nivel de significancia, grados de libertad	102
CLII.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	102
CLIII.	Intervalo de confianza de la pendiente	102
CLIV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	102

CLV.	Nivel de significancia, grados de libertad	103
CLVI.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	103
CLVII.	Concentración teórica y concentración promedio medida	103
CLVIII.	Análisis de regresión de la figura 16	103
CLIX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	104
CLX.	Nivel de significancia, grados de libertad	104
CLXI.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	104
CLXII.	Intervalo de confianza del intercepto	104
CLXIII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	105
CLXIV.	Nivel de significancia, grados de libertad	105
CLXV.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	105
CLXVI.	Intervalo de confianza de la pendiente	105
CLXVII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	105
CLXVIII.	Nivel de significancia, grados de libertad	106
CLXIX.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	106
CLXX.	Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la concentración de las muestras de fosfonatos analizadas	106
CLXXI.	Promedio, desviación estándar de la absorbancia de las muestras de fosfonatos analizadas	107
CLXXII.	Error absoluto y error relativo porcentual de las concentraciones de las muestras de fosfonatos analizadas	107
CLXXIII.	Límite de detección instrumental	107
CLXXIV.	Límite de detección del método	108
CLXXV.	Límite de cuantificación del método	108
CLXXVI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett	108
CLXXVII.	Nivel de significancia y número de muestras analizadas	108
CLXXVIII.	Prueba de Bartlett	108
CLXXIX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F	109
CLXXX.	Número de tratamientos y tamaño de muestras	109
CLXXXI.	Nivel de significancia y grados de libertad	109
CLXXXII.	Análisis de varianza para los datos del método para la	

	determinación de fosfonatos	109
CLXXXIII.	Conclusión de análisis de varianza	109
CLXXXIV.	Cuadro sinóptico de la variación de concentración del hierro y sílice en función de la estación en los diferentes pozos	111
CLXXXV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett	111
CLXXXVI.	Conclusión de prueba de Bartlett	112
CLXXXVII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F	119
CLXXXVIII.	Conclusión de análisis de varianza	112
CLXXXIX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett.	112
CXC.	Conclusión de prueba de Bartlett	113
CXCI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	113
CXCII.	Conclusión de distribución t	113
CXCIII.	Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 10	117
CXCIV.	Análisis de regresión de la figura 10	117
CXCV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	117
CXCVI.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	118
CXCVII.	Intervalo de confianza del intercepto	118
CXCVIII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	118
CXCIX.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	118
CC.	Intervalo de confianza de la pendiente	119
CCI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	119
CCII.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	119
CCIII.	Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 11	120
CCIV.	Análisis de regresión de la figura 11	121
CCV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	121
CCVI.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	121
CCVII.	Intervalo de confianza del intercepto	122
CCVIII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	122

CCIX.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	122
CCX.	Intervalo de confianza de la pendiente	122
CCXI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	123
CCXII.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	123
CCXIII.	Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la concentración de las muestras de hierro analizadas	123
CCXIV.	Promedio, desviación estándar de la absorbancia de las muestras de hierro analizadas	124
CCXV.	Error absoluto y error relativo porcentual de las concentraciones de las muestras de hierro analizadas	124
CCXVI.	Recuperación de hierro en diferentes muestras	125
CCXVII.	Límite de detección instrumental	125
CCXVIII.	Límite de detección del método	125
CCXIX.	Límite de cuantificación del método.	126
CCXX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett	126
CCXXI.	Conclusión de prueba de Bartlett	126
CCXXII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F	127
CCXXIII.	Conclusión de análisis de varianza.	127
CCXXIV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett	127
CCXXV.	Conclusión de la prueba de Bartlett	128
CCXXVI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	128
CCXXVII.	Conclusión de distribución t para la robustez	128
CCXXVIII.	Incertidumbre del equipo utilizado en el método para la determinación de hierro	129
CCXXIX.	Sustancias que interfieren en la determinación de hierro	129
CCXXX.	Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 12	133
CCXXXI.	Análisis de regresión de la figura 12	133
CCXXXII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	133
CCXXXIII.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	134
CCXXXIV.	Intervalo de confianza del intercepto	134

CCXXXV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	134
CCXXXVI.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	134
CCXXXVII.	Intervalo de confianza de la pendiente	135
CCXXXVIII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	135
CCXXXIX.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	135
CCXL.	Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 13	136
CCXLI.	Análisis de regresión de la figura 13	137
CCXLII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	137
CCXLIII.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	137
CCXLIV.	Intervalo de confianza del intercepto	138
CCXLV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	138
CCXLVI.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	138
CCXLVII.	Intervalo de confianza de la pendiente	138
CCXLVIII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	139
CCXLIX.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	139
CCL.	Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la concentración de las muestras de sílice analizadas	139
CCLI.	Promedio, desviación estándar de la absorbancia de las muestras de sílice analizadas	140
CCLII.	Error absoluto y error relativo porcentual de las concentraciones de las muestras de sílice analizadas	140
CCLIII.	Recuperación de sílice en diferentes muestras	141
CCLIV.	Límite de detección instrumental	141
CCLV.	Límite de detección del método	141
CCLVI.	Límite de cuantificación del método	142
CCLVII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett	142
CCLVIII.	Conclusión de prueba de Bartlett	142
CCLIX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F	143
CCLX.	Conclusión de análisis de varianza	143
CCLXI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett	143

CCLXII.	Conclusión de la prueba de Bartlett	144
CCLXIII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	144
CCLXIV.	Conclusión de distribución t para la robustez	144
CCLXV.	Incertidumbre del equipo utilizado en el método para la determinación de sílice	145
CCLXVI.	Sustancias que interfieren en la determinación de sílice	145
CCLXVII.	Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 14	149
CCLXVIII.	Análisis de regresión de la figura 14	149
CCLXIX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	149
CCLXX.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	150
CCLXXI.	Intervalo de confianza del intercepto	150
CCLXXII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	150
CCLXXIII.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	150
CCLXXIV.	Intervalo de confianza de la pendiente	151
CCLXXV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	151
CCLXXVI.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	151
CCLXXVII.	Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 15	153
CCLXXVIII.	Análisis de regresión de la figura 15	153
CCLXXIX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	153
CCLXXX.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	154
CCLXXXI.	Intervalo de confianza del intercepto	154
CCLXXXII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	154
CCLXXXIII.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	154
CCLXXXIV.	Intervalo de confianza de la pendiente	155
CCLXXXV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	155
CCLXXXVI.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	155
CCLXXXVII.	Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 16	156

CCLXXXVIII.	Análisis de regresión de la figura 16	157
CCLXXXIX.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	157
CCXC.	Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación	157
CCXCI.	Intervalo de confianza del intercepto	158
CCXCII.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	158
CCXCIII.	Conclusión del análisis estadístico del intercepto	158
CCXCIV.	Intervalo de confianza de la pendiente	158
CCXCV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t	159
CCXCVI.	Conclusión de análisis estadístico de la pendiente	159
CCXCVII.	Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la concentración de las muestras de fosfonatos analizadas	159
CCXCVIII.	Promedio, desviación estándar de la absorbancia de las muestras de fosfonatos analizadas	160
CCXCIX.	Error absoluto y error relativo porcentual de las concentraciones de las muestras de fosfonatos analizadas	160
CCC.	Recuperación de fosfonatos en diferentes muestras	161
CCCI.	Límite de detección instrumental	161
CCCII.	Límite de detección del método	161
CCCIII.	Límite de cuantificación del método	162
CCCIV.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Battlett	162
CCCV.	Conclusión de prueba de Bartlett	162
CCCVI.	Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F	163
CCCVII.	Conclusión de análisis de varianza	163
CCCVIII.	Incertidumbre del equipo utilizado en el método para la determinación de fosfonatos	163
CCCIX.	Sustancias que interfieren en la determinación de fosfonatos	164

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Nivel de significancia.
α_1	Parámetro de la intercepción de la gráfica.
β	Parámetro de la pendiente de la gráfica.
ε	Error absoluto.
μ	Media aritmética de la población.
σ_1^2	Varianza poblacional del tratamiento 1.
σ_2^2	Varianza poblacional del tratamiento 2.
Σ	Sumatoria.
a	Estadístico del intercepto de la gráfica.
b	Estadístico de la pendiente de la gráfica.
b_c	Estadístico crítico para prueba de Batlett.
b_p	Estadístico de prueba para prueba de Bartlett.
°C	Grados Celsius.
CV	Coefficiente de variación de Pearson.
%E	Exactitud de los datos medidos.
F_c	Estadístico crítico de la distribución F.
F_p	Estadístico de prueba de la distribución F.
H_o	Hipótesis nula.
H_a	Hipótesis alterna.
k	Número de tratamientos.
LCM	Límite de cuantificación del método.

LDI	Límite de detección instrumental.
LDM	Límite de detección del método.
mg/L	Miligramo por litro.
ml	Mililitro.
μL	Microlitro.
MR	Material de referencia.
MRC	Material de referencia certificado.
n	Número de muestras analizadas.
N	Total de muestras analizadas en todos los tratamientos.
n₁	Número de muestras analizadas en el tratamiento 1.
n₂	Número de muestras analizadas en el tratamiento 2.
pH	Potencial de hidrógeno.
r	Coeficiente de correlación.
r²	Coeficiente de determinación.
s	Desviación estándar.
s₁	Error típico de estima.
S_p	Estimación combinada de varianzas muestrales.
s²	Varianza de cada tratamiento.
s₂²	Varianza muestral del tratamiento 2.
s₃²	Varianza muestral del tratamiento 3.
s₄²	Varianza muestral del tratamiento 4.
s₅²	Varianza muestral del tratamiento 5.
s₁₁²	Varianza muestral del tratamiento 1.
s_e²	Cuadrado medio del error.

s_t^2	Cuadrado medio del tratamiento.
S_{xx}	Sumatoria de la diferencia al cuadrado de cada concentración y la media.
S_{xy}	Sumatoria de la diferencia de cada concentración y la media multiplicado por la diferencia de cada absorbancia y la media.
S_{yy}	Sumatoria de la diferencia al cuadrado de cada absorbancia y la media.
SSA	Suma de cuadrados en tratamientos.
SSE	Suma de cuadrados del error.
STT	Suma total de cuadrados.
T	Suma de los datos de cada tratamiento.
%T	Transmitancia.
T_i	Suma total de los tratamientos cada tratamiento.
t_c	Estadístico crítico de la distribución t.
t_p	Estadístico de prueba de la distribución t.
t_{pa}	Estadístico de prueba del intercepto de la distribución t.
t_{pb}	Estadístico de prueba de la pendiente de la distribución t.
v	Grados de libertad.
\bar{x}	Media aritmética de las concentraciones medidas.
\bar{x}_1	Media aritmética de los datos del tratamiento 1.
\bar{x}_2	Media aritmética de los datos del tratamiento 2.
x_i	Cada una de las concentraciones medidas.
x_t	Cada una de las concentraciones teóricas.

y_i	Cada una de las absorbancias medidas.
y_{ij}	Cada uno de los datos analizados.
\bar{y}	Media aritmética de las absorbancias medidas.

GLOSARIO

ABSORBANCIA	Relación entre la energía que absorbe una solución y la que incide sobre ella.
ANALITO	Especie de interés a determinar en un análisis.
BLANCO	Es agua con niveles no detectables de la concentración del compuesto o elemento a analizar, además debe estar libre de sustancias que interfieren con los métodos utilizados.
CALIBRACIÓN	Conjunto de operaciones que permiten establecer, en condiciones específicas, la relación existente entre los valores indicados por un instrumento de medida o un sistema de medida y los valores correspondientes obtenidos mediante un patrón de referencia.
COEFICIENTE DE CORRELACIÓN	Es una medida abstracta del grado de relación entre las variables.
COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN	Es la medida estadística que se usa para medir el grado de ajuste de los datos a la ecuación regresión ideal o teórica.
COEFICIENTE DE VARIACIÓN DE PEARSON	Es aquel que expresa la desviación estándar como un porcentaje de la media aritmética.

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN	Son las características específicas necesarias para que los resultados obtenidos de los ensayos aplicados se consideren confiables.
EL ERROR ALEATORIO	La desviación en cualquier fase de un procedimiento de análisis que pueden ser tratados por técnicas estadística estándar.
ENSAYO/PRUEBA	Determinación de una o más características de acuerdo con un procedimiento.
ERROR TÍPICO DE ESTIMA	Es análogo a la desviación típica, se obtiene de la relación que existe entre puntos de un diagrama de dispersión y la curva de ajustes obtenida por el método de mínimos cuadrados.
ERROR TÍPICO DE LA PENDIENTE	Es la relación que existe entre la pendiente de un diagrama de dispersión y la pendiente de la curva de Ajustes obtenida por el método de mínimos cuadrados.
ERROR TÍPICO DEL INTERCEPTO	Es la relación que existe entre el intercepto de un diagrama de dispersión y el intercepto de la curva de ajustes obtenida por el método de mínimos cuadrados.
EXACTITUD	Proximidad entre el resultado de una medición y el valor verdadero del mesurando.
INCERTIDUMBRE	Parámetro, asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mesurando.

INTERVALO DE CONFIANZA	Conjunto de valores posibles dentro de la cual el valor real recaerá en un determinado nivel de probabilidad.
LÍMITE DE CONFIANZA	En uno de los valores límites que definen el intervalo de confianza.
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN	Es la menor cantidad que puede ser determinada cuantitativamente con una incertidumbre asociada, para un dado nivel de confianza.
LÍMITE DE DETECCIÓN	Es la concentración de componente que, cuando se procesan a través del método completo, produce una señal con probabilidad del 99% de ser diferente del blanco.
LÍMITE DE DETECCIÓN INSTRUMENTAL	Se establece como métodos estándares para examen del agua y aguas residuales 1.645 veces la desviación estándar de los análisis en blanco.
LINEALIDAD DE UN MÉTODO	Define su aptitud para obtener resultados proporcionales a la concentración de analito.
MATERIAL DE REFERENCIA	Material o sustancia que una o más de cuyas propiedades son suficientemente homogéneas y bien establecidas, como para ser utilizado para calibrar un equipo, comprobar un método de medida o para asignar valores a materiales.

MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO	Es aquel que esta acompañado de un certificado y que una o más de cuyas propiedades están certificadas por un procedimiento. Este procedimiento permite establecer la trazabilidad del material en términos de unidades SI en los cuales se expresan los valores de esas propiedades. Cada valor certificado se acompaña de su incertidumbre a un nivel de confianza dado.
MESURANDO	Magnitud particular sometida a medición.
MÉTODO NO NORMALIZADO	Método analítico desarrollado por un tercero o que ha sido adaptado por el laboratorio a partir de un método normalizado.
MÉTODO NORMALIZADO	Método analítico desarrollado por un organismo de normalización u otro organismo reconocido cuyos métodos son generalmente aceptados por el sector técnico correspondiente.
NIVEL DE CONFIANZA	La probabilidad de un resultado de medición que se encuentran dentro del intervalo de confianza o entre los límites de confianza.
PARÁMETROS DE DESEMPEÑO DEL MÉTODO	Son las propiedades, características o capacidades cuantificables del método que indican su grado de calidad.

PRECISIÓN	Medida del grado de concordancia entre los análisis múltiples de una muestra dada, se especifica por la desviación estándar de los resultados.
RECUPERACIÓN	Fracción de analito que se agrega a una muestra de ensayo (fortificada o “spiked”) antes del análisis.
REPETIBILIDAD	Proximidad entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mesurando, realizadas bajo las mismas condiciones de medición.
REPRODUCIBILIDAD	Proximidad entre los resultados de mediciones de un mismo mesurando, realizadas bajo distintas condiciones de medición.
ROBUSTEZ	Medida de la capacidad de un procedimiento analítico para no ser afectado por variaciones pequeñas pero deliberadas en los parámetros del método y que provee una indicación de su fiabilidad durante su uso habitual.
SENSIBILIDAD	El cambio en la respuesta de un instrumento dividido por el correspondiente cambio del estímulo (señal de entrada).
SESGO	Desviación constante de los valores medidos a partir del valor real, causado por los errores sistemáticos en un procedimiento.

VALIDACIÓN	Confirmación mediante el suministro de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos para una utilización o aplicación específica prevista.
VARIABLES CUALITATIVAS	Son variables que expresan distintas cualidades ó características y la medición consiste en una clasificación de dichas características.
VARIABLES CUANTITATIVAS	Son las variables que se expresan mediante cantidades numéricas.

RESUMEN

El proyecto se realizó con el objetivo de validar los métodos analíticos espectrofotométricos para la determinación del hierro, sílice y fosfonatos del agua de una planta generadora de energía eléctrica, utilizando como referencia del numeral 5 en adelante de la Norma Técnica Guatemalteca COGUANOR NTG/ISO/IEC 17025.

Los resultados obtenidos demuestran que los métodos validados son aptos para su aplicación en el análisis del agua de calderas y torres de enfriamiento, realizados a una temperatura de 22 °C y una presión de 1 atmósfera dentro del laboratorio de control de calidad de la planta generadora de energía eléctrica, ya que cumplieron todos los criterios de aceptación establecidos.

OBJETIVOS

General

Validar los métodos de los análisis realizados al agua para la determinación del hierro, sílice y fosfonatos que se llevan a cabo en el laboratorio de control de calidad de la planta generadora de energía eléctrica Duke Energy Guatemala, Planta Arizona.

Específicos

1. Establecer criterios de aceptación del método específico de hierro, sílice y fosfonatos, según las necesidades del laboratorio.
2. Elaborar una curva de calibración para cada método específico de hierro, sílice y fosfonatos.
3. Realizar gráfica para la linealidad de cada método específico de hierro, sílice y fosfonatos.
4. Realizar un análisis de precisión de cada método específico de hierro, sílice y fosfonatos.
5. Efectuar un análisis de exactitud para cada método específico de hierro, sílice y fosfonatos.
6. Ejecutar un análisis de sensibilidad para cada método específico de hierro, sílice y fosfonatos.

7. Ejecutar un análisis de varianza entre los analistas que realizan cada método específico de hierro, sílice y fosfonatos.
8. Efectuar un análisis de robustez para cada método específico de hierro, sílice y fosfonatos.

HIPÓTESIS

HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN

Los métodos para la determinación de hierro, sílice y fosfonatos aplicados en el laboratorio de control de calidad generan resultados confiables para ser aplicados al monitoreo de la calidad del agua de la planta generadora de energía eléctrica.

HIPÓTESIS ESTADÍSTICA

Hipótesis nula (H₀)

1. No existe correlación entre la variable x e y, tanto en la curvas de calibración como en la gráficas de linealidad de los tres métodos validados con un nivel de confianza del 95%.
2. El intercepto es igual a cero, tanto en la curvas de calibración como en la gráficas de linealidad de los tres métodos validados con un nivel de confianza del 95%.
3. La pendiente es igual a cero, tanto en las curvas de calibración como en las gráficas de linealidad de los tres métodos validados con un nivel de confianza del 95%.
4. No existe diferencia estadística significativa entre las medias de las concentraciones obtenidas de las muestras analizadas por cada uno de los analistas, en los tres métodos validados con un nivel de confianza del 95%.

5. Las varianzas de los tratamientos son iguales, para los diferentes analistas, para la concentración de hierro en las diferentes unidades de trabajo, para la concentración de sílice en las diferentes unidades de trabajo, evaluando el pH dentro y fuera de rango en el método para la determinación de hierro y evaluando la temperatura dentro y fuera de rango en el método para la determinación de sílice con un nivel de confianza del 95%.
6. La concentración media de hierro es igual en cada una de las unidades de trabajo.
7. La concentración de sílice es igual en cada una de las unidades de trabajo.
8. La lectura de la concentración del reactivo es independiente del pH del método para la determinación de hierro e independiente de la temperatura en el método para la determinación de sílice, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna (Ha)

1. La correlación no debe ser significativamente diferente a uno, tanto en las curvas de calibración como en las gráficas de linealidad de los tres métodos validados con un nivel de confianza del 95%.
2. El intercepto tiene un valor diferente de cero, tanto en las curvas de calibración como en las gráficas de linealidad de los tres métodos validados con un nivel de confianza del 95%.

3. La pendiente es significativamente diferente a cero, tanto en las curvas de calibración como en las gráficas de linealidad de los tres métodos validados con un nivel de confianza del 95%.
4. Existe diferencia significativa en al menos dos de las medias de las concentraciones obtenidas de las muestras analizadas por cada uno de los analistas, en los tres métodos validados con un nivel de confianza del 95%.
5. No son iguales las varianzas de los tratamientos, para los diferentes analistas, para la concentración de hierro en las diferentes unidades de trabajo, para la concentración de sílice en las diferentes unidades de trabajo, evaluando el pH dentro y fuera de rango en el método para la determinación de hierro y evaluando la temperatura dentro y fuera de rango en el método para la determinación de sílice con un nivel de confianza del 95%.
6. La concentración media de hierro es diferente en cada una de las unidades de trabajo.
7. La concentración de sílice es diferente en cada una de las unidades de trabajo.
8. La lectura de la concentración del reactivo es dependiente del pH del método para la determinación de hierro y dependiente de la temperatura en el método para la determinación de sílice, con un nivel de confianza del 95%.

INTRODUCCIÓN

La validación es la confirmación por examen y el aporte de evidencia objetiva que conducirá con un alto grado de seguridad a la obtención de resultados precisos y exactos dentro de las especificaciones y atributos de calidad previamente establecidos, por lo que el proyecto que se realizó fue la “Validación de tres métodos analíticos espectrofotométricos para la determinación de la calidad del agua en una planta generadora de energía eléctrica”, con la finalidad principal de asegurar la calidad de los resultados obtenidos en cada uno de los análisis realizados en dicho laboratorio.

Debido a que en el laboratorio se realizan múltiples análisis al agua, fue necesario comprobar que los resultados obtenidos por dichos análisis son confiables, ya que dependiendo de éstos diariamente se toman medidas correspondientes para el control de calidad del agua y con ello mantener en un estado óptimo los equipos utilizados dentro del proceso de generación de energía eléctrica. Además, la empresa está trabajando actualmente bajo un sistema de gestión integrado y tiene entre sus objetivos expandir su gestión y encaminar el control de calidad hacia la acreditación de la ISO 17025.

Para ello, se realizó la validación de tres métodos espectrofotométricos por medio de la comprobación del cumplimiento de parámetros como: curva de calibración, linealidad, precisión, exactitud, sensibilidad, análisis de varianza entre analistas y robustez. Luego de obtener los resultados de cada uno de los parámetros de los análisis, se realizó un informe de validación que contiene: objetivo y alcance del método, ítem por ensayar, detalle de insumos, reactivos, materiales de referencia y acondicionamiento de muestras, lista de equipos, instrumentos y dispositivos, gráficos representativos, incertidumbre de las mediciones, resultados obtenidos,

conclusiones y criterios de aceptación que indican si los análisis se están realizando adecuadamente.

Con la realización de la validación de los métodos para la determinación de hierro, sílice y fosfonatos se comprobó que éstos son aptos para su aplicación en el análisis del agua de calderas y torres de enfriamiento, bajo las condiciones particulares del laboratorio de control de calidad de la generadora de energía eléctrica Duke Energy, Planta Arizona, ya que cumplieron todos los criterios de aceptación establecido

1. ANTECEDENTES

1.1 Duke Energy Guatemala

En el laboratorio de control de calidad de la empresa generadora de energía eléctrica, Duke Energy Guatemala, se utilizan distintos métodos establecidos por la compañía Hach para determinar la concentración de distintos compuestos que tiene el agua de calderas y torres de enfriamiento.

Algunos de estos métodos han sido modificados con el tiempo y en otros no se ha realizado la verificación correspondiente para determinar si bajo las condiciones a las que trabaja el laboratorio de control de calidad se cumplen todas las especificaciones de dichos métodos, creando de esa manera datos de baja confiabilidad que repercuten en las decisiones tomadas diariamente para mejorar la calidad del agua y por ende ponen en riesgo las condiciones del equipo provocando un mal funcionamiento del mismo. Con la validación se determinan las limitaciones de los métodos y se consigue en un alto grado de seguridad la obtención de resultados precisos y exactos dentro de las especificaciones y atributos de calidad establecidos en los criterios de aceptación.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Compañía Hach

La compañía Hach fabrica y distribuye instrumentos analíticos y reactivos utilizados para probar la calidad del agua y otras soluciones acuosas. Sus sistemas están diseñados para simplificar el análisis, y ofrece:

- Métodos fáciles de seguir.
- Reactivos preparados y de alta calidad.
- Laboratorio portátil exacto y una línea de instrumentos.
- Soporte técnico de por vida.

Su objetivo es ofrecer productos competentes y de calidad. Además de ofrecer un apoyo amistoso.

2.1.1 Acerca de Hach

Desde 1947, la compañía Hach fabrica y distribuye instrumentos analíticos, kits de pruebas y reactivos para analizar la calidad del agua y soluciones acuosas, con productos para el laboratorio, procesos y para el campo. Sus productos están diseñados específicamente para la calidad, precisión y sencillez, y hoy están en uso en todo el mundo.

2.1.1.1 Instalaciones de Hach en Estados Unidos

Sus instalaciones en Loveland, Colorado (EE.UU.) se encuentran las oficinas corporativas, laboratorios de investigación y desarrollo, las operaciones de fabricación de instrumentos.

Una división de plásticos y el centro de formación técnica Hach que se encuentran también en las instalaciones de Loveland.

Los empleados de su centro en Ames, Iowa (EE.UU.) se dedican a la fabricación y el paquete de todos los reactivos químicos y equipos de prueba, y cumplir con los pedidos de los clientes desde el almacén principal allí. Los sistemas avanzados de información electrónica ayudan a recoger, empacar y enviar cientos de pedidos de todo el mundo todos los días.

2.1.2 Principios dirigentes

En la década de 1960, el fundador de la compañía Hach Clifford establece las bases y objetivos constantes de diseño de "sistemas simplificados de la empresa." Estos principios rectores, que se aplican a los productos químicos, instrumentos y toda la literatura asociada, siendo la unidad el diseño del producto hoy, por lo que los productos Hach deberán:

- Ser utilizables por cualquier persona que sepa leer.
- Utilizar reactivos que no se deterioren.
- Utilizar reactivos que no puedan ser contaminados.
- Utilizar reactivos que son seguros de manejar y de disponer.
- Utilizar reactivos con la cantidad medida exacta.
- Ser económica.
- Dar resultados precisos.
- Ser rápido y fácil de usar.
- Incluir un medio para probar la exactitud de los resultados obtenidos en las pruebas.

2.1.3 Historia de Hach

La compañía Hach comenzó en 1947, en Ames, Iowa (E.E.U.U), por un equipo emprendedor de esposos, Clifford y Kathryn Hach. Experimentaron su primer éxito con el desarrollo de un método simplificado de la titulación para medir dureza en agua potable.

Como la línea de productos se amplió para incluir más parámetros e instrumentos, la empresa decidió llevar a cabo la química analítica del laboratorio y ponerla en el lugar de trabajo y en las manos del público en general.

2.1.3.1 Innovación técnica

Desde la década de 1960 hasta la década de 1990, ha pasado por una serie continua de innovaciones técnicas y de negocio, incluyendo:

- La simplificación de laboratorios y sistemas portátiles.
- El desarrollo innovador de reactivos empaquetados premezclado y previamente medidos en dosis unitarias de almohadas de polvo.
- El desarrollo de la disponibilidad del producto en todo el mundo y el apoyo a través de una red mundial de distribuidores autorizados.
- Fomentar apoyo altamente eficaz al cliente, con un personal dedicado al servicio al cliente y especialistas de soporte técnico.

2.1.4 Política de calidad de Hach (ISO Certificación de Calidad)

La compañía Hach, define la calidad como la prestación de servicios integrados de clase mundial al cliente y soluciones completas para análisis del agua a los mercados y del medio ambiente.

Su esfuerzo es para alcanzar el liderazgo del mercado por superar las expectativas de los clientes y superar a los competidores en materia de seguridad, calidad, entrega y costo.

La meta es alcanzar y mantener la confianza del cliente mediante la participación de todos los asociados en la prevención basada en el proceso de mejora continua. El Sistema de gestión de calidad se basa en la norma ISO 9000 colección de normas de calidad del sistema.

2.2 Validación del método

Validación de un método es el proceso que permite demostrar que los resultados producidos por el mismo son fiables y reproducibles, y que el método es adecuado para la aplicación sobre la que se emplea. Se trata de documentar la calidad del procedimiento analítico determinando sus características sobre la base de criterios tales como la exactitud, precisión, límite de detección, etc. Este proceso obliga a que el analista investigue todas las posibles fuentes de error y las elimine. De esta forma demostrará que el método origina resultados que pueden ser trazados hasta las referencias elegidas. Esto se consigue sólo con estructuras adaptadas, personal entrenado y motivado y con instrumentos adaptados y convenientemente mantenidos.

El laboratorio que desarrolla o modifica un método analítico, o la entidad que lo publica, es responsable de su validación, para con ello demostrar que se adecua al propósito para el cual fue diseñado. El laboratorio que implementa un método analítico es responsable de verificar su desempeño contra las especificaciones de la validación, tanto antes de ponerlo en uso como durante su utilización rutinaria, para demostrar que lo domina y usa correctamente (referencia 1, página 24).

Para ello se precisa de un procedimiento de validación en tres etapas: determinación del sesgo y la precisión para un operador único, análisis de muestras desconocidas preparadas de forma independiente y determinación de la rigurosidad del método.

2.2.1 Características del operador único

Esta parte del procedimiento de validación requiere la determinación del límite de detección del método (LDM), de forma análoga, el sesgo del método, es decir, el error sistemático del método; y la precisión obtenible por un único operador, es decir, el error aleatorio introducido en la utilización del método. Para realizar estas determinaciones, se analizan como mínimo siete porciones, aunque preferible que sean 10 o más, de un estándar para cada una de las diversas concentraciones en el LDM, o ligeramente por encima, y una relativamente alta, de modo que pueda especificarse la amplitud de concentraciones para la que es aplicable el método.

El empleo de varias concentraciones para determinar el sesgo y la precisión revelará la naturaleza de las relaciones existentes entre estas características del método y la concentración de la sustancia. Esta relación puede ser constante, lineal o curvilínea, y constituye una característica significativa del método que requiere una explicación clara. (referencia 1, página 24).

2.2.2 Análisis de muestras desconocidas

En esta fase del procedimiento de validación del método es necesario realizar el análisis de estándares preparados independientemente cuyo valor es desconocido por el analista. La cantidad media obtenida debe

estar comprendida entre las tres desviaciones estándar (s) del valor medio del estándar, aunque preferiblemente en el rango 2s (referencia 1, página 25).

2.2.3 Rigurosidad del método

La etapa final de la validación consiste en un examen de rigurosidad, es decir, de la estabilidad del resultado producido cuando se modifican las distintas etapas del método.

La determinación de esta característica resulta de especial importancia cuando un método se va a proponer como estándar o método de referencia. Cuando se realiza la forma correcta un examen de rigurosidad, éste señalará las fases del procedimiento en las que resulta de crítica trascendencia respetar un comportamiento riguroso y aquellas en las que se admite cierto rango de flexibilidad (referencia 1, página 25).

2.2.4 Material de referencia (MR)

Material o sustancia, una o más de cuyas propiedades son suficientemente homogéneas y bien establecidas, como para ser utilizado para calibrar un equipo, comprobar un método de medida o para asignar valores a materiales.

2.2.5 Material de referencia certificado (MRC)

Material de Referencia, acompañado de un certificado, uno o más de cuyas propiedades están certificadas por un procedimiento. Este procedimiento permite establecer la trazabilidad del material en términos de unidades SI en los cuales se expresan los valores de esas propiedades.

Cada valor certificado se acompaña de su incertidumbre a un nivel de confianza dado.

Los MRC de matriz suelen ser sustancias de origen natural lo más parecidas a muestras reales. La utilización de muestras artificiales o naturales enriquecidas artificialmente (dopados o en inglés spiked) puede ser peligrosa.

Los MRC se emplean principalmente para demostrar la exactitud con que un método analítico se aplica en un laboratorio, así demostrar la trazabilidad de los resultados, primero al MRC y luego a las unidades en que se certifica su contenido.

2.3 Revisión de los métodos de ensayo

Para cada sector técnico, la alta dirección debe nombrar a una persona experimentada como responsable de la revisión de los métodos, con el fin de incluir modificaciones, actualizaciones o desarrollar e implementar nuevos métodos. Como parte de la revisión se debe incluir, pero no circunscribirse a, lo indicado a continuación.

- Aún cuando se haya realizado la validación del método, el laboratorio tendrá que verificar periódicamente que se cumplen los parámetros de desempeño documentados por parte de la organización que lo desarrolló, modificó y/o publicó. Para esta verificación el laboratorio puede utilizar, por ejemplo, muestras inoculadas o materiales de referencia incorporados a las matrices más representativas. También tiene que tomar en cuenta los resultados obtenidos de las auditorías internas y externas de sus sistemas de gestión, dejando registro de las verificaciones.

- La documentación de la modificación, actualización, validación y verificación del método debe incluir registros de la determinación de los parámetros de desempeño, limitaciones de su aplicabilidad, métodos para control de calidad, calibración y control de documentos. Estos registros deben estar disponibles a solicitud de los miembros del equipo evaluador durante las visitas en sitio, ya sea de evaluación para la acreditación, seguimiento o reevaluación.
- Los procedimientos y responsabilidades para el desarrollo, validación, verificación e implementación de los métodos deben ser descritos en detalle dentro de la documentación del sistema de calidad del laboratorio. El personal responsable debe dejar establecidos los requisitos mínimos de calidad antes de empezar el proceso de validación e implementación del método, o mejor aún establecerlos antes de comenzar todo el proceso de desarrollo.

2.4 Métodos de validación interna

2.4.1 Métodos normalizados

Si el laboratorio usa métodos estándar, debe comprobar su habilidad, analizando materiales de referencia. Las normas de calidad y regulaciones frecuentemente requieren el uso de métodos normalizados. A la vez, el uso de métodos normalizados es deseable en situaciones en las que el método será ampliamente utilizado; sin embargo, algunas veces el laboratorio puede contar con un método propio más adecuado para el propósito. Los métodos normalizados deben ser utilizados por el laboratorio exactamente como están descritos.

En la mayoría de los casos se puede considerar que en el desarrollo de los métodos normalizados se han tenido en cuenta todos los

aspectos necesarios relativos a la validación. Al presentarse el caso de no haber evidencia suficiente para deducir que se ha llevado a cabo una correcta validación, el laboratorio usuario deberá definir un procedimiento para calcular y evaluar los parámetros de desempeño que considere necesarios para asegurar la confiabilidad del método.

2.4.2 Métodos no normalizados

El laboratorio que va a modificar un método normalizado debe revalidarlo para demostrar que las especificaciones del método original no se ven afectadas por la modificación introducida. El nivel de revalidación requerido aumenta conforme la magnitud de los cambios realizados.

El laboratorio usuario de un método normalizado modificado debe verificarlo contra sus especificaciones originales, o de revalidación, y así demostrar que domina el ensayo y lo utiliza correctamente

Los métodos no normalizados deben estar apropiadamente validados para poder utilizarlos, ya sean éstos desarrollados por un tercero o resultado de la modificación de un método normalizado. En el caso de modificaciones, es necesario demostrar que éstas no tienen una repercusión sobre la calidad de los resultados. Un laboratorio debe desarrollar un procedimiento de ensayo que incluya al menos la siguiente información, previo a la utilización de un nuevo método:

- La identificación apropiada;
- El alcance;
- La descripción del tipo de objeto a ensayar o a calibrar;
- Los parámetros o magnitudes a ser determinados y los rangos correspondientes;

- Los aparatos y equipos, incluyendo los requisitos de desempeño técnico;
- Los patrones de referencia y materiales de referencia requeridos;
- Las condiciones ambientales requeridas y cualquier período de estabilización necesario;
- La descripción del procedimiento, incluyendo:
 - La colocación de marcas de identificación, manejo, transporte, almacenamiento y preparación de ítems
 - La verificación a realizar antes de comenzar el trabajo
 - La verificación que el equipo está trabajando apropiadamente y, cuando sea necesario, ajustar y calibrar el equipo antes de cada uso
 - El método de registro de las observaciones y los resultados
 - Las medidas de seguridad a observar
- Los criterios o requisitos para la aprobación o el rechazo;
- Los datos a ser registrados y el método de análisis y presentación;
- La incertidumbre o el procedimiento para estimarla.

Además, la documentación del método debe incluir las especificaciones principales resultantes de la validación.

2.4.3 Métodos desarrollados por el laboratorio

- Cuando sea el caso, el laboratorio debe demostrar que tiene un plan en el que se incluye la evaluación de su capacidad en cuanto a personal, equipo y demás recursos que le permitan desarrollar métodos propios.
- Los métodos desarrollados por el laboratorio deben estar adecuadamente validados, documentados y autorizados antes de su uso. Cuando sea posible, se debe emplear material de referencia con

- una matriz equivalente a la de la muestra, o bien debe utilizarse un método de ensayo normalizado alternativo, preferiblemente de diferente principio de medición, para comparar los resultados.

2.5 Calidad de datos

Los principales indicadores de la calidad de datos son su sesgo y su precisión, que combinados, expresan su exactitud. Un método determinado puede tener un alto grado de exactitud, pero, si los resultados no son representativos de la muestra o la muestra no representa a la población, los datos no son de utilidad. La representabilidad de la muestra alcanza su mejor evaluación mediante el análisis de diversas muestras en el mismo lugar o a partir de una gran cantidad de muestras de muy diversa procedencia. La representatividad del método se determina de manera óptima mediante la combinación de estudios que utilizan métodos diferentes (referencia 1, página 15).

2.5.1 Sesgo

El sesgo es una medida del error sistemático. Contiene dos componentes: uno se deriva del método, y el otro, del uso del método en el laboratorio. El sesgo de laboratorio es la diferencia existente entre la media de resultados del laboratorio y los valores verdaderos, siendo, por consiguiente, una combinación de dos sesgos (referencia 1, página 16).

2.5.2 Precisión

La precisión es una medida del grado de concordancia entre los análisis múltiples de una muestra dada. Se evalúa mediante análisis de réplicas, análisis repetidos de un estándar estable o análisis de adiciones

conocidas sobre las muestras. La precisión se especifica por la desviación estándar de los resultados. Si se desea obtener la precisión global de un estudio, hay que analizar muestras duplicadas. En esta valoración se incluyen los errores aleatorios implicados en la toma de muestras, así como los errores en la preparación y análisis de muestras (referencia 1, página 16).

2.5.3 Incertidumbre total

Esta variable estadística constituye una apropiada combinación de las incertidumbres aleatorias se evalúan mediante el cálculo de la precisión; se obtienen de forma estadística. Las incertidumbres sistemáticas se refieren en cambio a los sesgos y a aquellas incertidumbres aleatorias que no pueden ser evaluadas de forma estadística (referencia 1, página 18).

2.5.4 Medida de los errores aleatorios

Mide la dispersión alrededor de la media Repetibilidad es la cercanía entre sí de las medidas obtenidas con el mismo método, sobre idéntico material o muestra, en las mismas condiciones (operador, laboratorio, instrumental...) y en un intervalo de tiempo pequeño. Solo puede medirse dentro del laboratorio.

2.5.5 Reproducibilidad

Es la cercanía entre sí de las medidas obtenidas por el mismo método sobre idéntico material, bajo condiciones diferentes. Solo puede medirse en estudios interlaboratorios. Se refieren a lo mismo, pero la repetitividad se define en condiciones homogéneas y la reproducibilidad en heterogéneas.

2.5.6 Robustez

Mide las alteraciones producidas por pequeñas variaciones en los valores nominales de los parámetros del método.

2.5.7 Exactitud

La exactitud es la cercanía entre un resultado, que puede ser la media de una serie de medidas, y el valor aceptado como referencia.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1 Variables

Tabla I. Variables cuantitativas analizadas

Análisis	Variables cuantitativas
Método FerroVer 8008 para la determinación de hierro.	<ul style="list-style-type: none">▪Curva de calibración▪Linealidad del método▪Precisión▪Exactitud▪Sensibilidad del método▪Análisis de varianza▪incertidumbre
Método de silicomolibdato 8185 para la determinación de sílice.	
Método de Oxidación de persulfato por UV 8007 modificado, para la determinación de fosfonatos.	

3.2 Delimitación del campo de estudio

3.2.1. Geográfico

Empresa generadora de energía eléctrica ubicada en el Km 98.3 Carretera al Puerto Quetzal, Parcelamiento Arizona, Escuintla.

3.2.2. Institucional

Validación de los análisis para la determinación del hierro, sílice, y fosfonatos del agua en el laboratorio de control de calidad de la planta generadora de energía eléctrica Duke Energy Guatemala, Planta Arizona.

3.2.3. Temporal

Seis meses, inició el 28 de septiembre del 2009 al 28 de marzo del 2010.

3.2.4. Temático

Específicamente la validación de los análisis para la determinación del hierro, sílice y fosfonatos del agua utilizada en torres de enfriamiento y calderas.

3.3 Recursos humanos disponibles

- Ing. Fausto Escalante, Ingeniero químico de planta de la empresa Duke Energy Guatemala, Planta Arizona.

Asistentes de laboratorio:

- Erick Luna.
- Héctor de León.
- Luis Acevedo.

3.4 Recursos materiales disponibles

3.4.1 Equipo

- Espectrofotómetro DR/2400 GE Betz
- Potenciómetro Thermo
- Potenciómetro, Ultrameter II™ 6P
- Horno de microondas Samsung

3.4.2 Cristalería de laboratorio

- Micropipeta BOECO Germany 100-1000 µL
- Celdas de 25 ml Cat No. 24019

- Puntas de pipeta F/27641-0 0 pK/100
- Varilla de agitación.
- Vaso de precipitados de 100 ml.
- Probeta de 50 ml.
- Pipeta serológica de 10 ml.
- Balón de 50 ml.
- Piseta.

3.4.3 Reactivos

3.4.3.1 Materiales de referencia certificados

- Ampollas de solución estándar de hierro, 50 mg/L como Fe.
- Solución estándar de fosfato, 10 mg/L como PO₄.
- Solución estándar de sílice, 50 mg/L como SiO₂.

3.4.3.2 Kit de reactivos para cada uno de los análisis

3.4.3.2.1 Determinación de hierro

→ Ferrover reactivo para hierro para 10 ml de muestra.

3.4.3.2.2 Determinación de sílice

→ Reactivo de molibdato para 10 ml de muestra.

→ Reactivo ácido para sílice, alto rango para 10 ml de muestra.

→ Acido cítrico para 10 ml de muestra.

3.4.3.2.3 Determinación de fosfonatos

- Persulfato de potasio en polvo para fosfonatos.
- PhosVer® 3, reactivo para fosfato para 10 ml de muestra.

3.5 Técnica cuantitativa

En la presente investigación se utilizó la técnica cuantitativa, debido a que se realizó la validación de tres métodos espectrofotométricos por repetibilidad de un conjunto de muestras con diferentes concentraciones, llevando a cabo un análisis estadístico completo para obtener información acerca de los parámetros de validación establecidos para cada uno de los métodos.

3.6 Recolección y ordenamiento de la información

3.6.1 Datos originales

3.6.1.1 Concentración de hierro y sílice en torres de enfriamiento

Tabla II. Medición de concentración de hierro y sílice de los meses de noviembre del 2009 a marzo del 2010 en torres de enfriamiento

Mes/año	Fecha	Concentración de hierro (mg/L)	Concentración de sílice (mg/L)
Noviembre 2009	5	0.21	115
	10	0.6	93
	16	0.6	121
	20	0.42	105
	25	0.55	140
Diciembre 2009	4	0.33	121
	10	0.30	149
	15	0.26	120
	21	0.42	170
	28	0.42	152
Enero 2010	5	0.42	135
	11	0.51	87
	15	0.43	103
	20	0.28	107
	26	0.40	116
Febrero 2010	5	0.24	119
	11	0.04	117
	15	0.3	96
	22	0.23	127
	26	0.14	126
Marzo 2010	5	0.16	122
	11	0.11	123
	15	0.05	98
	22	0.2	97
	29	0.05	97

Fuente: Datos experimental

3.6.1.2 Concentración de hierro y sílice en calderas

Tabla III. Medición de concentración de hierro y sílice de los meses de noviembre del 2009 a marzo del 2010 en calderas

Mes/año	Fecha	Concentración de hierro en calderas (mg/L)				Concentración de sílice (mg/L)
		Domo1	Domo 2	Bunker	Diesel	Permeado
Noviembre 2009	3	0.12	0.05	0.41	0.28	6.1
	12	0.03	0.06	0.04	0.68	5.3
	17	0.16	0.32	0.12	0.66	7.9
	19	0.09	0.16	0.22	0.65	5.2
	26	0.31	0.18	0.24	0.82	7.2
Diciembre 2009	3	0.16	0.32	0.06	0.42	4.21
	8	0.07	0.11	0.1	0.12	4.28
	15	0.31	0.19	0.21	0.56	5.8
	24	0.15	0.12	0.22	0.41	4.8
	29	0.08	0.16	0.08	0.42	4.22
Enero 2010	5	0.04	0.07		0.01	4.2
	12	0.32	0.51	0.12	0.26	5.2
	14	0.25	0.16	0.32	0.81	7.8
	21	0.20	0.30	0.40	0.60	8
	26	0.45	0.30	0.36	0.90	6
Febrero 2010	2	0.11	0.09	0.08	1.59	5.3
	9	0.28	0.12	0.03	0.42	3.9
	11	0.27	0.04	0.04	0.41	5
	18	0.36	0.16	0.10	0.21	4
	23	0.15	0.48	0.16	0.17	5.5
Marzo 2010	2	0.11	0.08	0.02	0.14	6.05
	9	0.16	0.22	0.01	0.19	5.9
	11	0.62	0.09	0.03	0.05	7.2
	18	0.09	0.14	0.11	0.15	6.5
	23	0.20	0.24	0.08	0.05	5.2

Fuente: Datos experimentales

3.6.1.3 Validación del método para la determinación de hierro

Tabla IV. Medición de concentración, absorbancia y transmitancia de diferentes muestras de hierro

No. de muestra	Volumen de solución estándar agregado (ml)	Concentración teórica (mg/l)	Concentración medida (mg/l)	Absorbancia	T(%)
Blanco	0	0.00	0.05	0.021	95.2
			0.06	0.026	94.1
			0.01	0.005	98.8
1	0.03	0.15	0.15	0.067	85.7
			0.19	0.087	81.8
			0.16	0.073	84.5
2	0.1	0.50	0.50	0.225	59.6
			0.48	0.217	60.6
			0.45	0.204	62.5
3	0.2	1.00	1.05	0.471	33.8
			0.98	0.44	36.3
			1.01	0.453	35.2
4	0.3	1.50	1.46	0.656	22.1
			1.47	0.662	21.8
			1.49	0.668	21.5
5	0.4	2.00	2.06	0.926	11.8
			2.07	0.931	11.7
			2.09	0.938	11.5
6	0.6	3.00	3.09	1.389	6.3
			3.08	1.384	6.3
			3.04	1.364	6.4

Fuente: Datos experimentales

Tabla V. Medición de concentración, absorbancia y transmitancia de hierro a diferentes muestras del blanco

Muestra de blanco	Concentración medida (mg/l)	Absorbancia	T(%)
1	0.040	0.017	96.1
	0.020	0.009	98.0
	0.070	0.031	93.0
2	0.040	0.018	96.0
	0.070	0.033	92.7
	0.020	0.009	98.0
3	0.040	0.016	96.3
	0.070	0.031	93.2
	0.040	0.018	96.0
4	0.090	0.039	91.4
	0.050	0.023	95.0
	0.130	0.059	87.0
5	0.140	0.063	86.6
	0.050	0.024	94.6
	0.020	0.009	98.0
6	0.080	0.038	91.7
	0.040	0.018	96.1
	0.020	0.008	98.3

Fuente: Datos experimentales

(Continuación tabla V)

Muestra de blanco	Concentración medida (mg/l)	Absorbancia	T(%)
7	0.010	0.006	98.6
	0.090	0.040	91.3
	0.120	0.055	88.0
8	0.070	0.032	92.9
	0.070	0.029	93.4
	0.080	0.037	91.8
9	0.140	0.064	86.2
	0.110	0.052	88.8
	0.140	0.064	86.4
10	0.090	0.040	91.3
	0.080	0.036	92.0
	0.100	0.045	90.2

Fuente: Datos experimentales

Tabla VI. Recuperación de hierro en diferentes muestras analizadas

RECUPERACIÓN DE REACTIVO		
ml de patrón	Concentración de hierro encontrada (mg/L)	Recuperación (%)
0	0.05	100
0.1	0.51	93.6
0.2	1.00	97
0.3	1.36	90.3

Fuente: Datos experimentales

Tabla VII. Medición de la concentración de distintas muestras de hierro realizada por los diferentes analistas

Analista No.1				Analista No.2				Analista No.3			
Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)	Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)	Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)
Blanco	0	0.10	0.05	Blanco	0	0.08	0.06	Blanco	0	0.04	0.05
		0.04				0.05				0.12	
		0.02				0.04				0.00	
1	3.00E-05	0.17	0.19	1	3.00E-05	0.16	0.14	1	3.00E-05	0.26	0.25
		0.18				0.13				0.25	
		0.22				0.13				0.23	
2	0.1	0.39	0.45	2	0.1	0.44	0.46	2	0.1	0.56	0.60
		0.46				0.49				0.63	
		0.49				0.45				0.62	
3	0.2	0.94	0.91	3	0.2	0.95	0.95	3	0.2	1.07	1.14
		0.86				0.94				1.17	
		0.94				0.95				1.18	
4	0.3	1.39	1.41	4	0.3	1.46	1.47	4	0.3	1.50	1.50
		1.45				1.48				1.49	
		1.40				1.47				1.51	
5	0.4	1.93	1.94	5	0.4	2.02	2.01	5	0.4	2.01	2.03
		1.96				2.00				2.03	
		1.93				2.01				2.05	
6	0.6	2.77	2.82	6	0.6	2.81	2.82	6	0.6	3.05	3.07
		2.84				2.82				3.05	
		2.84				2.83				3.10	

Fuente: Datos experimentales

Tabla VIII. Muestras de diferente concentración de hierro con pH fuera del rango indicado por el método

Muestras con pH fuera del rango que indica el método (3-5)					
ROBUSTEZ					
Muestra	Lectura (mg/L)	Absorbancia	Transmitancia	pH	T (°C)
Blanco	0.06	0.028	93.7	5.4	22.8
	0.12	0.056	87.9		
	0.13	0.056	87.8		
1	0.21	0.093	80.7	4.27	20.9
	0.19	0.085	82.1		
	0.21	0.090	80.7		
2	0.62	0.278	52.7	4.23	20.7
	0.58	0.263	54.6		
	0.62	0.278	52.8		
3	1.08	0.486	32.7	3.47	19.9
	1.06	0.477	33.3		
	1.11	0.497	31.8		
4	1.53	0.687	20.6	2.94	20.9
	1.61	0.721	19.0		
	1.65	0.741	18.2		
5	2.12	0.954	11.1	2.79	20.5
	2.07	0.928	11.8		
	2.15	0.964	10.9		
6	3.03	1.359	4.40	2.43	21.1
	3.03	1.360	4.40		
	3.02	1.356	4.40		

Fuente: Datos experimentales

Tabla IX. Muestras de diferente concentración de hierro con pH dentro del rango indicado por el método

Muestras con pH dentro de rango de acuerdo a método validado						
ROBUSTEZ						
Muestra	Lectura (mg/L)	Lectura promedio	Absorbancia	T (%)	pH	T (°C)
Blanco	0.03	0.04	0.013	97.0	4.94	22.8
	0.04		0.016	96.4		
	0.04		0.018	96.0		
1	0.24	0.21	0.108	78.0	4.92	22.7
	0.22		0.097	80.0		
	0.17		0.078	83.5		
2	0.67	0.66	0.300	50.1	4.44	23.3
	0.64		0.288	51.5		
	0.66		0.297	50.5		
3	1.00	1.01	0.451	35.4	4.28	22.7
	1.00		0.450	35.5		
	1.02		0.458	34.8		
4	1.58	1.57	0.711	19.4	4.16	21.4
	1.55		0.695	20.2		
	1.57		0.706	19.7		
5	2.11	2.03	0.949	11.2	4.14	21.6
	1.98		0.889	12.9		
	2.01		0.901	12.6		
6	3.05	2.99	1.372	4.30	3.00	19.8
	2.94		1.319	4.80		
	2.98		1.337	4.60		

Fuente: Datos experimentales

Tabla X. Incertidumbre del equipo utilizado en el método para la determinación de hierro

Instrumento	Incertidumbre
Micropipeta	$\pm 1.5E-5$ μ L
Pipeta	± 0.05 ml
Espectrofotómetro	± 0.01 mg/L
	± 0.001
Celdas	± 5 ml

Fuente: Datos experimentales

3.6.1.4 Validación del método para la determinación de sílice

Tabla XI. Medición de concentración, absorbancia y transmitancia de diferentes muestras de sílice.

No. de muestra	Volumen de solución estándar agregado (ml)	Concentración teórica (mg/l)	Concentración medida (mg/l)	Absorbancia	T (%)
Blanco	0	0.0	3.1	0.027	94
			5.1	0.045	90.2
			3.3	0.029	93.5
1	0.4	2.0	7.3	0.063	86.5
			11.5	0.100	79.5
			10.3	0.089	81.4
2	2	10.0	19.3	0.168	68
			16.7	0.146	71.5
			17.5	0.152	70.4
3	4	20.0	24.8	0.216	60.9
			26.8	0.233	58.5
			25.9	0.225	59.6
4	6	30.0	37.1	0.322	47.6
			38.1	0.331	46.7
			39.2	0.341	45.6
5	8	40.0	45.3	0.394	40.4
			42.3	0.368	42.9
			43.0	0.374	42.3
6	10	50.0	49.6	0.431	37.1
			48.2	0.419	38.1
			51.3	0.446	35.8

Fuente: Datos experimentales

Tabla XII. Medición de concentración, absorbancia y transmitancia de sílice a diferentes muestras del blanco

Muestra de blanco	Concentración medida (mg/l)	Absorbancia	T(%)
1	4.40	0.052	88.8
	4.40	0.065	86.0
	6.50	0.056	87.9
2	4.00	0.080	83.1
	5.00	0.030	93.4
	7.90	0.048	89.4
3	5.60	0.106	78.3
	2.10	0.066	85.9
4	2.10	0.079	83.3
	4.70	0.133	73.6
	5.20	0.128	74.5
5	4.30	0.118	76.3
	6.60	0.112	77.3
	4.70	0.126	74.8
6	2.60	0.140	76.3
	7.40	0.115	76.7
	4.20	0.127	74.7
7	3.70	0.121	75.7
	4.50	0.128	74.4
	4.90	0.125	74.9
8	2.90	0.145	71.6
	5.80	0.044	90.4
	2.90	0.030	93.4
9	4.30	0.033	71.6
	7.50	0.112	90.4
	4.90	0.096	93.4
10	4.20	0.088	92.7
	2.60	0.033	77.3
	2.00	0.043	92.0
	3.30	0.022	90.2

Fuente: Datos experimentales

Tabla XIII. Recuperación de sílice en diferentes muestras analizadas

RECUPERACIÓN DE REACTIVO		
ml de patrón	Concentración de sílice (mg/L)	Recuperación (%)
0	6.0	100.0
0.1	7.3	110.9
0.2	6.6	94.8
0.3	6.9	93.1

Fuente: Datos experimentales

Tabla XIV. Medición de la concentración de distintas muestras de sílice realizada por los diferentes analistas

Analista No.1				Analista No.2				Analista No.3			
Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)	Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)	Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)
Blanco	0.0	8.80	9.23	Blanco	0.0	5.70	6.07	Blanco	0.0	1.30	3.50
		9.30				6.40				3.70	
		9.60				6.10				5.50	
1	0.4	15.10	14.60	1	0.4	7.60	7.53	1	0.4	8.00	8.53
		14.50				7.20				8.80	
		14.20				7.80				8.80	
2	2.0	17.80	16.47	2	2.0	13.10	13.13	2	2.0	13.50	14.10
		16.40				13.10				14.40	
		15.20				13.20				14.40	
3	4.0	24.10	23.97	3	4.0	16.50	16.23	3	4.0	23.10	23.17
		23.70				15.80				21.50	
		24.10				16.40				24.90	

Fuente: Datos experimentales

(Continuación tabla XIV)

Analista No.1				Analista No.2				Analista No.3			
Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)	Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)	Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)
4	6.0	35.80	35.37	4	6.0	30.70	29.67	4	6.0	37.60	38.13
		33.80				29.40				37.40	
		36.50				28.90				39.40	
5	8.0	39.20	40.20	5	8.0	35.60	36.33	5	8.0	38.00	39.10
		39.60				36.80				38.50	
		41.80				36.60				40.80	
6	10.0	52.70	52.00	6	10.0	46.70	46.53	6	10.0	45.60	44.47
		53.30				46.10				42.60	
		50.00				46.80				45.20	

Fuente: Datos experimentales

Tabla XV. Muestras de diferente concentración de sílice con temperatura fuera del rango indicado por el método

Temperatura de las muestras fuera del rango de acuerdo con método (15°C-25°C)					
ROBUSTEZ					
Muestra	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)	Absorbancia	Transmitancia	T (°C)
Blanco	7.0	7.00	0.061	86.9	27.0
	7.4		0.064	86.2	
	6.6		0.058	87.6	
1	9.1	10.00	0.079	83.4	28.0
	11.9		0.103	78.8	
	9.0		0.078	83.6	
2	13.3	15.50	0.116	76.6	27.5
	17.0		0.147	71.2	
	16.2		0.141	72.3	
3	22.7	23.60	0.198	63.4	28.0
	24.2		0.211	61.6	
	23.9		0.208	62.0	
4	31.4	29.43	0.273	53.3	25.5
	28.7		0.25	56.2	
	28.2		0.245	56.9	
5	43.2	43.43	0.376	42.1	28.0
	42.3		0.368	42.9	
	44.8		0.389	40.8	
6	49.1	48.37	0.427	37.4	29.5
	47.3		0.412	38.7	
	48.7		0.423	37.7	

Fuente: Datos experimentales

Tabla XVI. Muestras de diferente concentración de sílice con temperatura dentro del rango indicado por el método

Temperatura de las muestras dentro de rango de acuerdo a método (15°C-25°C)					
ROBUSTEZ					
Muestra	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)	Absorbancia	Transmitancia	T (°C)
Blanco	9.7	8.30	0.085	82.3	22.0
	7.2		0.062	86.6	
	8.0		0.069	85.3	
1	9.3	8.87	0.081	83.0	20.5
	8.1		0.071	85.0	
	9.2		0.080	83.3	
2	15.8	15.83	0.138	72.9	19.0
	15.4		0.134	73.4	
	16.3		0.142	72.1	
3	24.1	25.40	0.209	61.7	24.0
	26.8		0.233	58.5	
	25.3		0.220	60.2	
4	33.8	34.57	0.294	50.8	21.0
	35.1		0.305	49.6	
	34.8		0.303	49.8	
5	39.7	39.27	0.346	45.1	22.0
	39.3		0.342	45.5	
	38.8		0.337	46.0	
6	48.3	48.63	0.420	38.0	19.5
	49.6		0.431	37.0	
	48.0		0.417	38.3	

Fuente: Datos experimentales

Tabla XVII. Incertidumbre del equipo utilizado en el método para la determinación de sílice

Instrumento	Incertidumbre
Micropipeta	$\pm 1.5E-5$ μ L
Pipeta	± 0.05 ml
Espectrofotómetro	± 0.01 mg/L
	± 0.001
Celdas	± 5 ml

Fuente: Datos experimentales

3.6.1.5 Validación del método para la determinación de fosfonatos

Tabla XVIII. Medición de concentración, absorbancia y transmitancia de diferentes muestras de fosfonatos

Volumen de solución estándar agregado (ml)	Concentración teórica fósforo (mg/l)	Concentración teórica fosfonatos (mg/l)	Concentración medida (mg/l)	Absorbancia	T(%)
0	0.0	0.81	0.080	0.004	99.00
			0.071	0.036	92.00
			1.47	0.076	84.00
0.4	0.4	3.34	3.44	0.177	66.50
			3.25	0.167	68.00
			2.69	0.139	72.70
0.8	0.8	5.87	5.98	0.308	49.20
			6.29	0.324	47.40
			6.42	0.331	46.70
1.2	1.2	8.40	7.71	0.397	40.00
			8.38	0.432	37.00
			9.03	0.465	34.30
1.6	1.6	10.93	10.91	0.562	27.40
			11.90	0.613	24.40
			11.34	0.585	26.00
2	2.0	13.46	13.10	0.675	21.10
			12.60	0.649	22.40
			12.06	0.622	23.90
2.5	2.5	16.62	15.92	0.821	15.10
			16.77	0.864	13.70
			16.56	0.854	14.00

Fuente: Datos experimentales

Tabla XIX. Medición de concentración, absorbancia y transmitancia de fosfonatos a diferentes muestras del blanco

Muestra de blanco	Concentración medida (mg/l)	Absorbancia	T(%)
1	0.61	0.031	93.0
	0.39	0.020	95.4
	0.45	0.023	94.8
2	1.27	0.066	86.0
	1.41	0.073	84.6
	1.07	0.055	88.1
3	1.40	0.072	84.7
	1.76	0.091	81.1
	1.86	0.096	80.2
4	1.82	0.094	80.6
	1.53	0.079	83.4
	1.95	0.101	79.3
5	0.80	0.041	91.0
	0.39	0.020	95.4
	0.41	0.021	95.3
6	1.90	0.098	79.8
	1.41	0.073	84.5
	1.47	0.076	84.0
7	1.45	0.075	84.2
	0.58	0.030	93.4
	0.60	0.031	93.1
8	2.74	0.141	72.3
	2.73	0.141	72.3
	2.72	0.140	72.4
9	2.68	0.138	72.8
	2.27	0.117	76.4
	2.73	0.141	72.3
10	1.22	0.063	86.5
	0.95	0.049	89.4
	0.76	0.039	91.4

Fuente: Datos experimentales

Tabla XX. Recuperación de fosfonatos en diferentes muestras

RECUPERACIÓN DE REACTIVO		
ml de patrón	Concentración de fosfonatos (mg/L)	Recuperación (%)
0	0.05	100.0
0.1	0.98	92.27
0.2	1.87	90.63
0.3	2.79	91.20

Fuente: Datos experimentales

Tabla XXI. Medición de la concentración de distintas muestras de fosfonatos realizada por los diferentes analistas

Analista No.1				Analista No.2				Analista No.3			
Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)	Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)	Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)
Blanco	0	1.59	1.83	Blanco	0	0.85	0.83	Blanco	0	1.35	1.18
		2.18				0.88				1.00	
		1.71				0.76				1.18	
1	0.4	2.60	2.70	1	0.4	3.28	3.33	1	0.4	2.88	3.33
		3.09				3.09				3.33	
		2.42				3.63				3.79	
2	0.8	4.82	5.05	2	0.8	6.08	6.16	2	0.8	5.28	5.92
		4.92				6.27				5.75	
		5.41				6.14				6.72	
3	1.2	7.87	7.81	3	1.2	8.69	8.74	3	1.2	7.60	7.57
		7.67				8.61				7.85	
		7.88				8.91				7.25	

Fuente: Datos experimentales

(Continuación tabla XXI)

Analista No.1				Analista No.2				Analista No.3			
Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)	Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)	Muestra	Muestra estándar (ml)	Lectura (mg/L)	Lectura promedio (mg/L)
4	1.6	9.81	9.56	4	1.6	12.00	11.93	4	1.6	11.36	11.51
		9.65				11.97				11.25	
		9.21				11.81				11.92	
5	2.0	13.27	12.45	5	2.0	14.59	14.50	5	2.0	13.14	13.25
		12.00				14.43				13.30	
		12.07				14.49				13.30	
6	2.5	14.66	14.34	6	2.5	17.87	17.73	6	2.5	16.55	16.92
		13.80				17.68				17.13	
		14.57				17.65				17.07	

Fuente: Datos experimentales

Tabla XXII. Incertidumbre del equipo utilizado

Instrumento	Incertidumbre
Micropipeta	$\pm 1.5E-5 \mu\text{L}$
Pipeta	$\pm 0.05 \text{ ml}$
Espectrofotómetro	$\pm 0.01 \text{ mg/L}$
	± 0.001
Celdas	$\pm 5 \text{ ml}$

Fuente: Datos experimentales

3.7 Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

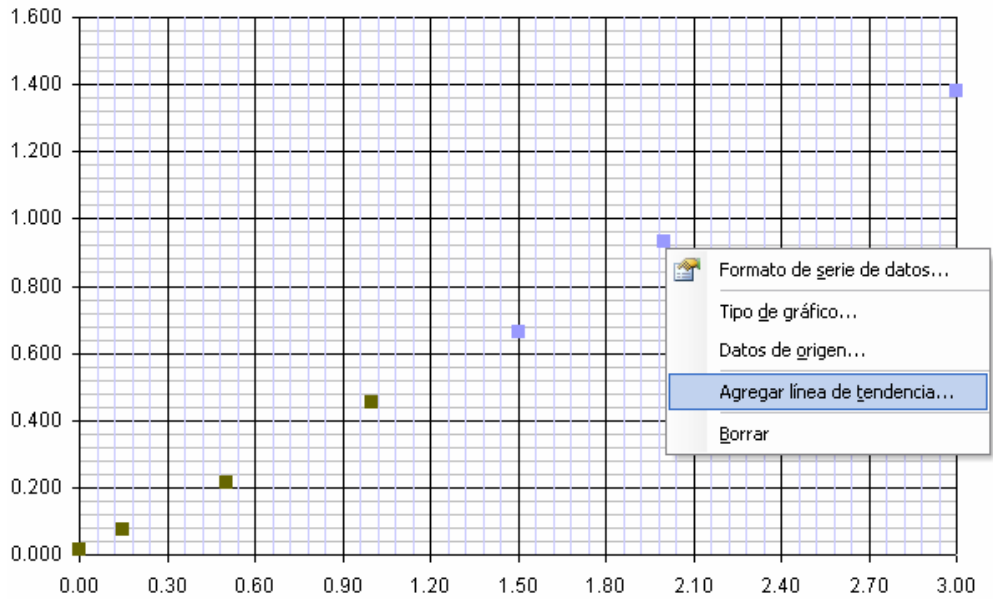
3.7.1 Muestra de cálculo

3.7.1.1 Regresión lineal utilizando método de mínimos cuadrados

Para realizar la regresión lineal utilizando el método de mínimos cuadrados se utilizó una hoja de cálculo de Microsoft Excel para ello se siguieron los siguientes pasos:

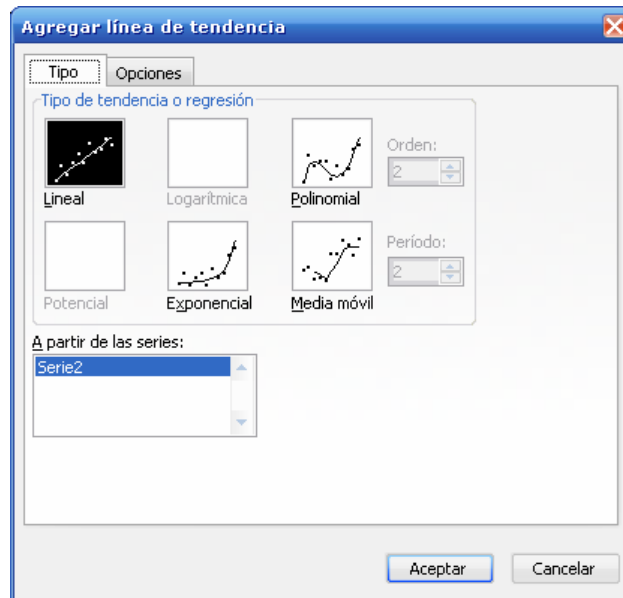
1. Luego de representar los datos obtenidos en Excel, se debe seleccionar los puntos, pulsando el botón derecho del ratón en “Agregar línea de tendencia”, como se muestra en la figura 1.

Figura 1. Agregar línea de tendencia



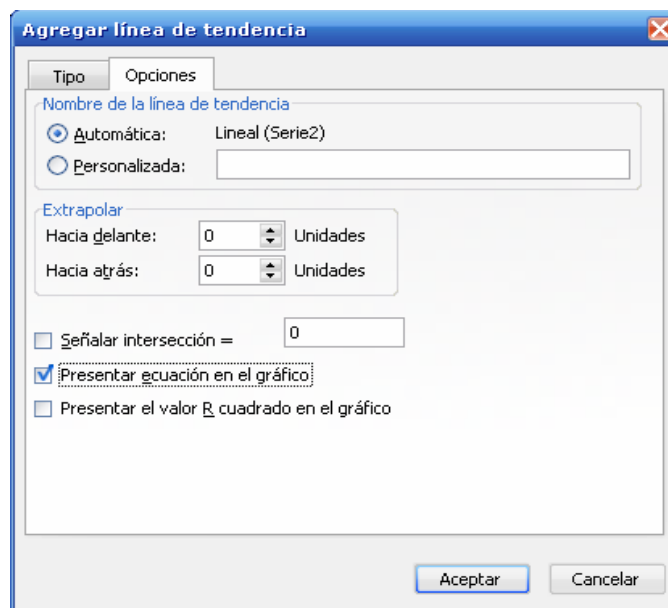
2. Seleccionar tipo de tendencia o regresión, como se muestra en la figura 2.

Figura 2. Tipo de tendencia o regresión



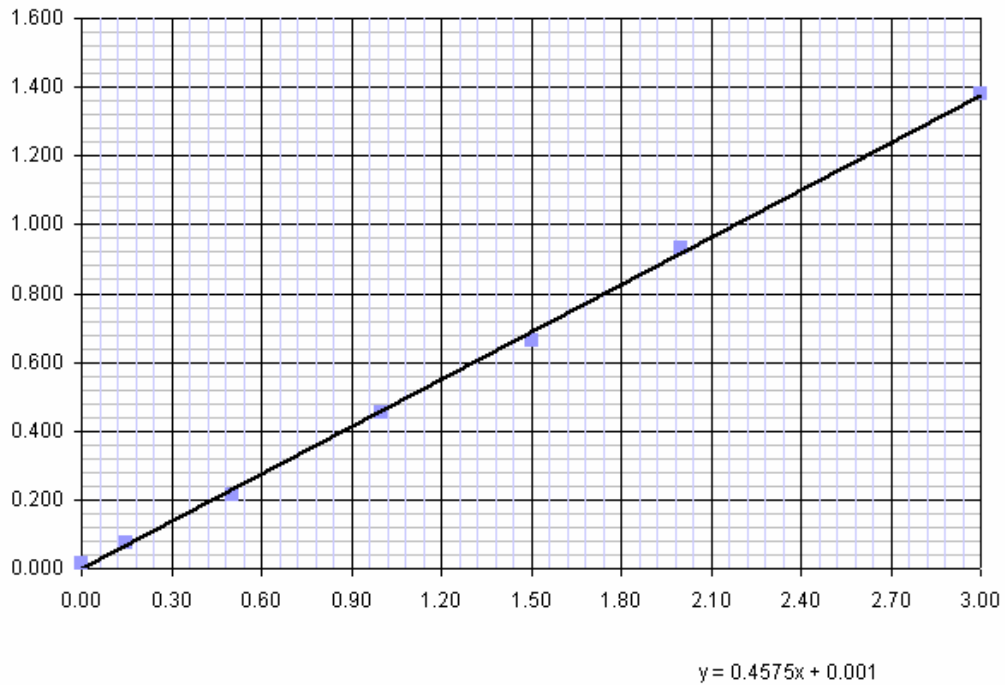
3. Pulsar la pestaña "Opciones", seleccionar "Presentar ecuación en el gráfico" y luego pulsar aceptar, como se muestra en la figura 3.

Figura 3. Opciones de la línea de tendencia



4. Como resultado se obtiene, una regresión con tendencia lineal y su respectivo modelo matemático que la describe, como se muestra en la figura 4.

Figura 4. Regresión lineal con su respectivo modelo matemático

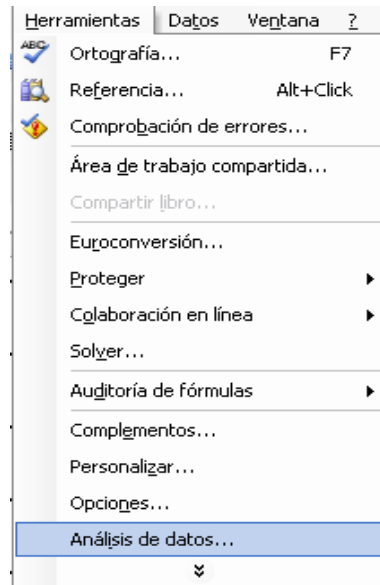


De la misma manera se realizó la regresión lineal a cada una de las gráficas presentadas en resultados.

3.7.1.2 Análisis de regresión lineal

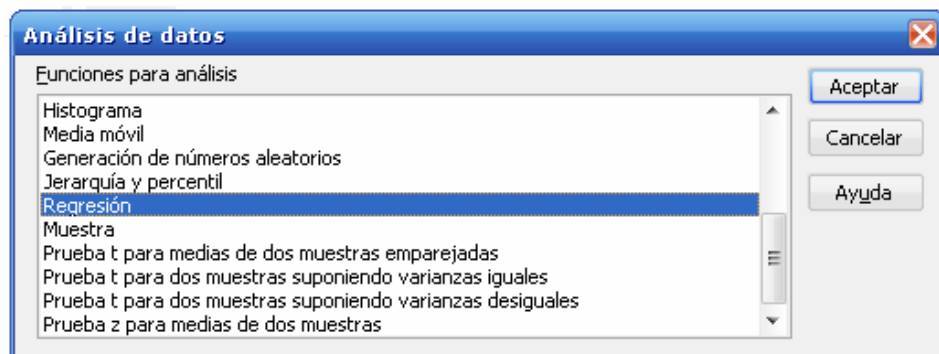
1. En el menú herramientas seleccionar “Análisis de datos”, como se muestra en la figura 5.

Figura 5. Análisis de datos



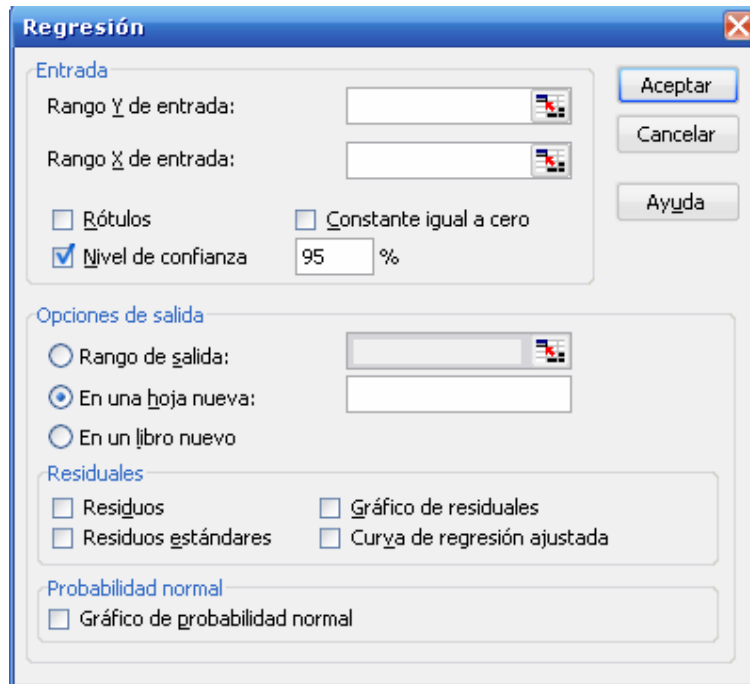
2. En la ventana de “Análisis de datos” seleccionar la opción “Regresión”, como se muestra en la figura 6.

Figura 6. Ventana análisis de datos



3. En la ventana de “Regresión” colocar en rango y de entrada todos los valores del eje y y colocar en rango x de entrada todos los valores del eje x, utilizando un nivel de confianza de 95%, como se muestra en la figura 7.

Figura 7. Ventana regresión



4. Como resultado se obtendrá el coeficiente de correlación (r), el coeficiente de determinación (r^2), el error típico de estima, como se muestra en la figura 8.

Figura 8. Estadística de la regresión

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0.999511534
Coeficiente de determinación R²	0.999023306
R² ajustado	0.998827967
Error típico	0.016965045
Observaciones	7

5. En la figura 9 la intercepción se refiere al intercepto “a” y la variable X1 se refiere a la pendiente “b”. En dicha figura se

muestran los coeficientes, error típico, los límites de confianza superior e inferior tanto del intercepto como de la pendiente.

Figura 9. Estadística del intercepto y la pendiente

	<i>Coeficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>
Intercepción	0.001043296	0.00982779	0.10615771	0.919584815	-0.02422	0.02631
Variable X 1	0.457467926	0.00639686	71.5144157	1.01257E-08	0.441024	0.47391

De la misma manera se realizó el análisis de regresión lineal para las gráficas presentadas en resultados.

3.7.1.3 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación

Hipótesis nula: no existe correlación entre la variable x e y, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna: la correlación no debe ser significativamente diferente a uno, con un nivel de confianza del 95%.

Ejemplo

Para el método de determinación de hierro el análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración es:

Hipótesis nula: en la curva de calibración del método para la determinación del hierro no existe correlación entre la concentración y la absorbancia, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna: en la curva de calibración del método para la determinación de hierro la correlación no debe ser significativamente diferente a uno, con un nivel de confianza del 95%.

Nivel de significancia: $\alpha = 0.05$

Grados de libertad:

1. Cálculo de grados de libertad.

$$v = n - 2 \quad \text{[Ecuación No.1]}$$

Donde:

v: Grados de libertad.

n: Número de muestras analizadas.

Sustituyendo la Ecuación No.1 se tiene:

$$v = 7 - 2 = 5$$

Estadístico crítico (t_c): Con 5 grados de libertad y con un nivel de significancia del 0.05, $t_c \leq -2.571$, $t_c \geq 2.571$

Estadístico de prueba (t_p):

2. Cálculo del estadístico de prueba.

$$t_p = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{[Ecuación No.2]}$$

Donde:

t_p : t de prueba.

r: Coeficiente de correlación.

r^2 : Coeficiente de determinación.

n: Número de muestras analizadas.

Sustituyendo la Ecuación No.2 se tiene:

$$t_p = \frac{(0.99951)\sqrt{7-2}}{\sqrt{1-(0.99902)}} = 71.514$$

Resultado

Como $t_p > t_c$, rechazar hipótesis nula.

De la misma manera se realizó el análisis estadístico para el coeficiente de correlación de las gráficas presentadas en datos calculados.

3.7.1.4 Análisis estadístico del intercepto “ α_1 ”

Hipótesis nula: el intercepto es igual a cero, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna: el intercepto tiene un valor diferente de cero, con un nivel de confianza del 95%.

Ejemplo

Para el método de determinación de hierro el análisis estadístico para el intercepto “ α_1 ” de la curva de calibración es:

Hipótesis nula: en el modelo matemático de la curva de calibración del método para la determinación del hierro el intercepto “ α_1 ” es igual a cero, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna: en el modelo matemático de la curva de calibración del método para la determinación de hierro el intercepto “ α_1 ” tiene un valor diferente a cero, con un nivel de confianza del 95%.

Nivel de significancia: $\alpha = 0.05$

Grados de libertad:

Sustituyendo la Ecuación No.1 se tiene:

$$v = 7 - 2 = 5$$

Estadístico crítico (t_c): Con 5 grados de libertad y con un nivel de significancia del 0.05, $t_c \leq -2.571$, $t_c \geq 2.571$.

Estadístico de prueba (t_{pa}):

4. Cálculo de la sumatoria de cada concentración al cuadrado.

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 \quad \text{[Ecuación No.3]}$$

Donde:

$\sum x_i^2$: Sumatoria de cada concentración al cuadrado.

Sustituyendo la Ecuación No.3 se tiene:

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = (0.00)^2 + (0.15)^2 + (0.50)^2 + (1.00)^2 + (1.50)^2 + (2.00)^2 + (3.00)^2 = 16.522$$

5. Cálculo de la sumatoria de la diferencia al cuadrado de cada concentración y la media.

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{[Ecuación No.4]}$$

Donde:

S_{xx} : Sumatoria de la diferencia al cuadrado de cada concentración y la media.

x_i : Cada una de las concentraciones medidas.

\bar{x} : Media de las concentraciones medidas.

Sustituyendo la Ecuación No.4 se tiene:

$$S_{xx} = (0.00 - 1.16)^2 + (0.15 - 1.16)^2 + (0.50 - 1.16)^2 + (1.00 - 1.16)^2 + (1.50 - 1.16)^2 + (2.00 - 1.16)^2 + (3.00 - 1.16)^2 = 7.034$$

6. Cálculo de la sumatoria de la diferencia al cuadrado de cada absorbancia y la media.

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad \text{[Ecuación No.5]}$$

Donde:

S_{yy} : Sumatoria de la diferencia al cuadrado de cada absorbancia y la media.

y_i : Cada una de las absorbancias medidas.

\bar{y} : Media de las absorbancias medidas.

Sustituyendo la Ecuación No.5 se tiene:

$$S_{yy} = (0.017 - 0.53)^2 + (0.076 - 0.53)^2 + (0.215 - 0.53)^2 + (0.455 - 0.53)^2 + (0.662 - 0.53)^2 + (0.932 - 0.53)^2 + (1.379 - 0.53)^2 = 1.473$$

7. Cálculo de la sumatoria de la diferencia de cada concentración y la media multiplicado por la diferencia de cada absorbancia y la media.

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad \text{[Ecuación No.6]}$$

Donde:

S_{xy} : Sumatoria de la diferencia de cada concentración y la media multiplicado por la diferencia de cada absorbancia y la media.

x_i : Cada una de las concentraciones medidas.

\bar{x} : Media de las concentraciones medidas.

y_i : Cada una de las absorbancias medidas.

\bar{y} : Media de las absorbancias medidas.

Sustituyendo la Ecuación No.6 se tiene:

$$S_{yy} = (0.017 - 0.53)^2 + (0.076 - 0.53)^2 + (0.215 - 0.53)^2 + (0.455 - 0.53)^2 + (0.662 - 0.53)^2 + (0.932 - 0.53)^2 + (1.379 - 0.53)^2 = 1.473$$

8. Cálculo de la sumatoria de la diferencia de cada concentración y la media multiplicado por la diferencia de cada absorbancia y la media.

$$s_1 = \sqrt{\frac{S_{yy} - bS_{xy}}{n - 2}} \quad \text{[Ecuación No.7]}$$

Donde:

s_1 : Error típico de estima.

S_{yy} : Sumatoria de la diferencia al cuadrado de cada absorbancia y la media.

b: Pendiente "b" de la regresión.

S_{xy} : Sumatoria de la diferencia de cada concentración y la media multiplicado

n: Número de muestras analizadas.

Sustituyendo la Ecuación No.7 se tiene:

$$s_1 = \sqrt{\frac{1.47340 - (0.45747)(3.21763)}{7 - 2}} = 0.01696$$

9. Cálculo del estadístico de prueba para el intercepto " α_1 ".

$$t_{pa} = \frac{a - \alpha_0}{s_1 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{nS_{xx}}}} \quad \text{[Ecuación No.8]}$$

Donde:

t_{pa} : t de prueba para intercepto "a".

a: Estimación del intercepto.

α_1 : Parámetro del intercepto.

s_1 : Error típico de estima.

$\sum x_i^2$: Sumatoria de cada concentración al cuadrado.

S_{xx} : Sumatoria de la diferencia al cuadrado de cada concentración y la media.

n: Número de muestras analizadas.

Sustituyendo la Ecuación No.8 se tiene:

$$t_a = \frac{0.00104 - 0}{(0.01696) \sqrt{\frac{16.5225}{(7)(7.034)}}} = 0.106$$

Resultado

Como $t_{pa} < t_c$, aceptar hipótesis nula.

De la misma manera se realizó el análisis estadístico para el intercepto “ α_1 ” de las gráficas presentadas en datos calculados.

3.7.1.5 Análisis estadístico de la pendiente “ β ”

Hipótesis nula: la pendiente es igual a cero, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna: la pendiente es significativamente diferente a cero, con un nivel de confianza del 95%.

Ejemplo

Para el método de determinación de hierro el análisis estadístico para el intercepto “a” de la curva de calibración es:

Hipótesis nula: en el modelo matemático de la curva de calibración del método para la determinación del hierro la pendiente “ β ” es igual a cero, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna: en el modelo matemático de la curva de calibración del método para la determinación de hierro la pendiente “ β ” es significativamente diferente de cero, con un nivel de confianza del 95%.

Nivel de significancia: $\alpha = 0.05$

Grados de libertad:

Sustituyendo la Ecuación No.1 se tiene:

$$v = 7 - 2 = 5$$

Estadístico crítico (t_c): Con 5 grados de libertad y con un nivel de significancia del 0.05, $t_c \leq -2.571$, $t_c \geq 2.571$.

Estadístico de prueba (t_{pb}):

10. Cálculo del estadístico de prueba para la pendiente “ β ”.

$$t_{pb} = \frac{b - \beta}{s_1 / \sqrt{S_{xx}}} \quad \text{[Ecuación No.9]}$$

Donde:

t_{pb} : t de prueba para la pendiente “b”.

b: Estimación de la pendiente.

β : Parámetro del intercepto.

s_1 : Error típico de estima.

S_{xx} : Sumatoria de la diferencia al cuadrado de cada concentración y la media.

Sustituyendo la Ecuación No.9 se tiene:

$$t_{pb} = \frac{0.45747 - 0}{0.01696 / \sqrt{7.034}} = 71.514$$

Resultado

Como $t_{pb} > t_c$, rechazar hipótesis nula.

De la misma manera se realizó el análisis estadístico para la pendiente “ β ” de las gráficas presentadas en datos calculados.

3.7.1.6 Cálculo de precisión del método

11. Cálculo de la media aritmética.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{[Ecuación No.10]}$$

Donde:

\bar{x} : Media aritmética.

x_i : Cada uno de los datos analizados.

n : Número de muestras analizadas.

Sustituyendo la Ecuación No.10 se tiene:

$$\bar{x} = \frac{0.05 + 0.06 + 0.01}{3} = 0.04$$

De la misma manera se realizó el cálculo para la media aritmética presentado en las tablas de datos calculados.

12. Cálculo de la desviación estándar.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{[Ecuación No.11]}$$

Donde:

s: Desviación estándar de los datos analizados.

\bar{x} : Media aritmética.

x_i : Cada uno de los datos analizados.

n: Número de muestras analizadas.

Sustituyendo la Ecuación No.11 se tiene:

$$s = \sqrt{\frac{(0.05 - 0.04)^2 + (0.06 - 0.04)^2 + (0.01 - 0.04)^2}{3-1}} = 0.02646$$

De la misma manera se realizó el cálculo la desviación estándar de los datos presentados en las tablas de datos calculados.

13. Cálculo del coeficiente de variación de Pearson.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad \text{[Ecuación No.12]}$$

Donde:

CV: Coeficiente de variación de pearson.

s: Desviación estándar de los datos analizados.

\bar{x} : Media aritmética de los datos analizados.

Sustituyendo la Ecuación No.12 se tiene:

$$V = \frac{0.02646}{0.04} * 100 = 66.14$$

De la misma manera se realizó el cálculo el coeficiente de variación de Pearson de los datos presentados en las tablas de datos calculados.

3.7.1.7 Cálculo de la exactitud del método

14. Cálculo del error absoluto de los datos.

$$\varepsilon = x_i - x_t \quad \text{[Ecuación No.13]}$$

Donde:

ε : Error absoluto.

x_i : Cada una de las concentraciones medidas.

x_t : Cada una de las concentraciones teóricas.

Sustituyendo la Ecuación No.13 se tiene:

$$\varepsilon = 0.17 - 0.15 = 0.02$$

De la misma manera se realizó el cálculo el error absoluto de los datos presentados en las tablas de datos calculados.

15. Cálculo del error relativo porcentual de los datos.

$$\%E = \frac{x_i - x_t}{x_t} * 100 \quad \text{[Ecuación No.14]}$$

Donde:

%E: Error porcentual de los datos.

x_i : Cada una de las concentraciones medidas.

x_t : Cada una de las concentraciones teóricas.

Sustituyendo la Ecuación No.14 se tiene:

$$\%E = \frac{|0.167 - 0.15|}{0.15} * 100 = 11.11$$

De la misma manera se realizó el cálculo del error relativo porcentual de los datos presentados en las tablas de datos calculados.

3.7.1.8 Recuperación obtenida por el espectrofotómetro utilizado

Para obtener la recuperación del reactivo por medio del espectrofotómetro se siguieron los siguientes pasos:

1. Seleccionar adiciones estándar en el menú del instrumento en este caso el espectrofotómetro DR/2400.
2. Coloque los valores de la concentración del estándar, volumen de la muestra a utilizar y los volúmenes del estándar que se van a adicionar cada muestra.
3. Preparar la primera muestra agregando 0.1 ml del estándar utilizado dependiendo el método específico analizado, luego aforar la celda hasta 10 ml.

4. Realizar el método como normalmente se hace. Después de que termine el tiempo adecuado de reacción, leer el resultado.
5. Preparar la segunda y tercera muestra agregando 0.1 ml y 0.2 ml respectivamente y luego aforar las celdas hasta 10 ml.
6. Repetir el paso 4 para cada muestra preparada. Y verificar que la recuperación sea de 90% a 110%.

3.7.1.9 Cálculos de sensibilidad del método

16. Cálculo del límite de detección Instrumental.

$$LDI = 1.645 * s \quad \text{[Ecuación No.15]}$$

Donde:

LDI: Límite de detección instrumental.

s: Desviación estándar de los análisis del blanco.

Sustituyendo la Ecuación No.15 se tiene:

$$LDI = 1.645 * (0.02906) = 0.0478$$

De la misma manera se realizó el cálculo para el límite de detección instrumental presentado en las tablas de datos calculados.

17. Cálculo del límite de detección del método.

$$LDM = \bar{x} + 2.821 * s \quad \text{[Ecuación No.16]}$$

Donde:

LDM: Límite de detección del método.

\bar{x} : Media de las concentraciones analizadas del blanco.

s: Desviación estándar del análisis de 10 replicas del blanco.

Sustituyendo la Ecuación No.16 se tiene:

$$LDM = 0.07100 + 2.821 * (0.02906) = 0.1530$$

De la misma manera se realizó el cálculo para el límite de detección del método presentado en las tablas de datos calculados.

18. Cálculo del límite de cuantificación del método.

$$LCM = \bar{x} + 10s \quad \text{[Ecuación No.17]}$$

Donde:

LCM: Límite de cuantificación del método.

\bar{x} : Media de las concentraciones analizadas del blanco.

s: Desviación estándar del análisis de 10 replicas del blanco.

Sustituyendo la Ecuación No.17 se tiene:

$$LCM = 0.07100 + 10 * (0.02906) = 0.3616$$

De la misma manera se realizó el cálculo para el límite de cuantificación del método presentado en las tablas de datos calculados.

3.7.1.10 Análisis de varianza

Hipótesis nula: no existe diferencia estadística significativa entre las medias de las concentraciones obtenidas por cada uno de los analistas, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna: existe diferencia significativa en al menos dos de las medias de las concentraciones obtenidas por cada uno de los analistas, con un nivel de confianza del 95%.

Ejemplo

En el caso del método para la determinación del hierro, el análisis de varianza es:

Hipótesis nula: no existe diferencia estadística significativa entre las medias de las concentraciones obtenidas utilizando el método para la determinación de hierro por cada uno de los analistas, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna: existe diferencia significativa en al menos dos de las medias de las concentraciones obtenidas utilizando el método para la determinación de hierro por cada uno de los analistas, con un nivel de confianza del 95%.

Nivel de significancia: $\alpha = 0.05$

Grados de libertad

19. Cálculo de los grados de libertad del numerador.

$$\text{Numerador} = k - 1 \text{ [Ecuación No.18]}$$

Donde:

k: Número de tratamientos.

Sustituyendo Ecuación No.18 se tiene:

$$\text{Numerador} = 3 - 1 = 2$$

De la misma manera se realizó el cálculo para los grados de libertad del numerador presentado en las tablas de datos calculados.

20. Cálculo de los grados de libertad del denominador.

$$\text{Denominador} = N - k \quad \text{[Ecuación No.19]}$$

Donde:

N: Sumatoria de muestras analizadas en todos los tratamientos.

k: Número de tratamientos.

Sustituyendo Ecuación No.19 se tiene:

$$\text{Denominador} = 21 - 3 = 18$$

De la misma manera se realizó el cálculo para los grados de libertad del denominador presentado en las tablas de datos calculados.

Estadístico crítico (F_c): con 2 grados de libertad en el numerador y 18 en el denominador, con una significancia de 0.05, $F_c = 3.55$.

Estadístico de prueba (F_p):

21. Cálculo de la suma total de cuadrados.

$$SST = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n y_{ij}^2 - \frac{T^2}{nk} \quad \text{[Ecuación No.20]}$$

Donde:

SST: Suma total de cuadrados.

y_{ij} : Cada uno de los datos analizados.

T: Suma de los datos de cada tratamiento.

n: Número de muestras analizadas en cada tratamiento.

k: Número de tratamientos.

Sustituyendo la Ecuación No.20 se tiene:

$$SST = \left[\begin{array}{l} (0.05)^2 + (0.19)^2 + (0.45)^2 + (0.91)^2 + (1.41)^2 + (1.94)^2 + (2.84)^2 + (0.06)^2 \\ (0.14)^2 + (0.46)^2 + (0.95)^2 + (1.47)^2 + (2.01)^2 + (2.82)^2 + (0.05)^2 + (0.25)^2 \\ (0.60)^2 + (1.14)^2 + (1.50)^2 + (2.03)^2 + (3.07)^2 \end{array} \right] -$$

$$\left[\frac{(7.77 + 7.90 + 8.64)^2}{(7)(3)} \right] = 19.3968$$

De la misma manera se realizó el cálculo de la suma total de cuadrados presentado en las tablas de datos calculados.

22. Cálculo de la suma de cuadrados en tratamiento.

$$SSA = \frac{\sum_{i=1}^k T_i^2}{n} - \frac{T^2}{nk} \quad \text{[Ecuación No.21]}$$

Donde:

SSA: Suma de cuadrados en tratamiento.

T_i : Sumatoria de los datos de un tratamiento.

T: Suma total de los tratamientos.

n: Número de muestras analizadas en cada tratamiento.

k: Número de tratamientos.

Sustituyendo la Ecuación No.21 se tiene:

$$SSA = \frac{[(7.77)^2 + (7.90)^2 + (8.64)^2]}{7} - \left[\frac{(7.77 + 7.90 + 8.64)^2}{(7)(3)} \right] = 0.0624$$

De la misma manera se realizó el cálculo de la suma de cuadrados en tratamiento presentado en las tablas de datos calculados.

23. Cálculo de suma de cuadrados del error.

$$SSE = SST - SSA \quad \text{[Ecuación No.22]}$$

Donde:

SSE: Suma de cuadrados del error.

SST: Suma total de cuadrados.

SSA: Suma de cuadrados en tratamiento.

Sustituyendo la Ecuación No.22 se tiene:

$$SSE = 19.3968 - 0.0624 = 19.3344$$

De la misma manera se realizó el cálculo de la suma de cuadrados del error presentado en las tablas de datos calculados.

24. Cálculo del cuadrado medio del tratamiento.

$$s_t^2 = \frac{SSA}{k-1} \quad \text{[Ecuación No.23]}$$

Donde:

s_t^2 : Cuadrado medio del tratamiento.

SSA: Suma de cuadrados en tratamiento.

k: Número de tratamientos.

Sustituyendo la Ecuación No.23 se tiene:

$$s_t^2 = \frac{0.0624}{3-1} = 0.0312$$

De la misma manera se realizó el cálculo el cuadrado medio del tratamiento presentado en las tablas de datos calculados.

25. Cálculo del cuadrado medio del error.

$$s_e^2 = \frac{SSE}{k(n-1)} \quad \text{[Ecuación No.24]}$$

Donde:

s_e^2 : Cuadrado medio del error.

SSE: Suma de cuadrados del error.

k: Número de tratamientos.

n: Número de muestras analizadas en cada tratamiento.

Sustituyendo la Ecuación No.24 se tiene:

$$s_e^2 = \frac{19.3344}{3(7-1)} = 1.0741$$

De la misma manera se realizó el cálculo el cuadrado medio del error presentado en las tablas de datos calculados.

26. Cálculo del estadístico de prueba.

$$F_p = \frac{s_t^2}{s_e^2} \quad \text{[Ecuación No.25]}$$

Donde:

F_p : Estadístico de prueba.

s_t^2 : Cuadrado medio del tratamiento.

s_e^2 : Cuadrado medio del error.

Sustituyendo la Ecuación No.25 se tiene:

$$F_p = \frac{0.0312}{1.0741} = 0.0291$$

De la misma manera se realizó el cálculo el estadístico de prueba presentado en las tablas de datos calculados.

Resultado

Como $F_p < F_c$, aceptar hipótesis nula.

De la misma manera se realizó el cálculo del análisis de varianza presentado en las tablas de datos calculados.

3.7.1.11 Robustez

3.7.1.11.1 Prueba de Bartlett

Hipótesis nula: las varianzas de los dos tratamientos son iguales, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna: no son iguales las varianzas de los dos tratamientos, con un nivel de confianza del 95%.

Ejemplo

En el caso del método para la determinación del hierro, la prueba de Bartlett es:

Hipótesis nula: las varianzas tanto de las muestras analizadas que tiene un pH dentro del rango establecido por el método así como las que tiene un pH fuera del rango son iguales, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna: no son iguales las varianzas de las muestras analizadas que tiene un pH dentro del rango establecido por el método así como las que tiene un pH fuera del rango, con un nivel de confianza del 95%.

Nivel de significancia: $\alpha = 0.05$

Estadístico crítico (b_c): con 7 muestras analizadas y con una significancia de 0.05, $b_c = 0.7075$.

Estadístico de prueba (b_p):

27. Cálculo de la estimación combinada de varianzas muestrales.

$$s_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) s_i^2}{N - k} \quad \text{[Ecuación No.26]}$$

Donde:

s_p : Estimación combinada de varianzas muestrales.

s_i^2 : Varianza de cada tratamiento.

n: Número de muestras analizadas en cada tratamiento.

N: Sumatoria de muestras analizadas en todos los tratamientos.

k: Número de tratamientos.

Sustituyendo la Ecuación No.26 se tiene:

$$s_p^2 = \frac{(7-1)(1.146) + (7-1)(1.116)}{14-2} = 1.131$$

De la misma manera se realizó el cálculo para la estimación combinada de las varianzas muestrales presentado en las tablas de datos calculados.

28. Cálculo del estadístico de prueba (b_p).

$$b_p = \frac{[(s_1^2)^{n_1-1} (s_2^2)^{n_2-1} \dots (s_k^2)^{n_k-1}]^{1/(N-k)}}{s_p^2} \quad \text{[Ecuación No.27]}$$

Donde:

b_p : Estadístico de prueba de Bartlett.

s_p : Estimación combinada de varianzas muestrales.

s^2 : Varianza de cada tratamiento.

n: Número de muestras analizadas en cada tratamiento.

N: Sumatoria de muestras analizadas en todos los tratamientos.

k: Número de tratamientos.

Sustituyendo la Ecuación No.27 se tiene:

$$b_p = \frac{[(1.146)^6 (1.116)^6]^{1/12}}{1.131} = 0.9999$$

De la misma manera se realizó el cálculo para el estadístico de prueba presentado en las tablas de datos calculados.

Resultado

$b_p > b_c$, aceptar hipótesis nula

De la misma manera se realizó el cálculo de la prueba de Bartlett presentado en las tablas de datos calculados.

3.7.1.11.2 Análisis estadístico para la robustez.

Hipótesis nula: la lectura de la concentración del reactivo es independiente del parámetro a evaluar, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna: la lectura de la concentración del reactivo es dependiente del parámetro a evaluar, con un nivel de confianza del 95%.

Ejemplo

Para el método de determinación de hierro el análisis estadístico para la robustez es:

Hipótesis nula: la lectura de la concentración del hierro obtenida por el espectrofotómetro es independiente del pH que tengan las muestras analizadas, con un nivel de confianza del 95%.

Hipótesis alterna: la lectura de la concentración del hierro obtenida por el espectrofotómetro es dependiente del pH que tengan las muestras analizadas, con un nivel de confianza del 95%.

Nivel de significancia: $\alpha = 0.05$

Grados de libertad:

29. Cálculo de grados de libertad.

$$v = n_1 + n_2 - 2 \quad \text{[Ecuación No.28]}$$

Donde:

v: Grados de libertad.

n_1 : Número de muestras analizadas en el tratamiento 1.

n_2 : Número de muestras analizadas en el tratamiento 2.

Sustituyendo la Ecuación No.28 se tiene:

$$v = 7 + 7 - 2 = 12$$

De la misma manera se realizó el cálculo de grados de libertad para el análisis estadístico de la robustez presentado en las tablas de datos calculados.

Estadístico crítico (t_c): con 5 grados de libertad y con un nivel de significancia del 0.05, $t_c \leq -2.179$, $t_c \geq 2.179$

Estadístico de prueba (t_p):

30. Cálculo del estadístico de prueba.

$$t_p = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s_p \sqrt{(1/n_1) + (1/n_2)}} \quad \text{[Ecuación No.29]}$$

Donde:

t_p : t de prueba.

s_p : Estimación combinada de varianzas muestrales.

\bar{x}_1 : Media aritmética de los datos del tratamiento 1.

\bar{x}_2 : Media aritmética de los datos del tratamiento 2.

n_1 : Número de muestras analizadas en el tratamiento 1.

n_2 : Número de muestras analizadas en el tratamiento 2.

Sustituyendo la Ecuación No.29 se tiene:

$$t_p = \frac{(1.248 - 1.214)}{(1.0635)\sqrt{(1/7) + (1/7)}} = 0.0586$$

Resultado

Como $t_p < t_c$, aceptar hipótesis nula.

De la misma manera se realizó el análisis estadístico para la robustez de los métodos presentado en datos calculados.

3.7.2 Datos calculados

3.7.2.1 Análisis de Varianza

3.7.2.1.1 Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas

Tabla XXIII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

Ho	$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5$
Ha	No todas las varianzas son iguales

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XXIV. Nivel de significancia y número de muestras analizadas

α	0.05
n	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XXV. Prueba de Bartlett

s_{11}^2	s_2^2	s_3^2	s_4^2	s_5^2	S_p^2
0.0166	0.0026	0.0035	0.0080	0.0399	0.0140

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.1.2 Anova

Tabla XXVI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F

Ho	$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5$
Ha	Al menos dos de las medias no son iguales

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XXVII. Número de tratamientos y tamaño de muestra

k	5
n	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XXVIII. Nivel de significancia y grados de libertad

α	0.05
Numerador	4
Denominador	20

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XXIX. Análisis de varianza para la concentración de hierro en las diferentes unidades de trabajo

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Calculada F
Analistas	0.2786	4	0.06964	4.931
Error	0.2825	20	0.01412	
Total	0.56107	24		

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XXX. Conclusión de análisis de varianza

F_{prueba}	>	F_c
4.931	>	2.87
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.2 Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas

Tabla XXXI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

Ho	$\sigma_1 = \sigma_2$
Ha	$\sigma_1 \neq \sigma_2$

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XXXII. Nivel de significancia y número de muestras analizadas

α	0.05
n	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XXXIII. Prueba de Bartlett

s_{11}^2	s_2^2	S_p^2
8.668	0.973	4.820

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.3 Distribución de t de Student para la concentración de sílice en las diferentes unidades de trabajo.

Tabla XXXIV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\mu_1 - \mu_2 = 0$
Ha	$\mu_1 - \mu_2 \neq 0$

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XXXV. Distribución t de Student

Grados de libertad	α	Sp
8	0.05	2.1955

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XXXVI. Conclusión de distribución t para la robustez

t_{prueba}	>	t_c
76.977	>	2.306
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4 Validación del método para la determinación de hierro

3.7.2.4.1 Curva de calibración

Tabla XXXVII. Concentración teórica y medición de absorbancia promedio

No. de muestra	Concentración teórica (mg/l)	Absorbancia promedio
Blanco	0.00	0.017
1	0.15	0.076
2	0.50	0.215
3	1.00	0.455
4	1.50	0.662
5	2.00	0.932
6	3.00	1.379

Fuente: Datos originales y muestra de cálculo

3.7.2.4.1.1 Análisis de regresión de la curva de calibración

Tabla XXXVIII. Análisis de regresión de la figura 10

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación (r)	0.99951
Coeficiente de determinación (r^2)	0.99902
Error típico de estima	0.01696
Error típico de pendiente (b)	0.00982
Error típico de intercepto (a)	0.00639
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.1.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración

Tabla XXXIX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No existe correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	“r” no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XL. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XLI. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
71.514	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.1.3 Intervalo de confianza del intercepto “ α_1 ” de la curva de calibración

Tabla XLII. Intervalo de confianza del intercepto

-0.02422	α_1	0.02631
----------	------------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.1.4 Análisis estadístico del intercepto “ α_1 ” de la curva de calibración

Tabla XLIII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XLIV. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XLV. Conclusión de análisis estadístico del intercepto “ α_1 ”

t_{prueba}	<	t_c
0.106	<	2.571
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.1.5 Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de la curva de calibración

Tabla XLVI. Intervalo de confianza de la pendiente

0.44102	β	0.47391
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.1.6 Análisis estadístico de la pendiente “ β ” de la curva de calibración

Tabla XLVII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XLVIII. “Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XLIX. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

t_{prueba}	>	t_c
71.514	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.2 Linealidad del método

Tabla L. Concentración teórica y concentración promedio medida

Concentración teórica (mg/l)	Concentración promedio medida (mg/l)
0.00	0.04
0.15	0.17
0.50	0.48
1.00	1.01
1.50	1.47
2.00	2.07
3.00	3.07

Fuente: Datos originales y muestra de cálculo

3.7.2.4.2.1 Análisis de regresión de figura 11.

Tabla LI. Análisis de regresión de la figura 11

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación (r)	0.99949
Coeficiente de determinación (r^2)	0.99899
Error típico de estima	0.03834
Error típico de pendiente (b)	0.02221
Error típico de intercepto (a)	0.01445
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 11

Tabla LII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	“r” no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LIII. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LIV. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
70.455	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.2.3 Intervalo de confianza del intercepto “ α_1 ” de la figura 11

Tabla LV. Intervalo de confianza del intercepto

-0.05539	α_1	0.05879
----------	------------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.2.4 Análisis estadístico del intercepto “ α_1 ” de la figura 11

Tabla LVI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LVII. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
v	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LVIII. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α_1)

t_{prueba}	<	t_c
0.0767	<	2.571
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.2.5 Intervalo de confianza de la pendiente " β " de la figura 11

Tabla LIX. Intervalo de confianza de la pendiente

0.98141	β	1.05574
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.2.6 Análisis estadístico de la pendiente " β " de la figura 11

Tabla LX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXI. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
v	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXII. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

t_{prueba}	>	t_c
70.455	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.3 Precisión

Tabla LXIII. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la concentración de las de muestras de hierro analizadas

Concentración teórica (mg/l)	Promedio concentración medida (mg/l)	Desviación estándar de concentración	CV de la concentración
0.00	0.04	0.02646	66.14
0.15	0.17	0.02082	12.49
0.50	0.48	0.02517	5.28
1.00	1.01	0.03512	3.47
1.50	1.47	0.01528	1.04
2.00	2.07	0.01528	0.74
3.00	3.07	0.02646	0.86

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXIV. Promedio. Desviación estándar de la absorbancia de las de muestras de hierro analizadas

Concentración teórica (mg/l)	Promedio de la absorbancia medida (mg/l)	Desviación estándar de la absorbancia
0.00	0.017	0.01097
0.15	0.076	0.01026
0.50	0.215	0.01060
1.00	0.455	0.01557
1.50	0.662	0.00600
2.00	0.932	0.00603
3.00	1.379	0.01323

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.4 Exactitud

Tabla LXV. Error absoluto y error relativo porcentual de la concentración de las muestras de hierro analizadas

Concentración teórica (mg/l)	Promedio de concentración medida	Error absoluto	Error relativo porcentual (%)
0.00	0.04	0.04	----
0.15	0.17	0.02	11.11
0.50	0.48	0.02	4.67
1.00	1.01	0.01	1.33
1.50	1.47	0.03	1.78
2.00	2.07	0.07	3.67
3.00	3.07	0.07	2.33

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.5 Sensibilidad

Tabla LXVI. Límite de detección instrumental

Límite de detección instrumental (mg/L)	0.0478
---	--------

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXVII. Límite de detección del método

Límite de detección (mg/L)	0.1530
----------------------------	--------

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXVIII. Límite de cuantificación del método

Límite de cuantificación (mg/L)	0.3616
---------------------------------	--------

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.6 Análisis de Varianza

3.7.2.4.6.1 Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas

Tabla LXIX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

Ho	$\sigma_1=\sigma_2=\sigma_3$
Ha	$\sigma_1\neq\sigma_2\neq\sigma_3$

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXX. Nivel de significancia y número de muestras analizadas

α	0.05
n	7

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXXI. Prueba de Bartlett

s_{11}^2	s_{22}^2	s_{33}^2	S_p^2
1.023	1.060	1.140	1.074

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.6.2 Anova

Tabla LXXII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F

Ho	$\mu_1=\mu_2=\mu_3$
Ha	Al menos dos de las medias no son iguales

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXXIII. Número de tratamientos y tamaño de muestra

k	3
n	7

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXXIV. Nivel de significancia y grados de libertad

α	0.05
Numerador	2
Denominador	18

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXXV. Análisis de varianza para los datos del método para la determinación de hierro

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Calculada F
Analistas	0.0624	2	0.0312	0.0291
Error	19.3344	18	1.0741	
Total	19.3968	20		

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXXVI. Conclusión de análisis de varianza

F_{prueba}	<	F_c
0.0291	<	3.55
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.7 Robustez

3.7.2.4.7.1 Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas

Tabla LXXVII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

H_0	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$
H_a	$\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXXVIII. Nivel de significancia y número de muestras analizadas

α	0.05
n	7

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXXIX. Prueba de Bartlett

s_{11}^2	s_2^2	S_p^2
1.146	1.116	1.131

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXXX. Conclusión de prueba de Bartlett

b_{prueba}	>	b_c
0.9999	>	0.7075
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.4.7.2 Distribución de t de Student para la robustez del método evaluando el pH

Tabla LXXXI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

H_0	$\mu_1 - \mu_2 = 0$
H_a	$\mu_1 - \mu_2 \neq 0$

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXXXII. Distribución t de Student

Grados de libertad	α	Sp
12	0.05	1.0635

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXXXIII. Conclusión de distribución t para la robustez

t_{prueba}	<	t_c
0.0586	<	2.179
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5 Validación del método para la determinación del sílice

3.7.2.5.1 Curva de calibración

Tabla LXXXIV. Concentración teórica y medición de absorbancia promedio

No. de muestra	Concentración teórica (mg/l)	Absorbancia promedio
Blanco	0.00	0.034
1	2.00	0.084
2	10.00	0.155
3	20.00	0.255
4	30.00	0.331
5	40.00	0.379
6	50.00	0.432

Fuente: Datos originales y muestra de cálculo

3.7.2.5.1.1 Análisis de regresión de la curva de calibración

Tabla LXXXV. Análisis de regresión de la figura 12

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación (r)	0.99009
Coefficiente de determinación (r^2)	0.98029
Error típico de estima	0.02337
Error típico de pendiente (b)	0.00050
Error típico de intercepto (a)	0.01396
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.1.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración

Tabla LXXXVI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No existe correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	"r" no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXXXVII. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla LXXXVIII. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
15.769	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

**3.7.2.5.1.3 Intervalo de confianza del intercepto
“ α_1 ” de la curva de calibración**

Tabla LXXXIX. Intervalo de confianza del intercepto

0.02789	α_1	0.09966
---------	------------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

**3.7.2.5.1.4 Análisis estadístico del intercepto
“ α_1 ” de la curva de calibración**

Tabla XC. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XCI. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XCII. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α)

t_{prueba}	>	t_c
4.569	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.1.5 Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de la curva de calibración

Tabla XCIII. Intervalo de confianza de la pendiente

0.00657	β	0.00913
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.1.6 Análisis estadístico de la pendiente “ β ” de la curva de calibración

Tabla XCIV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XCV. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla XCVI. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

t_{prueba}	>	t_c
15.769	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.2 Linealidad del método

Tabla XCVII. Concentración teórica y concentración promedio medida

Concentración teórica (mg/l)	Concentración promedio medida (mg/l)
0.00	3.83
2.00	9.70
10.00	17.83
20.00	25.83
30.00	38.13
40.00	43.53
50.00	49.70

Fuente: Datos originales y muestra de cálculo

3.7.2.5.2.1 Análisis de regresión de figura 13

Tabla XCVIII. Análisis de regresión de la figura 13

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación (r)	0.99001
Coefficiente de determinación (r^2)	0.98013
Error típico de estima	2.69949
Error típico de pendiente (b)	0.05751
Error típico de intercepto (a)	1.61258
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.2.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 13

Tabla XCIX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	"r" no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla C. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
v	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CI. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
15.706	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

**3.7.2.5.2.3 Intervalo de confianza del intercepto
“ α_1 ” de la figura 13**

Tabla CII. Intervalo de confianza del intercepto

3.18042	α_1	11.47097
---------	------------	----------

Fuente: Muestra de cálculo

**3.7.2.5.2.4 Análisis estadístico del intercepto
“ α_1 ” de la figura 13**

Tabla CIII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CIV. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
v	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CV. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α_1)

t_{prueba}	>	t_c
4.543	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.2.5 Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de la figura 13

Tabla CVI. Intervalo de confianza de la pendiente

0.75537	β	1.05103
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.2.6 Análisis estadístico de la pendiente “ β ” de la figura 13

Tabla CVII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CVIII. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CIX. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

t_{prueba}	>	t_c
15.706	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.3 Precisión

Tabla CX. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la concentración de las de muestras de sílice analizadas

Concentración teórica (mg/l)	Promedio concentración medida (mg/l)	Desviación estándar de concentración	CV de la concentración
0.00	3.83	1.10151	28.74
2.00	9.70	2.16333	22.30
10.00	17.83	1.33167	7.47
20.00	25.83	1.00167	3.88
30.00	38.13	1.05040	2.75
40.00	43.53	1.56950	3.61
50.00	49.70	1.55242	3.12

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXI. Promedio, desviación estándar de la absorbancia de las de muestras de sílice analizadas

Concentración teórica (mg/l)	Promedio de la absorbancia medida (mg/l)	Desviación estándar de la absorbancia
0.00	0.034	0.00987
2.00	0.084	0.01900
10.00	0.155	0.01137
20.00	0.225	0.00850
30.00	0.331	0.00950
40.00	0.379	0.01361
50.00	0.432	0.01323

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.4 Exactitud

Tabla CXII. Error absoluto y el error relativo porcentual de la concentración de las de muestras de sílice analizadas

Concentración teórica (mg/l)	Promedio de concentración medida	Error absoluto	Error relativo porcentual (%)
0.00	3.83	3.83	----
2.00	9.70	7.70	385.00
10.00	17.83	7.83	78.33
20.00	25.83	5.83	29.17
30.00	38.13	8.13	27.11
40.00	43.53	3.53	8.83
50.00	49.70	0.30	0.60

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.5 Sensibilidad

Tabla CXIII. Límite de detección instrumental

Límite de detección instrumental (mg/L)	2.40
---	------

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXIV. Límite de detección del método

Límite de detección (mg/L)	8.63
----------------------------	------

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXV. Límite de cuantificación del método

Límite de cuantificación (mg/L)	19.12
---------------------------------	-------

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.6 Análisis de Varianza

3.7.2.5.6.1 Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas

Tabla CXVI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

Ho	$\sigma_1=\sigma_2=\sigma_3$
Ha	$\sigma_1\neq\sigma_2\neq\sigma_3$

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXVII. Nivel de significancia y número de muestras analizadas

α	0.05
n	7

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXVIII. Prueba de Bartlett

s_{11}^2	s_2^2	s_3^2	Sp^2
242.94	240.14	267.26	250.11

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.6.2 Anova

Tabla CXIX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F

Ho	$\mu_1=\mu_2=\mu_3$
Ha	Al menos dos de las medias no son iguales

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXX. Número de tratamientos y tamaño de muestra

k	3
n	7

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXXI. Nivel de significancia y grados de libertad

α	0.05
Numerador	2
Denominador	18

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXXII. Análisis de varianza para los datos del método para la determinación de sílice

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Calculada F
Analistas	94.9709	2	47.4854	0.1899
Error	4502.0060	18	250.1114	
Total	4596.9769	20		

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXXIII. Conclusión de análisis de varianza

F_{prueba}	<	F_c
0.1899	<	3.55
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.7 Robustez

3.7.2.5.7.1 Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas

Tabla CXXIV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

H_0	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$
H_a	$\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXXV. Nivel de significancia y número de muestras analizadas

α	0.05
n	7

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXXVI. Prueba de Bartlett

s_{11}^2	s_2^2	S_p^2
1.146	1.116	1.131

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXXVII. Conclusión de prueba de Bartlett

b_{prueba}	>	b_c
0.9997	>	0.7075
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.5.7.2 Distribución de t de Student para la robustez del método evaluando la temperatura.

Tabla CXXVIII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

H_0	$\mu_1 - \mu_2 = 0$
H_a	$\mu_1 - \mu_2 \neq 0$

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXXIX. Distribución t de Student

Grados de libertad	S_p	α
12	15.86	0.05

Fuente: Muestra de cálculo.

Tabla CXXX. Conclusión de distribución t para la robustez

t_{prueba}	<	t_c
-0.0747	<	-2.179
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6 Validación del método para la determinación de fosfonatos

3.7.2.6.1 Factor que relaciona los fosfatos con fosfonatos

Tabla CXXXI. Concentración teórica y medición de absorbancia promedio

No. de muestra	Concentración teórica de fósforo (mg/l)	Concentración promedio medida de fosfonatos
Blanco	0.0	0.054
1	0.4	3.130
2	0.8	6.230
3	1.2	8.370
4	1.6	11.380
5	2.0	12.590
6	2.5	16.420

Fuente: Datos originales y muestra de cálculo

3.7.2.6.1.1 Análisis de regresión de la figura

14

Tabla CXXXII. Análisis de regresión de la figura 14

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación (r)	0.99692
Coefficiente de determinación (r^2)	0.99386
Error típico de estima	0.47650
Error típico de pendiente (b)	0.21913
Error típico de intercepto (a)	0.32131
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.1.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 14

Tabla CXXXIII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No existe correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	"r" no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXXXIV. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXXXV. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
28.455	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.1.3 Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la figura 14

Tabla CXXXVI. Intervalo de confianza del intercepto

-0.01796	α_1	1.63393
----------	------------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.1.4 Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la figura 14

Tabla CXXXVII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXXXVIII. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
v	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXXXIX. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α_1)

t_{prueba}	<	t_c
2.515	<	2.571
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.1.5 Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de la figura 14

Tabla CXL. Intervalo de confianza de la pendiente

5.67213	β	6.79871
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.1.6 Análisis estadístico de la pendiente “ β ” de la figura 14

Tabla CXLI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXLII. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
v	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXLIII. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

t_{prueba}	>	t_c
28.455	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.2 Curva de calibración

Tabla CXLIV. Concentración teórica y medición de absorbancia promedio

No. de muestra	Concentración teórica (mg/l)	Absorbancia promedio
Blanco	0.81	0.039
1	3.34	0.161
2	5.87	0.321
3	8.40	0.431
4	10.93	0.587
5	13.46	0.649
6	16.62	0.846

Fuente: Datos originales y muestra de cálculo

3.7.2.6.2.1 Análisis de regresión de la curva de calibración

Tabla CXLV. Análisis de regresión de la figura 15

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación (r)	0.99711
Coefficiente de determinación (r^2)	0.99424
Error típico de estima	0.02359
Error típico de pendiente (b)	0.00172
Error típico de intercepto (a)	0.01707
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración

Tabla CXLVI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No existe correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	"r" no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXLVII. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CXLVIII. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
29.373	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.2.3 Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la curva de calibración

Tabla CXLIX. Intervalo de confianza del intercepto

-0.03818	α_1	0.04960
----------	------------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

**3.7.2.6.2.4 Análisis estadístico del intercepto
“ α_1 ” de la curva de calibración**

Tabla CL. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLI. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLII. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α_1)

t_{prueba}	<	t_c
0.334	<	2.571
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

**3.7.2.6.2.5 Intervalo de confianza de la
pendiente “ β ” de la curva de
calibración**

Tabla CLIII. Intervalo de confianza de la pendiente

0.04597	β	0.05479
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

**3.7.2.6.2.6 Análisis estadístico de la pendiente
“ β ” de la curva de calibración**

Tabla CLIV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLV. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLVI. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

t_{prueba}	>	t_c
29.379	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.3 Linealidad del método

Tabla CLVII. Concentración teórica y concentración promedio medida

Concentración teórica (mg/l)	Concentración promedio medida (mg/l)
0.81	0.54
3.34	3.13
5.87	6.23
8.40	8.37
10.93	11.38
13.46	12.59
16.62	16.42

Fuente: Datos originales y muestra de cálculo

3.7.2.6.3.1 Análisis de regresión de figura 16

Tabla CLVIII. Análisis de regresión de la figura 16

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación (r)	0.99693
Coefficiente de determinación (r^2)	0.99386
Error típico de estima	0.47650
Error típico de pendiente (b)	0.03464
Error típico de intercepto (a)	0.34484
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.3.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 16

Tabla CLIX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	"r" no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLX. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXI. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
28.455	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.3.3 Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la figura 16

Tabla CLXII. Intervalo de confianza del intercepto

-0.87497	α_1	0.89793
----------	------------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

**3.7.2.6.3.4 Análisis estadístico del intercepto
“ α_1 ” de la figura 16**

Tabla CLXIII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXIV. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
v	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXV. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α_1)

t_{prueba}	<	t_c
0.033	<	2.571
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

**3.7.2.6.3.5 Intervalo de confianza de la
pendiente “ β ” de la figura 16**

Tabla CLXVI. Intervalo de confianza de la pendiente

0.89672	β	1.07483
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

**3.7.2.6.3.6 Análisis estadístico de la pendiente
“ β ” de la figura 16**

Tabla CLXVII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXVIII. Nivel de significancia, grados de libertad

α	0.05
$\alpha/2$	0.025
ν	5

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXIX. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

t_{prueba}	>	t_c
29.379	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.4 Precisión

Tabla CLXX. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la concentración de las de muestras de fosfonatos analizadas

Concentración teórica de fosfonatos (mg/l)	Promedio concentración medida (mg/l)	Desviación estándar de concentración	CV de la concentración
0.00	0.54	0.80513	149.01
4.00	3.13	0.38991	12.47
8.00	6.23	0.22605	3.63
12.00	8.37	0.66003	7.88
16.00	11.38	0.49642	4.36
20.00	12.59	0.52013	4.13
25.00	16.42	0.44276	2.70

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXXI. Promedio, desviación estándar de la absorbancia de las de muestras de fosfonatos analizadas

Concentración teórica de fosfonatos (mg/l)	Promedio de la absorbancia medida (mg/l)	Desviación estándar de la absorbancia
0.00	0.039	0.03607
4.00	0.161	0.01970
8.00	0.321	0.01179
12.00	0.431	0.03400
16.00	0.587	0.02554
20.00	0.649	0.02650
25.00	0.846	0.02250

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.5 Exactitud

Tabla CLXXII. Error absoluto y error relativo porcentual de la concentración de las de muestras de fosfonatos analizadas

Concentración teórica de fosfonatos (mg/l)	Promedio de concentración n medida	Error absoluto	Error relativo porcentual (%)
0.00	0.54	0.27	----
4.00	3.13	0.21	6.34
8.00	6.23	0.36	6.16
12.00	8.37	0.03	0.30
16.00	11.38	0.45	4.16
20.00	12.59	0.87	6.48
25.00	16.42	0.20	1.23

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.6 Sensibilidad

Tabla CLXXIII. Límite de detección instrumental

Límite de detección instrumental (mg/L)	0.37
--	-------------

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXXIV. Límite de detección del método

Límite de detección (mg/L)	2.07
-----------------------------------	------

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXXV. Límite de cuantificación del método

Límite de cuantificación (mg/L)	3.67
--	------

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.7 Análisis de Varianza

3.7.2.6.7.1 Prueba de Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas

Tabla CLXXVI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

Ho	$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$
Ha	$\sigma_1 \neq \sigma_2 \neq \sigma_3$

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXXVII. Nivel de significancia y número de muestras analizadas

α	0.05
n	7

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXXVIII. Prueba de Bartlett

s_{11}^2	s_2^2	s_3^2	S_p^2
22.767	37.015	31.716	30.500

Fuente: Muestra de cálculo

3.7.2.6.7.2 Anova

Tabla CLXXIX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F

Ho	$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$
Ha	Al menos dos de las medias no son iguales

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXXX. Número de tratamientos y tamaño de muestra

k	3
n	7

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXXXI. Nivel de significancia y grados de libertad

α	0.05
Numerador	2
Denominador	18

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXXXII. Análisis de varianza para los datos del método para la determinación de fosfonatos

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Calculada F
Analistas	94.9709	2	47.4854	0.1899
Error	4502.0060	18	250.1114	
Total	4596.9769	20		

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CLXXXIII. Conclusión de análisis de varianza

F_{prueba}	<	F_c
0.1029	<	3.55
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Muestra de cálculo

3.8. Análisis estadístico

Para la validación de los métodos para la determinación de hierro, sílice y fosfonatos se elaboraron curvas de calibración y gráficas de linealidad, a estas se les realizó un análisis de regresión lineal para determinar el modelo matemático que describe su comportamiento, para establecer el coeficiente de correlación, coeficiente de determinación, el error típico de estima, el error típico de la pendiente y el error típico del intercepto.

Además se realizó un análisis estadístico para el coeficiente de correlación, para el intercepto y para la pendiente, asimismo se establecieron los límites de confianza del intercepto y la pendiente. Por otro lado, para determinar la precisión de cada método se calculó el coeficiente de variación de la concentración, el promedio y la desviación estándar tanto de las lecturas de concentración realizadas de las muestras analizadas como de la absorbancia medida en el espectrofotómetro.

Para determinar la exactitud se realizó el cálculo del error relativo porcentual. Se determinó la sensibilidad tanto del espectrofotómetro como del método. También se realizó un análisis de varianza para determinar si los resultados obtenidos por los diferentes analistas difieren entre ellos. Para finalizar se efectuó el análisis de robustez utilizando para ello la distribución t de Student, esto determinó si los cambios que sufre el pH de las muestras en el caso del método para la determinación de hierro ó la temperatura de las muestras en el caso del método para la determinación de sílice influye en los resultados finales obtenidos por el espectrofotómetro al realizar dicho método. Todos los cálculos estadísticos se realizaron por medio de las herramientas para análisis disponibles en el programa Microsoft Office Excel 2007.

4. RESULTADOS

4.1 Variación de concentración de hierro y sílice en función de la estación.

Tabla CLXXXIV. Cuadro sinóptico de la variación de concentración del hierro y sílice en función de la estación en los diferentes pozos

	Invierno				Verano			
	Concentración de sílice (mg/L)		Concentración hierro (mg/L)		Concentración de sílice (mg/L)		Concentración hierro (mg/L)	
	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima
Pozo 2	72	75	0.10	0.27	70	80	0.5	0.71
Pozo 4	68	76	0.09	0.18	70	84	0.11	0.33
Pozo 6	70	78	0.25	0.35	71	78	0.58	1.10
Promedio	70	76	0.15	0.27	70	81	0.40	0.71

Fuente: Datos experimentales

4.2 Prueba Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas.

Criterio de aceptación: b_{prueba} debe ser mayor $b_{crítica.}$ para aceptar hipótesis nula y determinar que todas las varianzas son iguales.

Tabla CLXXXV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

Ho	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \sigma_4^2 = \sigma_5^2$
Ha	No son iguales todas las varianzas

Fuente: Datos calculados

Tabla CLXXXVI. Conclusión de prueba de Bartlett

b_{prueba}	>	b_c
0.6105	>	0.5952
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.3 Análisis de varianza para la concentración de hierro en las diferentes unidades de trabajo

Criterio de aceptación: la concentración media de hierro es diferente en cada una de las unidades de trabajo.

Tabla CLXXXVII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F

Ho	$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5$
Ha	Al menos dos de las medias no son iguales

Fuente: Datos calculados

Tabla CLXXXVIII. Conclusión de análisis de varianza

F_{prueba}	>	F_c
4.931	>	2.87
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.3.1 Prueba Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas

Criterio de aceptación: b_{prueba} debe ser mayor $b_{crítica.}$, para aceptar hipótesis nula y determinar que todas las varianzas son iguales.

Tabla CLXXXIX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

Ho	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$
Ha	$\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$

Fuente: Datos calculados

Tabla CXC. Conclusión de prueba de Bartlett

b_{prueba}	>	b_c
0.6024	>	0.5845
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.3.2 Distribución t de Student para la concentración de sílice en las diferentes unidades de trabajo

Criterio de aceptación: la concentración media de sílice es diferente en cada una de las unidades de trabajo.

Tabla CXCI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t de Student

Ho	$\mu_1 - \mu_2 = 0$
Ha	$\mu_1 - \mu_2 \neq 0$

Fuente: Datos calculados

Tabla CXCII. Conclusión de distribución t

t_{prueba}	>	t_c
76.977	>	2.306
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculado

4.4 Informe de validación del método para la determinación del hierro

4.4.1 Objetivo

Determinar la concentración de hierro que contiene el agua obtenida en las muestras tomadas en las torres de enfriamiento, Deaireador, Tanque de agua de alimentación, Condensado Booster, Condensado Tanques, Caldera Diesel, Caldera Bunker, Domo 1, Domo 2.

4.4.2 Alcance del método

El método de FerroVer mide concentraciones de hierro de 0.04 a 3.00 mg/L.

4.4.3 Ítem por ensayar

Método para la determinación de hierro en el agua.

4.4.4 Detalles de insumos

4.4.4.1 Reactivos

- Ferrover reactivo para hierro para 10 ml de muestra. (Cat. 21057-69, compañía HACH).
- Agua permeada.

4.4.4.2 Materiales de referencia

- Ampollas de solución estándar de hierro, 50 mg/L como Fe. (Cat. 14254-10, compañía HACH).

4.4.4.3 Acondicionamiento de muestras

Torres de enfriamiento: se deja fluir el agua por unos minutos, luego se toma agua y se enjuaga por lo menos dos veces la botella de plástico, en seguida se toma la muestra en dicha botella.

Calderas: se deja fluir el agua por unos minutos, luego se toma un poco de agua y se enjuaga por lo menos dos veces la botella de vidrio, en seguida se toma la muestra en dicha botella. De esta manera se toman todas las muestras a las cuales se les realiza el análisis de hierro.

4.4.5 Lista de equipos, instrumentos y dispositivos

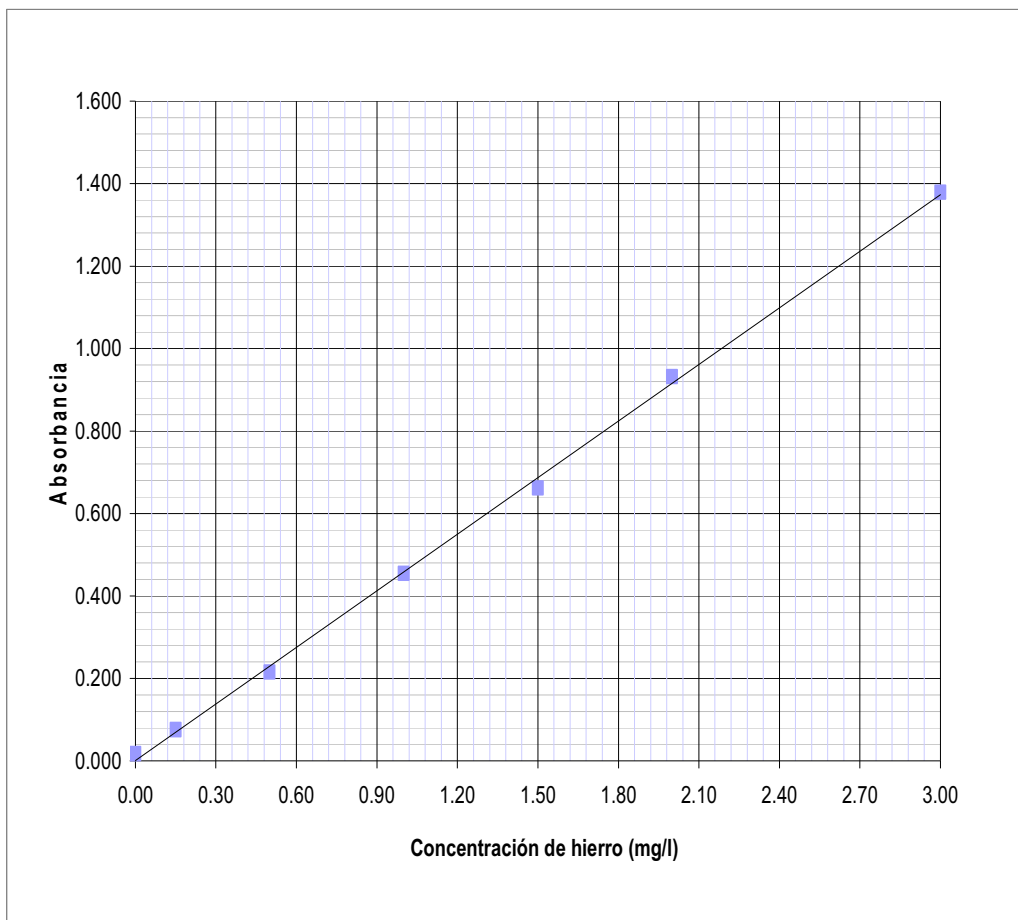
- Micropipeta BOECO Germany 100-1000 μ L
- Espectrofotómetro GE Betz
- Celdas de 25 ml Cat No. 24019
- Puntas de pipeta F/27641-0 0 pK/100

4.4.6 Parámetros de validación con sus resultados

4.4.6.1 Curva de calibración

Criterio de aceptación: la curva de calibración del método para la determinación del hierro debe ser lineal con un coeficiente de correlación mayor o igual que 0.99 y coeficiente de determinación de por lo menos 0.98.

Figura 10. Curva de calibración para la determinación de hierro



Fuente: Datos calculados

Tabla CXCIII. Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 10

Modelo matemático	Intervalo de trabajo de eje x	Correlación
$y = 0.4575x + 0.001$	0.04 mg/L – 3.00 mg/L	$r = 0.999$

Fuente: Datos calculados

4.4.6.1.1 Análisis de regresión de la curva de calibración

Tabla CXCIV. Análisis de regresión de la figura 10

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación (r)	0.99951
Coefficiente de determinación (r^2)	0.99902
Error típico de estima	0.01696
Error típico de pendiente (b)	0.00982
Error típico de intercepto (a)	0.00639
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

4.4.6.1.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración.

Criterio de aceptación: el valor de t_{prueba} debe ser mayor a $t_{crítica}$. La hipótesis nula se rechaza, existiendo una correlación lineal significativa. Por lo tanto $r \approx 1$.

Tabla CXCV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No existe correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	"r" no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Datos calculados

Tabla CXCVI. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
71.514	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.4.6.1.3 Intervalo de confianza del intercepto " α_1 " de la curva de calibración

Tabla CXCVII. Intervalo de confianza del intercepto

-0.02422	α_1	0.02631
----------	------------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

4.4.6.1.4 Análisis estadístico del intercepto " α_1 " de la curva de calibración

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser menor que $t_{crítica.}$, según las condiciones mencionadas, entonces el valor de " α_1 " es aceptable.

Tabla CXCVIII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CXCIX. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α_1)

t_{prueba}	<	t_c
0.106	<	2.571
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.4.6.1.5 Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de la curva de calibración

Tabla CC. Intervalo de confianza de la pendiente

0.44102	β	0.47391
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

4.4.6.1.6 Análisis estadístico de la pendiente “ β ” de la curva de calibración

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser mayor que $t_{critica.}$, por lo tanto la pendiente debe tener un valor diferente de cero.

Tabla CCI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCII. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

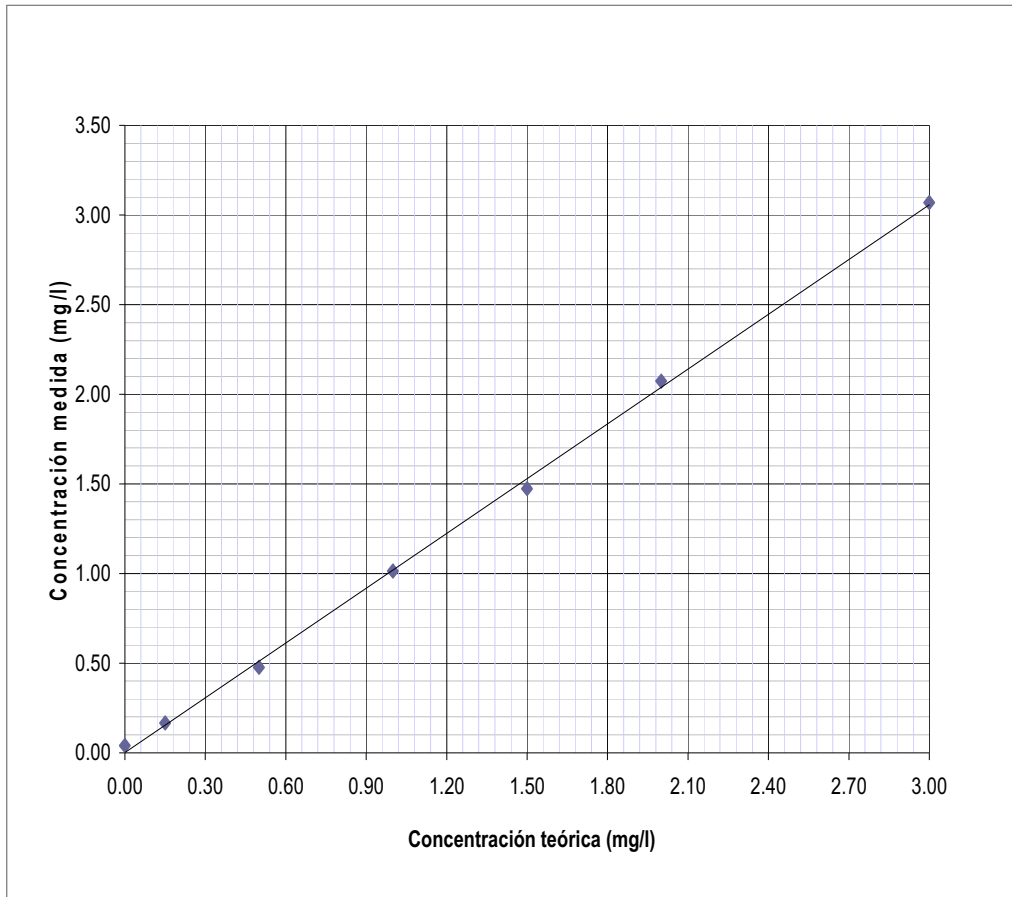
t_{prueba}	>	t_c
71.514	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.4.6.2 Linealidad del método

Criterio de aceptación: la curva realizada para determinar la linealidad del método debe ser lineal con un coeficiente de correlación mayor o igual que 0.99 y coeficiente de determinación de por lo menos 0.98.

Figura 11. Linealidad del método para determinación de hierro



Fuente: Datos calculados

Tabla CCIII. Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 11

Modelo matemático	Intervalo de trabajo de eje x	Correlación
$y = 1.0186x + 0.0017$	0.04 mg/L – 3.00 mg/L	$r = 0.999$

Fuente: Datos calculados

4.4.6.2.1 Análisis de regresión de figura 11

Tabla CCIV. Análisis de regresión de la figura 11

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación (r)	0.99949
Coeficiente de determinación (r^2)	0.99899
Error típico de estima	0.03834
Error típico de pendiente (b)	0.02221
Error típico de intercepto (a)	0.01445
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

4.4.6.2.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 11

Criterio de aceptación: el valor de t_{prueba} debe ser mayor a $t_{crítica}$. La hipótesis nula se rechaza, existiendo una correlación lineal significativa. Por lo tanto $r \approx 1$.

Tabla CCV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	"r" no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCVI. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
70.455	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.4.6.2.3 Intervalo de confianza del intercepto “ α_1 ” de la figura 11

Tabla CCVII. Intervalo de confianza del intercepto

-0.05539	α_1	0.05879
----------	------------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

4.4.6.2.4 Análisis estadístico del intercepto “ α_1 ” de la figura 11

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser menor que $t_{crítica.}$, según las condiciones mencionadas, entonces el valor de “ α_1 ” es aceptable.

Tabla CCVIII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero

Fuente: Datos calculados

Tabla CCIX. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α_1)

t_{prueba}	<	t_c
0.0767	<	2.571
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.4.6.2.5 Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de la figura 11

Tabla CCX. Intervalo de confianza de la pendiente

0.98141	β	1.05574
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

4.4.6.2.6 Análisis estadístico de la pendiente “ β ” de la figura 11

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser mayor que $t_{crítica.}$, por lo tanto la pendiente debe tener un valor diferente de cero.

Tabla CCXI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXII. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

t_{prueba}	>	t_c
70.455	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.4.6.3 Precisión

Criterio de aceptación: el coeficiente de variación no debe ser mayor de 10% para tener una dispersión de datos aceptable.

Tabla CCXIII. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la concentración de las de muestras de hierro analizadas

Concentración teórica (mg/l)	Promedio concentración medida (mg/l)	Desviación estándar de concentración	CV de la concentración
0.00	0.04	0.02646	66.14
0.15	0.17	0.02082	12.49
0.50	0.48	0.02517	5.28
1.00	1.01	0.03512	3.47
1.50	1.47	0.01528	1.04
2.00	2.07	0.01528	0.74
3.00	3.07	0.02646	0.86

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXIV. Promedio, desviación estándar de la absorbancia de las de muestras de hierro analizadas

Concentración teórica (mg/l)	Promedio de la absorbancia medida (mg/l)	Desviación estándar de la absorbancia
0.00	0.017	0.01097
0.15	0.076	0.01026
0.50	0.215	0.01060
1.00	0.455	0.01557
1.50	0.662	0.00600
2.00	0.932	0.00603
3.00	1.379	0.01323

Fuente: Datos calculados

4.4.6.4 Exactitud

Criterio de aceptación: el porcentaje de recuperación puede estar entre el 90 y 110 por ciento, lo cual equivale a un error relativo porcentual menor o igual a 10%.

Tabla CCXV. Error absoluto y error relativo porcentual de la concentración de las muestras de hierro analizadas

Concentración teórica (mg/l)	Promedio de concentración medida	Error absoluto	Error relativo porcentual (%)
0.00	0.04	0.04	----
0.15	0.17	0.02	11.11
0.50	0.48	0.02	4.67
1.00	1.01	0.01	1.33
1.50	1.47	0.03	1.78
2.00	2.07	0.07	3.67
3.00	3.07	0.07	2.33

Fuente: Muestra de cálculo

Tabla CCXVI. Recuperación de hierro en diferentes muestras

RECUPERACIÓN DE REACTIVO		
ml de patrón	Concentración de hierro encontrada (mg/L)	Recuperación (%)
0	0.05	100.0
0.1	0.51	93.6
0.2	1.00	97.0
0.3	1.36	90.3

Fuente: Datos Originales

4.4.6.5 Sensibilidad

4.4.6.5.1 Límite de detección instrumental

Criterio de aceptación: no existe un límite de detección instrumental establecido.

Tabla CCXVII. Límite de detección instrumental

Límite de detección instrumental (mg/L)	0.0478
--	--------

Fuente: Datos calculados

4.4.6.5.2 Límite de detección del método

Criterio de aceptación: el límite de detección establecido por el método es de 0.022 mg/L.

Tabla CCXVIII. Límite de detección del método

Límite de detección (mg/L)	0.1530
-----------------------------------	--------

Fuente: Datos calculados

4.4.6.5.3 Límite de cuantificación

Criterio de aceptación: el límite de cuantificación establecido por el método es de 0.04 mg/L.

Tabla CCXIX. Límite de cuantificación del método

Límite de cuantificación (mg/L)	0.3616
--	--------

Fuente: Datos calculados

4.4.6.6 Análisis de varianza

4.4.6.6.1 Prueba Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas

Criterio de aceptación: b_{prueba} debe ser mayor $b_{crítica.}$, para aceptar hipótesis nula y determinar que todas las varianzas son iguales.

Tabla CCXX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

Ho	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2$
Ha	$\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2 \neq \sigma_3^2$

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXXI. Conclusión de prueba de Bartlett

b_{prueba}	>	b_c
0.9990	>	0.7000
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.4.6.2 Anova para los diferentes analistas

Criterio de aceptación: la lectura de la concentración de hierro obtenida por el espectrofotómetro de cada una de las muestras es independiente del analista que realice el método.

Tabla CCXXII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F

Ho	$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$
Ha	Al menos dos de las medias no son iguales

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXXIII. Conclusión de análisis de varianza

F_{prueba}	<	F_c
0.0291	<	3.55
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.4.6.7 Robustez

4.4.6.7.1 Prueba Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas

Criterio de aceptación: b_{prueba} debe ser mayor $b_{critica.}$ para aceptar hipótesis nula y determinar que todas las varianzas son iguales.

Tabla CCXXIV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

Ho	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$
Ha	$\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXXV. Conclusión de prueba de Bartlett

b_{prueba}	>	b_c
0.9999	>	0.7075
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.4.6.7.2 Distribución t de Student para la robustez del método evaluando el pH

Criterio de aceptación: la lectura de concentración de hierro obtenida por el espectrofotómetro es independiente del rango de pH que tengan las muestras analizadas, según el método el pH debe estar entre 3-5.

Tabla CCXXVI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t de Student

H_0	$\mu_1 - \mu_2 = 0$
H_a	$\mu_1 - \mu_2 \neq 0$

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXXVII. Conclusión de distribución t para la robustez

t_{prueba}	<	t_c
0.0586	<	2.179
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.4.6.8 Incertidumbre de las mediciones

De las equipos utilizados para las diferentes mediciones.

Tabla CCXXVIII. Incertidumbre del equipo utilizado en el método para la determinación de hierro

Instrumento	Incertidumbre
Micropipeta	$\pm 1.5E-5 \mu\text{L}$
Pipeta	$\pm 0.05 \text{ ml}$
Espectrofotómetro	$\pm 0.01 \text{ mg/L}$
	± 0.001
Celdas	$\pm 5 \text{ ml}$

Fuente: Datos originales

4.4.6.9 Sustancias que interfieren

Tabla CCXXIX. Sustancias que interfieren en la determinación de hierro

Sustancia que interfiere	Concentración de interferencia (mg/L)	Concentración máxima aceptada (mg/L)
Calcio	10,000	300
Molibdato de molibdeno	50.0	3.0
Altos niveles de hierro	Inhibe el desarrollo de color	<1.0

Fuente: Referencia 2

Nota: la lista de sustancias especificadas en la tabla CCXXIX interfieren en la cuantificación de la concentración de hierro, no se evaluaron ya que los rangos de concentración que se operan dentro del laboratorio de control de calidad es menor a la concentración que indica dicho método.

4.5 Informe de validación del método para la determinación del sílice

4.5.1 Objetivo

Determinar la concentración de sílice que contiene el agua obtenida en las muestras tomadas en las torres de enfriamiento, permeado y los distintos pozos.

4.5.2 Alcance del método

El método de Silicomolibdato mide concentraciones de sílice de 2.0 a 100.0 mg/L.

4.5.3 Ítem por ensayar

Método para la determinación de sílice en el agua.

4.5.4 Detalles de insumos:

4.5.4.1 Reactivos

- Reactivo de molibdato para 10 ml de muestra. (Cat. 21073-69, compañía HACH).
- Reactivo ácido para sílice, alto rango para 10 ml de muestra. (Cat. 21074-69, compañía HACH).
- Ácido cítrico para 10 ml de muestra (Cat. 21062-69, compañía HACH).
- Agua permeada.

4.5.4.2 Materiales de referencia

- Solución estándar de sílice, 50 mg/L como SiO_2 (Cat. 1117-29, compañía HACH).

4.5.4.3 Acondicionamiento de muestras

Torres de enfriamiento y pozos: se deja fluir el agua por lo menos cinco minutos, luego se toma agua y se enjuaga por lo menos dos veces la botella de plástico, en seguida se toma la muestra en dicha botella.

Equipo de osmosis inversa: se deja fluir el agua por lo menos dos minutos, luego se toma un poco de agua y se enjuaga por lo menos dos veces la botella de vidrio, en seguida se toma la muestra en dicha botella. De esta manera se toman todas las muestras a las cuales se les realiza el análisis de sílice.

4.5.5 Lista de equipos, instrumentos y dispositivos

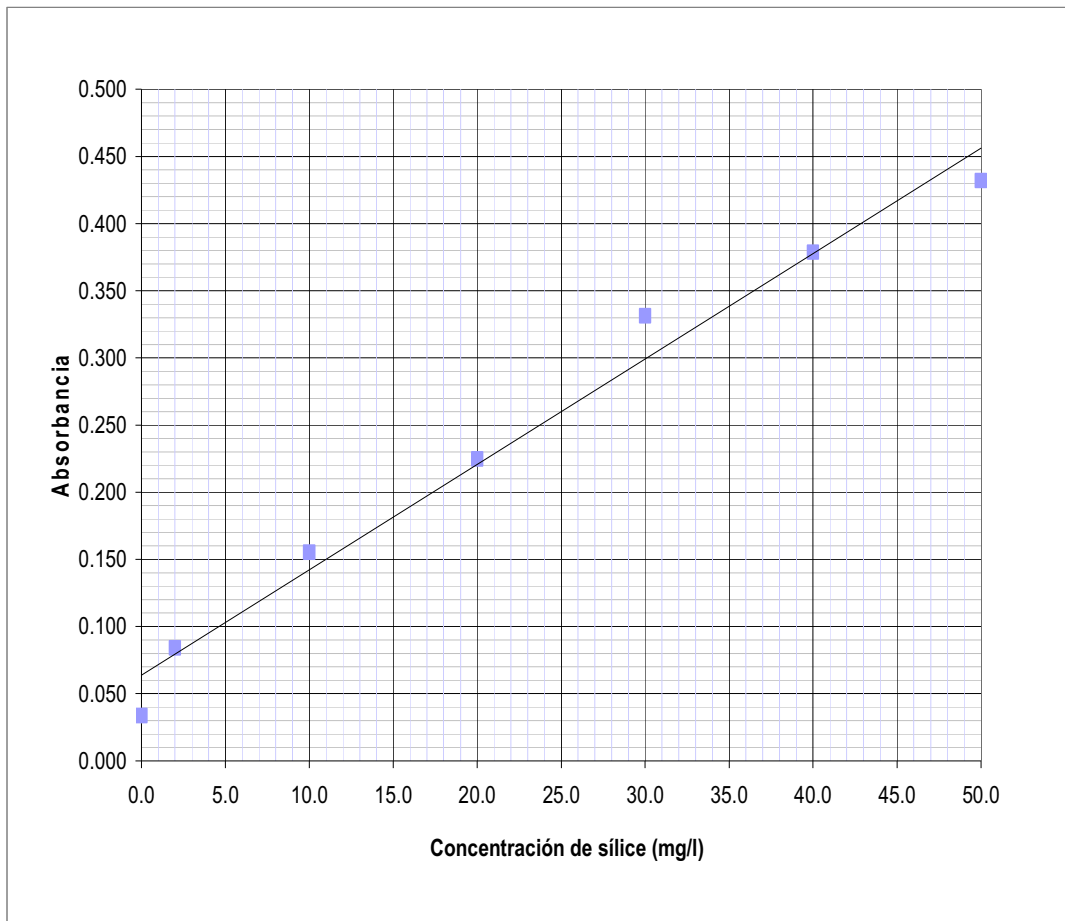
- Micropipeta BOECO Germany 100-1000 μ L
- Espectrofotómetro GE Betz
- Celdas de 25 ml Cat No. 24019
- Puntas de pipeta F/27641-0 0 pK/100
- Pipeta 10 ml \pm 0.05 a 20 °C

4.5.6 Parámetros de validación con sus resultados

4.5.6.1 Curva de calibración

Criterio de aceptación: la curva de calibración del método para la determinación del sílice debe ser lineal con un coeficiente de correlación mayor o igual que 0.99 y coeficiente de determinación de por lo menos 0.98.

Figura 12. Curva de calibración para determinación de sílice



Fuente: Datos calculados

Tabla CCXXX. Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 12

Modelo matemático	Intervalo de trabajo de eje x	Correlación
$y = 0.0079x + 0.0638$	0 mg/L – 50.0 mg/L	$r = 0.990$

Fuente: Datos calculados

4.5.6.1.1 Análisis de regresión de la curva de calibración.

Tabla CCXXXI. Análisis de regresión de la figura 12

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación (r)	0.99009
Coefficiente de determinación (r^2)	0.98029
Error típico de estima	0.02337
Error típico de pendiente (b)	0.00050
Error típico de intercepto (a)	0.01396
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

4.5.6.1.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración.

Criterio de aceptación: el valor de t_{prueba} debe ser mayor a $t_{critica}$. La hipótesis nula se rechaza, existiendo una correlación lineal significativa. Por lo tanto $r \approx 1$.

Tabla CCXXXII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	"r" no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXXXIII. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
15.769	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.5.6.1.3 Intervalo confianza del intercepto “ α_1 ” de la curva de calibración.

Tabla CCXXXIV. Intervalo de confianza del intercepto

0.02789	α_1	0.09966
---------	------------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

4.5.6.1.4 Análisis estadístico del intercepto “ α_1 ” de la curva de calibración.

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser menor que $t_{critica.}$, según las condiciones mencionadas, entonces el valor de “ α_1 ” es aceptable.

Tabla CCXXXV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$a = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$a \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXXXVI. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α_1)

t_{prueba}	>	t_c
4.569	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.5.6.1.5 Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de la curva de calibración

Tabla CCXXXVII. Intervalo de confianza de la pendiente

0.00657	β	0.00913
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

4.5.6.1.6 Análisis estadístico de la pendiente “ β ” de la curva de calibración

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser mayor que $t_{critica.}$, por lo tanto la pendiente debe tener un valor diferente de cero.

Tabla CCXXXVIII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXXXIX. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

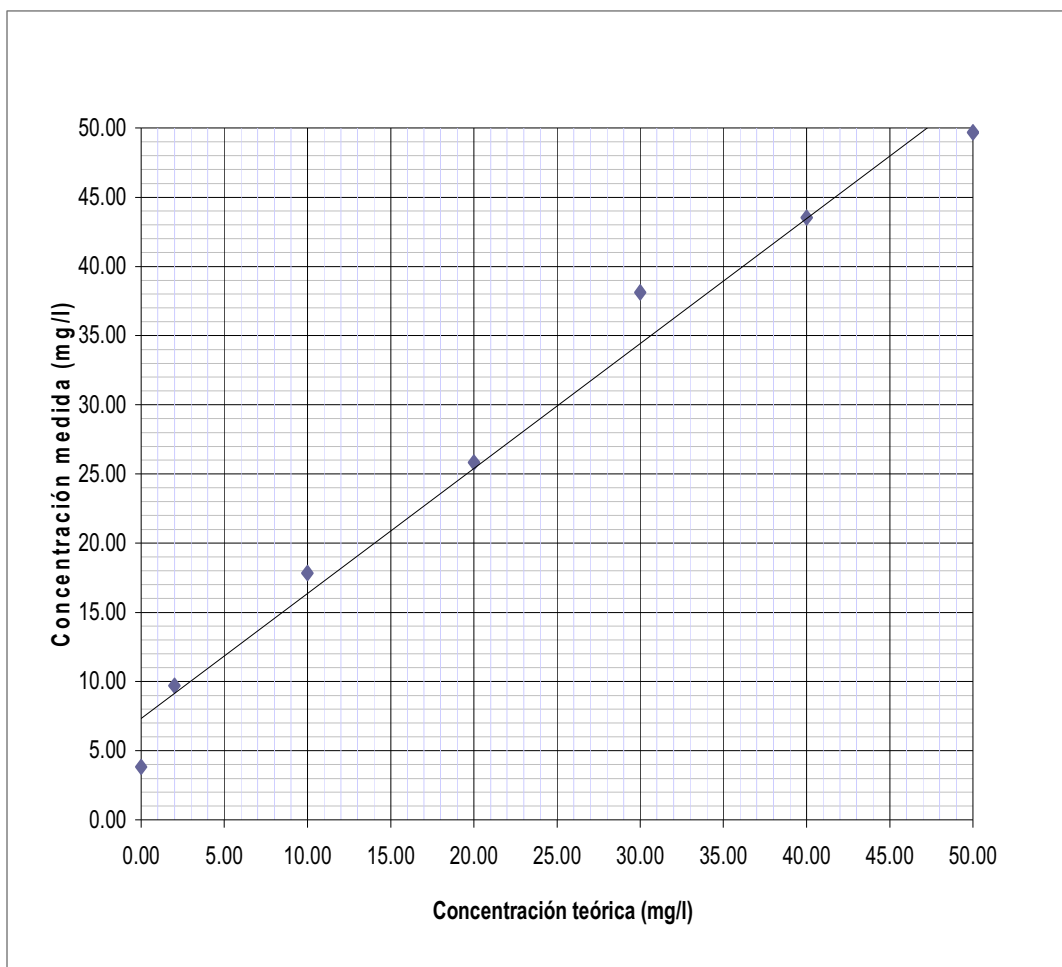
t_{prueba}	>	t_c
15.769	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.5.6.2 Linealidad del método

Criterio de aceptación: la curva realizada para determinar la linealidad del método debe ser lineal con un coeficiente de correlación mayor o igual que 0.99 y coeficiente de determinación de por lo menos 0.98

Figura 13. Linealidad del método para la determinación de sílice



Fuente: Datos calculados

Tabla CCXL. Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 13

Modelo matemático	Intervalo de trabajo de eje x	Correlación
$y = 0.9032x + 7.3257$	2.0 mg/L – 50.0 mg/L	$r = 0.990$

Fuente: Datos calculados

4.5.6.2.1 Análisis de regresión de figura 13

Tabla CCXLI. Análisis de regresión de la figura 13

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación (r)	0.99001
Coeficiente de determinación (r^2)	0.98013
Error típico de estima	2.69949
Error típico de pendiente (b)	0.05751
Error típico de intercepto (a)	1.61258
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

4.5.6.2.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 13

Criterio de aceptación: el valor de t_{prueba} debe ser mayor a $t_{crítica}$. La hipótesis nula se rechaza, existiendo una correlación lineal significativa. Por lo tanto $r \approx 1$.

Tabla CCXLII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	"r" no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXLIII. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
15.706	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.5.6.2.3 Intervalo de confianza del intercepto “ α_1 ” de la figura 13

Tabla CCXLIV. Intervalo de confianza del intercepto

3.18042	α_1	11.47097
---------	------------	----------

Fuente: Muestra de cálculo

4.5.6.2.4 Análisis estadístico del intercepto “ α_1 ” de la figura 13

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser menor que $t_{crítica.}$, según las condiciones mencionadas, entonces el valor de “ α_1 ” es aceptable.

Tabla CCXLV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXLVI. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α_1)

t_{prueba}	>	t_c
4.543	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.5.6.2.5 Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de la figura 13

Tabla CCXLVII. Intervalo de confianza de la pendiente

0.75537	β	1.05103
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

4.5.6.2.6 Análisis estadístico de la pendiente “ β ” de la figura 13

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser mayor que $t_{crítica.}$, por lo tanto la pendiente debe tener un valor diferente de cero.

Tabla CCXLVIII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXLIX. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

t_{prueba}	>	t_c
15.706	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.5.6.3 Precisión

Criterio de aceptación: el coeficiente de variación no debe ser mayor de 15% para tener una dispersión de datos aceptable.

Tabla CCL. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la concentración de las de muestras de sílice analizadas

Concentración teórica (mg/l)	Promedio concentración medida (mg/l)	Desviación estándar de concentración	CV de la concentración
0.00	3.83	1.10151	28.74
2.00	9.70	2.16333	22.30
10.00	17.83	1.33167	7.47
20.00	25.83	1.00167	3.88
30.00	38.13	1.05040	2.75
40.00	43.53	1.56950	3.61
50.00	49.70	1.55242	3.12

Fuente: Datos calculados

Tabla CCLI. Promedio, desviación estándar de la absorbancia de las de muestras de sílice analizadas

Concentración teórica (mg/l)	Promedio de la absorbancia medida (mg/l)	Desviación estándar de la absorbancia
0.00	0.034	0.00987
2.00	0.084	0.01900
10.00	0.155	0.01137
20.00	0.225	0.00850
30.00	0.331	0.00950
40.00	0.379	0.01361
50.00	0.432	0.01323

Fuente: Datos calculados

4.5.6.4 Exactitud

Criterio de aceptación: el porcentaje de recuperación puede estar entre el 90 y 110 por ciento, lo cual equivale a un error relativo de 10%.

Tabla CCLII. Error absoluto y error relativo porcentual de la concentración de las muestras de sílice analizadas

Concentración teórica (mg/l)	Promedio de concentración medida	Error absoluto	Error relativo porcentual (%)
0.00	3.83	3.83	----
2.00	9.70	7.70	385.00
10.00	17.83	7.83	78.33
20.00	25.83	5.83	29.17
30.00	38.13	8.13	27.11
40.00	43.53	3.53	8.83
50.00	49.70	0.30	0.60

Fuente: Datos calculados

Tabla CCLIII. Recuperación de sílice en diferentes muestras

RECUPERACIÓN DE REACTIVO		
ml de patrón	Concentración de sílice encontrada (mg/L)	Recuperación (%)
0	6.0	100.0
0.1	7.3	110.9
0.2	6.6	94.8
0.3	6.9	93.1

Fuente: Datos originales

4.5.6.5 Sensibilidad

4.5.6.5.1 Límite de detección instrumental

Criterio de aceptación: no existe un límite de detección instrumental establecido.

Tabla CCLIV. Límite de detección instrumental

Límite de detección instrumental (mg/L)	2.40
---	------

Fuente: Datos calculados

4.5.6.5.2 Límite de detección del método

Criterio de aceptación: el límite de detección establecido por el método es de 1.1 mg/L SiO_2

Tabla CCLV. Límite de detección del método

Límite de detección (mg/L)	8.63
----------------------------	------

Fuente: Datos calculados

4.5.6.5.3 Límite de cuantificación

Criterio de aceptación: el límite de cuantificación establecido por el método es de 2.0 mg/L.

Tabla CCLVI. Límite de cuantificación del método

Límite de cuantificación (mg/L)	19.12
--	-------

Fuente: Datos calculados

4.5.6.6 Análisis de varianza

4.5.6.6.1 Prueba Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas.

Criterio de aceptación: b_{prueba} debe ser mayor $b_{critica.}$, para aceptar hipótesis nula y determinar que todas las varianzas son iguales.

Tabla CCLVII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

Ho	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2$
Ha	$\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2 \neq \sigma_3^2$

Fuente: Datos calculados

Tabla CCLVIII. Conclusión de prueba de Bartlett

b_{prueba}	>	b_c
0.9988	>	0.7000
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.5.6.6.2 Anova para los diferentes analistas

Criterio de aceptación: la lectura de la concentración de sílice en cada una de las muestras obtenida por el espectrofotómetro es independiente del analista que realiza el método.

Tabla CCLIX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F

Ho	$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$
Ha	Al menos dos de las medias no son iguales

Fuente: Datos calculados

Tabla CCLX. Conclusión de análisis de varianza

F_{prueba}	<	F_c
0.1899	<	3.55
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.5.6.7 Robustez

4.5.6.7.1 Prueba Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas

Criterio de aceptación: b_{prueba} debe ser mayor $b_{crítica.}$ para aceptar hipótesis nula y determinar que todas las varianzas son iguales.

Tabla CCLXI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

Ho	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$
Ha	$\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$

Fuente: Datos calculados

Tabla CCLXII. Conclusión de prueba de Bartlett

b_{prueba}	>	b_c
0.9997	>	0.7075
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.5.6.7.2 Distribución t de Student para la robustez de método evaluando la temperatura

Criterio de aceptación: la lectura de concentración de sílice obtenida por el espectrofotómetro es dependiente del rango de la temperatura que tengan las muestras analizadas, según el método el temperatura debe estar entre 15°C- 25°C.

Tabla CCLXIII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

H_0	$\mu_1 - \mu_2 = 0$
H_a	$\mu_1 - \mu_2 \neq 0$

Fuente: Datos calculados

Tabla CCLXIV. Conclusión de distribución t para la robustez

t_{prueba}	<	t_c
-0.0747	<	-2.179
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.5.6.8 Incertidumbre de las mediciones

De las equipos utilizados para las diferentes mediciones.

Tabla CCLXV. Incertidumbre del equipo utilizado

Instrumento	Incertidumbre
Micropipeta	$\pm 1.5E-5$ μ L
Pipeta	± 0.05 ml
Espectrofotómetro	± 0.01 mg/L
	± 0.001
Celdas	± 5 ml

Fuente: Datos originales

4.5.6.9 Sustancias que interfieren

Tabla CCLXVI. Sustancias que interfieren en la determinación de sílice

Sustancia que interfiere	Concentración de interferencia (mg/L)	Concentración máxima aceptada (mg/L)
Hierro	Altos niveles de hierro	< 1.0

Fuente: Referencia 3

Nota: la lista de sustancias especificadas en la tabla CCLXVI interfieren en la cuantificación de la concentración de sílice, no se evaluaron ya que los rangos de concentración que se operan dentro del laboratorio de control de calidad es menor a la concentración que indica dicho método.

4.6 Informe de validación del método para la determinación del fosfonatos

4.6.1 Objetivo

Determinar la concentración de fosfonatos que contiene el agua obtenida en las muestras tomadas en las torres de enfriamiento.

4.6.2 Alcance del método

El método de Oxidación de persulfato mide concentraciones de fosfonatos de 0 a 25.0 mg/L.

4.6.3 Ítem por ensayar

Método para la determinación de fosfonatos en el agua de torres de enfriamiento.

4.6.4 Detalles de insumos

4.6.4.1 Reactivos

- Phosver® 3 fosfato reactivo para 10 ml de muestra. (Cat. 21060-69, compañía HACH).
- Persulfato de potasio para fosfonato. (Cat. 20847-69, compañía HACH).
- Agua permeada.

4.6.4.2 Materiales de referencia

- Solución estándar de fosfato 10.0 ± 0.1 mg/L como PO_4 (Cat. 14254-10, compañía HACH).

4.6.4.3 Acondicionamiento de muestras

Torres de enfriamiento: se deja fluir el agua por unos minutos, luego se toma agua y se enjuaga por lo menos dos veces la botella de plástico, en seguida se toma la muestra en dicha botella.

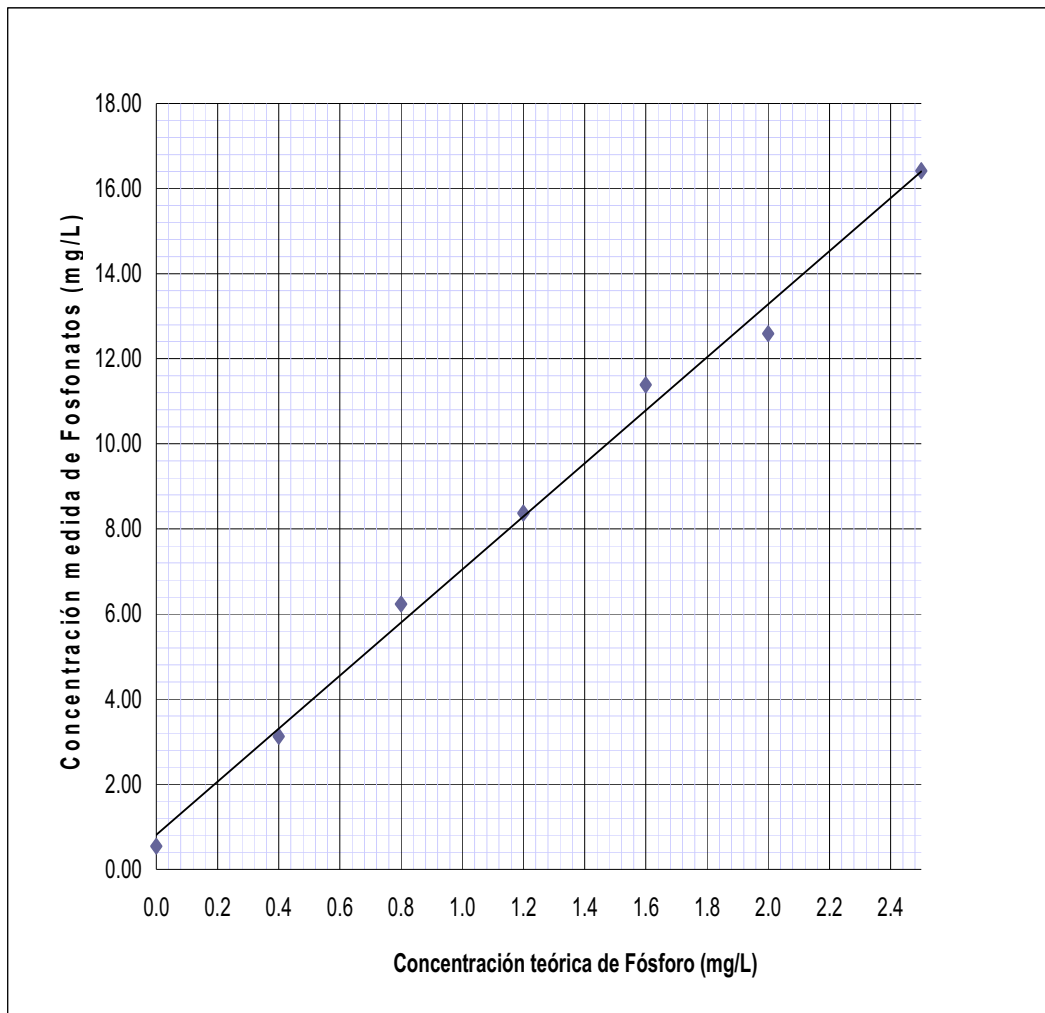
4.6.5 Lista de equipos, instrumentos y dispositivos

- Micropipeta BOECO Germany 100-1000 μL
- Espectrofotómetro GE Betz
- Celdas de 25 ml Cat No. 24019
- Puntas de pipeta F/27641-0 0 pK/100

4.6.6 Factor que relaciona los fosfatos con los fosfonatos

Para determinar los fosfonatos mediante los fosfatos se debe de relacionar con un factor que se obtiene mediante un modelo matemático.

Figura 14. Factor que relaciona los fosfatos con fosfonatos



Fuente: Datos calculados

Tabla CCLXVII. Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 14

Modelo matemático	Intervalo de trabajo de eje x	Correlación
$y = 6.2354x + 0.808$	0 mg/L – 25.0 mg/L	$r = 0.997$

Fuente: Datos calculados

4.6.6.1 Análisis de regresión de la figura 14

Tabla CCLXVIII. Análisis de regresión de la figura 14

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación (r)	0.99692
Coefficiente de determinación (r^2)	0.99386
Error típico de estima	0.47650
Error típico de pendiente (b)	0.21913
Error típico de intercepto (a)	0.32131
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

4.6.6.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 14

Criterio de aceptación: el valor de t_{prueba} debe ser mayor a $t_{critica}$. La hipótesis nula se rechaza, existiendo una correlación lineal significativa. Por lo tanto $r \approx 1$.

Tabla CCLXIX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	"r" no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCLXX. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
28.455	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.6.6.3 Intervalo de confianza del intercepto “ α_1 ” de la figura 14

Tabla CCLXXI. Intervalo de confianza del intercepto

-0.01796	α_1	1.63393
----------	------------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

4.6.6.4 Análisis estadístico del intercepto “ α_1 ” de la figura 14

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser menor que $t_{crítica.}$, según las condiciones mencionadas, entonces el valor de “ α_1 ” es aceptable.

Tabla CCLXXII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCLXXIII. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α_1)

t_{prueba}	<	t_c
2.515	<	2.571
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.6.6.5 Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de la figura 14

Tabla CCLXXIV. Intervalo de confianza de la pendiente

5.67213	β	6.79871
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo.

4.6.6.6 Análisis estadístico de la pendiente “ β ” de la figura 14

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser mayor que $t_{critica.}$, por lo tanto la pendiente debe tener un valor diferente de cero.

Tabla CCLXXV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCLXXVI. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

t_{prueba}	>	t_c
28.455	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

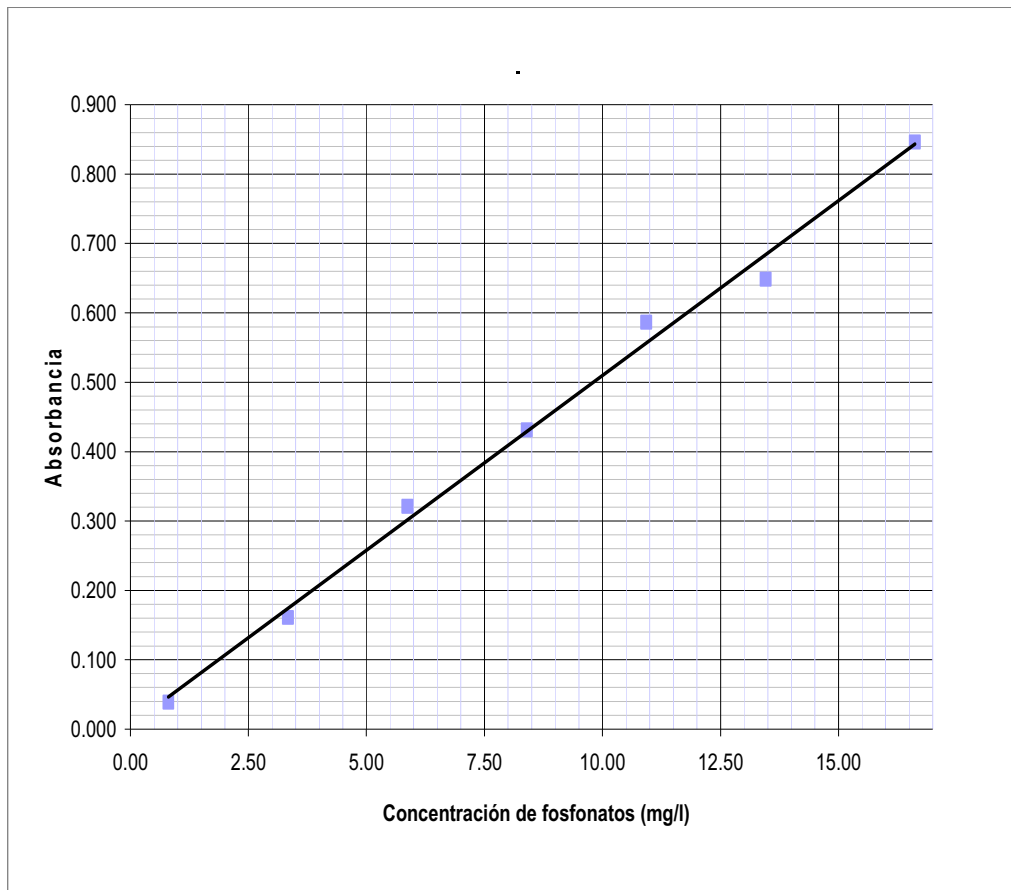
Fuente: Datos calculados

4.6.7 Parámetros de validación con sus resultados

4.6.7.1 Curva de calibración

Criterio de aceptación: la curva de calibración del método para la determinación de fosfonatos debe ser lineal con un coeficiente de correlación mayor o igual que 0.99 y coeficiente de determinación de por lo menos 0.98.

Figura 15. Curva de calibración para determinación de fosfonatos



Fuente: Datos calculados

Tabla CCLXXVII. Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 15

Modelo matemático	Intervalo de trabajo de eje x	Correlación
$y = 0.0504x + 0.0057$	0 mg/L – 25.0 mg/L	$r = 0.997$

Fuente: Datos calculados

4.6.7.1.1 Análisis de regresión de la figura 15

Tabla CCLXXVIII. Análisis de regresión de la figura 15

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación (r)	0.99711
Coefficiente de determinación (r^2)	0.99424
Error típico de estima	0.02359
Error típico de pendiente (b)	0.00172
Error típico de intercepto (a)	0.01707
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

4.6.7.1.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la curva de calibración

Criterio de aceptación: el valor de t_{prueba} debe ser mayor a $t_{crítica}$. La hipótesis nula se rechaza, existiendo una correlación lineal significativa. Por lo tanto $r \approx 1$.

Tabla CCLXXIX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	"r" no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCLXXX. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
29.373	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.6.7.1.3 Intervalo de confianza del intercepto “ α_1 ” de la curva de calibración

Tabla CCLXXXI. Intervalo de confianza del intercepto

-0.03818	α_1	0.04960
----------	------------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

4.6.7.1.4 Análisis estadístico del intercepto “ α_1 ” de la curva de calibración

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser menor que $t_{crítica.}$, según las condiciones mencionadas, entonces el valor de “ α_1 ” es aceptable.

Tabla CCLXXXII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCLXXXIII. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α_1)

t_{prueba}	<	t_c
0.334	<	2.571
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.6.7.1.5 Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de la curva de calibración

Tabla CCLXXXIV. Intervalo de confianza de la pendiente

0.04597	β	0.05479
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

4.6.7.1.6 Análisis estadístico de la pendiente “ β ” de la curva de calibración.

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser mayor que $t_{critica.}$, por lo tanto la pendiente debe tener un valor diferente de cero.

Tabla CCLXXXV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCLXXXVI. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

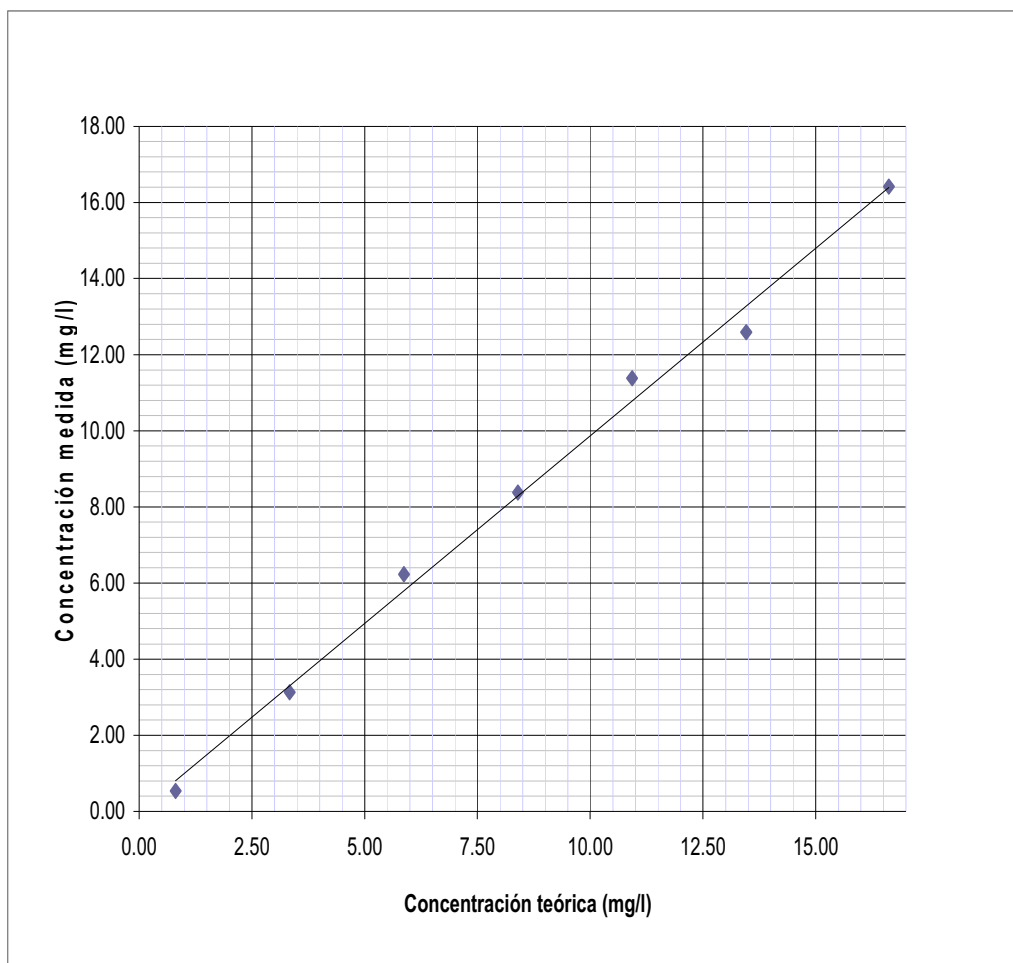
t_{prueba}	>	t_c
29.373	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.6.7.2 Linealidad del método

Criterio de aceptación: la curva realizada para determinar la linealidad del método debe ser lineal con un coeficiente de correlación mayor o igual que 0.99 y coeficiente de determinación de por lo menos 0.98.

Figura 16. Linealidad del método la determinación de fosfonatos



Fuente: Datos calculados

Tabla CCLXXXVII. Modelo matemático, intervalo de trabajo de eje x, correlación de figura 16

Modelo matemático	Intervalo de trabajo de eje x	Correlación
$y = 0.9858x + 0.0115$	0 mg/L – 25.0 mg/L	$r = 0.997$

Fuente: Datos calculados

4.6.7.2.1 Análisis de regresión de figura 16

Tabla CCLXXXVIII. Análisis de regresión de la figura 16

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación (r)	0.99693
Coeficiente de determinación (r^2)	0.99386
Error típico de estima	0.47650
Error típico de pendiente (b)	0.03464
Error típico de intercepto (a)	0.34484
Observaciones	7

Fuente: Muestra de cálculo

4.6.7.2.2 Análisis estadístico para el coeficiente de correlación de la figura 16

Criterio de aceptación: el valor de t_{prueba} debe ser mayor a $t_{crítica}$. La hipótesis nula se rechaza, existiendo una correlación lineal significativa. Por lo tanto $r \approx 1$.

Tabla CCLXXXIX. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$r = 0$	No correlación entre x e y.
Ha	$r \neq 0$	"r" no debe ser significativamente diferente de 1.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXC. Conclusión de análisis estadístico del coeficiente de correlación

t_{prueba}	>	t_c
28.455	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.6.7.2.3 Intervalo de confianza del intercepto “ α_1 ” de la figura 16

Tabla CCXCI. Intervalo de confianza del intercepto

-0.87497	α_1	0.89793
----------	------------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

4.6.7.2.4 Análisis estadístico del intercepto “ α_1 ” de la figura 16

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser menor que $t_{crítica.}$, según las condiciones mencionadas, entonces el valor de “ α_1 ” es aceptable.

Tabla CCXCII. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\alpha_1 = 0$	El intercepto es igual a cero.
Ha	$\alpha_1 \neq 0$	El intercepto tiene un valor diferente a cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXCIII. Conclusión de análisis estadístico del intercepto (α_1)

t_{prueba}	<	t_c
0.033	<	2.571
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.6.7.2.5 Intervalo de confianza de la pendiente “ β ” de la figura 16

Tabla CCXCIV. Intervalo de confianza de la pendiente

0.89672	β	1.07483
---------	---------	---------

Fuente: Muestra de cálculo

4.6.7.2.6 Análisis estadístico de la pendiente “ β ” de la figura 16.

Criterio de aceptación: t_{prueba} debe ser mayor que $t_{crítica.}$, por lo tanto la pendiente debe tener un valor diferente de cero.

Tabla CCXCV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución t

Ho	$\beta = 0$	La pendiente es igual a cero.
Ha	$\beta \neq 0$	La pendiente es significativamente diferente de cero.

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXCVI. Conclusión de análisis estadístico de la pendiente (β)

t_{prueba}	>	t_c
29.379	>	2.571
Rechazar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.6.7.3 Precisión

Criterio de aceptación: el coeficiente de variación no debe ser mayor de 15% para tener una dispersión de datos aceptable.

Tabla CCXCVII. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la concentración de las de muestras de fosfonatos analizadas

Concentración teórica de fosfonatos (mg/l)	Promedio concentración medida (mg/l)	Desviación estándar de concentración	CV de la concentración
0.00	0.54	0.80513	149.01
4.00	3.13	0.38991	12.47
8.00	6.23	0.22605	3.63
12.00	8.37	0.66003	7.88
16.00	11.38	0.49642	4.36
20.00	12.59	0.52013	4.13
25.00	16.42	0.44276	2.70

Fuente: Datos calculados

Tabla CCXCVIII. Promedio, desviación estándar de la absorbancia de las de muestras de fosfonatos analizadas

Concentración teórica de fosfonatos (mg/l)	Promedio de la absorbancia medida (mg/l)	Desviación estándar de la absorbancia
0.00	0.039	0.03607
4.00	0.161	0.01970
8.00	0.321	0.01179
12.00	0.431	0.03400
16.00	0.587	0.02554
20.00	0.649	0.02650
25.00	0.846	0.02250

Fuente: Datos calculados

4.6.7.4 Exactitud

Criterio de aceptación: el porcentaje de recuperación puede estar entre el 90 y 110 por ciento, lo cual equivale a un error relativo de 10%.

Tabla CCXCIX. Error absoluto y error relativo porcentual de la concentración de las de muestras de fosfonatos analizadas

Concentración teórica de fosfonatos (mg/l)	Promedio de concentración medida	Error absoluto	Error relativo porcentual (%)
0.00	0.54	0.27	----
4.00	3.13	0.21	6.34
8.00	6.23	0.36	6.16
12.00	8.37	0.03	0.30
16.00	11.38	0.45	4.16
20.00	12.59	0.87	6.48
25.00	16.42	0.20	1.23

Fuente: Datos calculados

Tabla CCC. Recuperación de fosfonatos en diferentes muestras

RECUPERACIÓN DE REACTIVO		
ml de patrón	Concentración de fosfonatos (mg/L)	Recuperación (%)
0	0.05	100.0
0.1	0.98	92.27
0.2	1.87	90.63
0.3	2.79	91.20

Fuente: Datos Originales

4.6.7.5 Sensibilidad

4.6.7.5.1 Límite de detección instrumental

Criterio de aceptación: no existe un límite de detección instrumental establecido.

Tabla CCCI. Límite de detección instrumental

Límite de detección instrumental (mg/L)	0.37
--	------

Fuente: Datos calculados

4.6.7.5.2 Límite de detección del método

Criterio de aceptación: el límite de detección establecido por el método es de 0.20 mg/L.

Tabla CCCII. Límite de detección del método

Límite de detección (mg/L)	2.07
-----------------------------------	------

Fuente: Datos calculados

4.6.7.5.3 Límite de cuantificación

Criterio de aceptación: el límite de cuantificación establecido por el método es de 0.50 mg/L.

Tabla CCCIII. Límite de cuantificación del método

Límite de cuantificación (mg/L)	3.67
--	-------------

Fuente: Datos calculados

4.6.7.6 Análisis de varianza

4.6.7.6.1 Prueba Bartlett para determinar la igualdad de varias varianzas.

Criterio de aceptación: b_{prueba} debe ser mayor $b_{critica.}$ para aceptar hipótesis nula y determinar que todas las varianzas son iguales.

Tabla CCCIV. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la prueba de Bartlett

Ho	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2$
Ha	$\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2 \neq \sigma_3^2$

Fuente: Datos calculados

Tabla CCCV. Conclusión de prueba de Bartlett

b_{prueba}	>	b_c
0.9803	>	0.7000
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.6.7.7 Anova para los diferentes analistas

Criterio de aceptación: la lectura de la concentración de fosfonatos obtenida por el espectrofotómetro de cada una de las muestras es independiente del analista que realice el método.

Tabla CCCVI. Hipótesis nula e hipótesis alterna de la distribución F

Ho	$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$
Ha	Al menos dos de las medias no son iguales

Fuente: Datos calculados

Tabla CCCVII. Conclusión de análisis de varianza

F_{prueba}	<	F_c
0.1029	<	3.55
Aceptar hipótesis nula		

Fuente: Datos calculados

4.6.7.8 Robustez

No aplica para este método.

4.6.7.9 Incertidumbre de las mediciones

De las equipos utilizados para las diferentes mediciones.

Tabla CCCVIII. Incertidumbre del equipo utilizado

Instrumento	Incertidumbre
Micropipeta	$\pm 1.5E-5 \mu\text{L}$
Pipeta	$\pm 0.05 \text{ ml}$
Espectrofotómetro	$\pm 0.01 \text{ mg/L}$
	± 0.001
Celdas	$\pm 5 \text{ ml}$

Fuente: Datos originales

4.6.7.10 Sustancias que interfieren

Tabla CCCIX. Sustancias que interfieren en la determinación de fosfonatos

Sustancia que interfiere	Concentración de interferencia (mg/L)	Concentración máxima aceptada (mg/L)
Calcio	5000	120.12
Hierro	200	<1.0
Sílice	500	<180

Fuente: Referencia 4

Nota: la lista de sustancias especificadas en la tabla CCCIX interfieren en la cuantificación de la concentración de fosfonatos, no se evaluaron ya que los rangos de concentración que se operan dentro del laboratorio de control de calidad es menor a la concentración que indica dicho método.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

5.1 Variación de la concentración de hierro y sílice en función de la estación en los diferentes pozos

Mediante la tabla CLXXXIV se muestra que en los pozos 2, 4 y 6 que son los que estuvieron en servicio durante la validación de los métodos, que durante de los meses de invierno la concentración promedio de sílice se mantiene dentro de un rango de [70 mg/L- 76 mg/L], mientras que durante los meses de verano se mantiene dentro de un rango de [70 mg/L- 80 mg/L]. Por otro lado la concentración promedio de hierro durante los meses de invierno se mantienen dentro de un rango de [0.15mg/L- 0.27 mg/L], mientras que durante los meses de verano se mantiene dentro de un rango de [0.40 mg/L- 0.71 mg/L]. Esto comprueba que durante los meses de verano la concentración tanto del sílice como del hierro son mayores.

5.2 Análisis de varianza para la concentración de hierro en las diferentes unidades de trabajo

Se realizó un análisis de varianza el cual determinó que la concentración media de hierro reportada por las torres de enfriamiento, domo 1, domo 2, caldera Bunker y caldera Diesel es diferente.

5.3 Distribución t de Student para la concentración de sílice en las diferentes unidades de trabajo

Se realizó una distribución de t de Student la cual comprobó que la concentración media de sílice reportada tanto para la torre de enfriamiento como para el agua permeada es diferente.

5.4 Método para la determinación de hierro

5.4.1 Curva de calibración

La curva de calibración del método para la determinación del hierro la describe el modelo matemático $y = 0.4575x + 0.001$, con un coeficiente de correlación de 0.999, y un coeficiente de determinación de 0.999, un error típico de estima de 0.01696, un error típico de pendiente de 0.0982 y un error típico de intercepto de 0.00639. Además el límite de confianza del intercepto " α " se encuentra entre $[-0.02422, 0.02631]$ y el límite de confianza de la pendiente " β " se encuentra entre $[0.44102, 0.47391]$, con los análisis estadísticos realizados se determinó que el coeficiente de correlación obtenido no es significativamente diferente de uno, que el intercepto es igual a cero y que la pendiente es significativamente diferente de cero, lo que significa que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración del analito, esto demuestra que dicha curva de calibración cumple con el criterio de aceptación establecido.

5.4.2 Linealidad del método

La gráfica de linealidad del método para la determinación del hierro la describe el modelo matemático $y = 1.0186x + 0.0017$, con un coeficiente de correlación de 0.999, y un coeficiente de determinación de 0.998, un error típico de estima de 0.03834, un error típico de pendiente de 0.0221 y un error típico de intercepto de 0.01445. Además el límite de confianza del intercepto " α " se encuentra entre $[-0.05539, 0.05879]$ y el límite de confianza de la pendiente " β " se encuentra entre $[0.98141, 1.05574]$, con los análisis estadísticos realizados se determinó que el coeficiente de correlación obtenido no es significativamente diferente de uno, que el intercepto es igual a cero y que la pendiente es significativamente diferente de cero, lo que significa que la concentración medida por el

espectrofotómetro es igual a la concentración teórica de las muestras analizadas, esto demuestra que la gráfica de linealidad cumple con el criterio de aceptación establecido.

5.4.3 Precisión

En el método para la determinación de hierro la desviación estándar máxima obtenida dentro de las diferentes lecturas realizadas de las muestras analizadas de hierro es de 0.03512 para la concentración y de 0.01557 para la absorbancia, reportada en la concentración teórica de 1 mg/L, siendo esta desviación estándar menor de 0.05. Por otro lado el coeficiente de variación es menor del 10 % cuando la concentración de la muestra es de 0.15 mg/L y disminuye conforme la concentración de la muestra analizada aumenta. Esto demuestra que la precisión del método cumple con el criterio de aceptación establecido.

5.4.4 Exactitud

En el método para la determinación de hierro el error absoluto máximo reportado entre las concentraciones medidas y las concentraciones teóricas de las muestras analizadas es de 0.07, además el error relativo porcentual obtenido es menor del 10% en concentraciones mayores o iguales a 0.50 mg/L. Para confirmar la exactitud del método se realizó la prueba de recuperación de reactivo mediante el programa determinado por el espectrofotómetro del cual se obtuvo que los porcentajes de recuperación se encuentra entre [90.3% - 100%], esto comprueba que se cumple con el criterio de aceptación establecido.

5.4.5 Sensibilidad

En el método para la determinación de hierro se realizó el análisis de diez blancos del cual se determinó que el límite de detección instrumental es de 0.0478 mg/L, que el límite de detección del método es 0.1530 mg/L y el límite de cuantificación del método es de 0.3616 mg/L. Tanto el límite de detección como el límite de cuantificación se encuentran fuera del criterio de aceptación establecido por el método referido por la compañía Hach, pero de acuerdo a que la concentración de hierro que se requieren detectar y cuantificar dentro del laboratorio de control de calidad es menor que 1 mg/L , los límites calculados se encuentran aceptables.

5.4.6 Análisis de varianza para diferentes analistas

Se realizó un análisis de varianza entre los diferentes analistas que realizan el método para la determinación de hierro dentro del laboratorio de control de calidad y se comprobó que la media obtenida en la serie de lecturas de concentración de las muestras analizadas es igual para cada uno de los analistas, por lo que se puede confirmar que la lectura de la concentración de hierro obtenida por el espectrofotómetro de cada una de las muestras es independiente del analista que realice el método, cumpliendo de esta manera el criterio de aceptación establecido.

5.4.7 Robustez

En el método para la determinación de hierro referido por la compañía Hach se indica que las muestras que se analicen deben tener un pH de 3 a 5, ya que lo contrario los resultados de las concentraciones medidos por el espectrofotómetro varían. Para ello se analizaron una serie de muestras con diferentes concentraciones con un pH fuera del rango establecido por el método y también se analizaron una serie de muestras con un pH dentro

del rango establecido por el método. Realizando un análisis estadístico mediante la distribución de t de Student para la robustez del método se determinó que la lectura de concentraciones de hierro obtenidas por el espectrofotómetro es independiente del rango de pH que tengan las muestras analizadas.

Con todos los resultados expuestos se comprueba que el método para la determinación de hierro es adecuado para su aplicación en el análisis del agua de torres de enfriamiento y calderas, bajo las condiciones particulares del laboratorio de control de calidad de una planta generadora de energía eléctrica, ya que en la validación realizada se cumplieron todos los criterios de aceptación establecidos.

5.5 Método para la determinación de sílice

5.5.1 Curva de calibración

La curva de calibración del método para la determinación de sílice la describe el modelo matemático $y = 0.0079x + 0.0638$, con un coeficiente de correlación de 0.990, y un coeficiente de determinación de 0.980, un error típico de estima de 0.02337, un error típico de pendiente de 0.00050 y un error típico de intercepto de 0.01396. Además el límite de confianza del intercepto " α " se encuentra entre [0.02789, 0.09966] y el límite de confianza de la pendiente " β " se encuentra entre [0.00657, 0.00913], con los análisis estadísticos realizados se determinó que el coeficiente de correlación obtenido no es significativamente diferente de uno, que el intercepto es igual a cero y que la pendiente es significativamente diferente de cero, lo que significa que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración del analito, esto demuestra que dicha curva de calibración cumple con el criterio de aceptación establecido.

5.5.2 Linealidad del método

La gráfica de linealidad del método para la determinación de sílice la describe el modelo matemático $y = 0.9032x + 7.3257$, con un coeficiente de correlación de 0.990, y un coeficiente de determinación de 0.980, un error típico de estima de 2.69949, un error típico de pendiente de 0.05751 y un error típico de intercepto de 1.61258. Además el límite de confianza del intercepto " α " se encuentra entre [3.18042, 11.47097] y el límite de confianza de la pendiente " β " se encuentra entre [0.75537, 1.05103], con los análisis estadísticos realizados se determinó que el coeficiente de correlación obtenido no es significativamente diferente de uno, que el intercepto tiene un valor diferente a cero y que la pendiente es significativamente diferente de cero, lo que significa que la concentración medida por el espectrofotómetro da un resultado mayor a la concentración teórica de las muestras analizadas pero en una cantidad fija es decir que se producen errores sistemáticos constantes, esto se debe a que dentro del laboratorio se acepta que el agua permeada tenga una concentración de sílice menor de 10 mg/L. Con lo anterior se demuestra que la gráfica de linealidad cumple con el criterio de aceptación establecido.

5.5.3 Precisión

En el método para la determinación de sílice la desviación estándar máxima obtenida dentro de las diferentes lecturas realizadas de las muestras analizadas de sílice es de 2.16333 para la concentración y de 0.01900 para la absorbancia, reportada en la concentración teórica de 2 mg/L. Por otro lado el coeficiente de variación es menor del 15 % cuando la concentración de la muestra es de 10 mg/L y disminuye conforme la concentración de la muestra analizada aumenta. Esto demuestra que la precisión del método cumple con el criterio de aceptación establecido.

5.5.4 Exactitud

En el método para la determinación de sílice el error absoluto máximo reportado entre las concentraciones medidas y las concentraciones teóricas de las muestras analizadas es de 8.13, además el error relativo porcentual obtenido es menor del 10% en concentraciones mayores o iguales a 40 mg/L, éste error disminuye conforme aumenta la concentración de las muestras analizadas. Para confirmar la exactitud del método se realizó la prueba de recuperación de reactivo mediante el programa determinado por el espectrofotómetro del cual se obtuvo que los porcentajes de recuperación se encuentra entre [93.1% - 110.9%], esto comprueba que se cumple con el criterio de aceptación establecido.

5.5.5 Sensibilidad

En el método para la determinación de sílice se realizó el análisis de diez blancos del cual se determinó que el límite de detección instrumental es de 2.40 mg/L, que el límite de detección del método es 8.63 mg/L y el límite de cuantificación del método es de 19.12 mg/L. Tanto el límite de detección como el límite de cuantificación se encuentran fuera del criterio de aceptación establecido por el método referido por la compañía Hach, pero de acuerdo a las concentraciones de sílice que se requieren detectar y cuantificar dentro del laboratorio de control de calidad es menor de 180 mg/L, los límites calculados se encuentran aceptables.

5.5.6 Análisis de varianza par diferentes analistas

Se realizó un análisis de varianza entre los diferentes analistas que realizan el método para la determinación de sílice dentro del laboratorio de control de calidad y se comprobó que la media obtenida en la serie de lecturas de concentración de las muestras analizadas es igual para cada

uno de los analistas, por lo que se puede confirmar que la lectura de la concentración de sílice obtenida por el espectrofotómetro de cada una de las muestras es independiente del analista que realice el método, cumpliendo de esta manera el criterio de aceptación establecido.

5.5.7 Robustez

En el método para la determinación de hierro referido por la compañía Hach se indica que las muestras que se analicen deben tener una temperatura de 15°C a 25°C, ya que lo contrario los resultados de las concentraciones medidos por el espectrofotómetro varían. Para ello se analizaron una serie de muestras con diferentes concentraciones con una temperatura fuera del rango establecido por el método y también se analizaron una serie de muestras con una temperatura dentro del rango establecido por el método. Realizando un análisis estadístico mediante la distribución de t de Student para la robustez del método se determinó que la lectura de concentraciones de sílice obtenidas por el espectrofotómetro es independiente del rango de temperatura que tengan las muestras analizadas.

Con todos los resultados expuestos se comprueba que el método para la determinación de sílice es adecuado para su aplicación en el análisis del perneado, agua de torres de enfriamiento y pozos, bajo las condiciones particulares del laboratorio de control de calidad de una planta generadora de energía eléctrica, ya que en la validación realizada se cumplieron todos los criterios de aceptación establecidos.

5.6 Método para la determinación de fosfonatos

5.6.1 Factor que relaciona los fosfatos con los fosfonatos

El factor que relaciona los fosfatos con los fosfonatos la describe el modelo matemático $y = 6.2354x + 0.808$, con un coeficiente de correlación de 0.997, y un coeficiente de determinación de 0.993, un error típico de estima de 0.47650, un error típico de pendiente de 0.21913 y un error típico de intercepto de 0.32131. Además el límite de confianza del intercepto " α " se encuentra entre [-0.01796, 1.63393] y el límite de confianza de la pendiente " β " se encuentra entre [5.67213, 6.79871], con los análisis estadísticos realizados se determinó que el coeficiente de correlación obtenido no es significativamente diferente de uno, que el intercepto es igual a cero y que la pendiente es significativamente diferente de cero, lo que significa que la concentración de fosfatos es directamente proporcional a la concentración de fosfonatos de las muestras analizadas.

5.6.2 Curva de calibración

La curva de calibración del método para la determinación de fosfonatos la describe el modelo matemático $y = 0.0504x + 0.0057$, con un coeficiente de correlación de 0.997, y un coeficiente de determinación de 0.994, un error típico de estima de 0.02359, un error típico de pendiente de 0.00172 y un error típico de intercepto de 0.01707. Además el límite de confianza del intercepto " α " se encuentra entre [-0.03818, 0.04960] y el límite de confianza de la pendiente " β " se encuentra entre [0.04597, 0.05479], con los análisis estadísticos realizados se determinó que el coeficiente de correlación obtenido no es significativamente diferente de uno, que el intercepto es igual a cero y que la pendiente es significativamente diferente de cero, lo que significa que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración

del analito, esto demuestra que dicha curva de calibración cumple con el criterio de aceptación establecido.

5.6.3 Linealidad del método

La gráfica de linealidad del método para la determinación de fosfonatos la describe el modelo matemático $y = 0.9858x + 0.0115$, con un coeficiente de correlación de 0.997, y un coeficiente de determinación de 0.994, un error típico de estima de 0.47650, un error típico de pendiente de 0.03464 y un error típico de intercepto de 0.34484. Además el límite de confianza del intercepto " α " se encuentra entre $[-0.87497, 0.89793]$ y el límite de confianza de la pendiente " β " se encuentra entre $[0.89672, 1.07483]$, con los análisis estadísticos realizados se determinó que el coeficiente de correlación obtenido no es significativamente diferente de uno, que el intercepto es igual a cero y que la pendiente es significativamente diferente de cero, lo que significa que la concentración medida por el espectrofotómetro es directamente proporcional a la concentración teórica de las muestras analizadas. Con lo anterior se demuestra que la gráfica de linealidad cumple con el criterio de aceptación establecido.

5.6.4 Precisión

En el método para la determinación de fosfonatos la desviación estándar máxima obtenida dentro de las diferentes lecturas realizadas de las muestras analizadas de sílice es de 0.80513 para la concentración y de 0.03607 para la absorbancia, reportada en la concentración teórica de 0 mg/L. Por otro lado el coeficiente de variación es menor del 15 % cuando la concentración de la muestra es mayor o igual de 4 mg/L y disminuye conforme la concentración de la muestra analizada aumenta. Esto

demuestra que la precisión del método cumple con el criterio de aceptación establecido.

5.6.5 Exactitud

En el método para la determinación de fosfonatos el error absoluto máximo reportado entre las concentraciones medidas y las concentraciones teóricas de las muestras analizadas es de 0.87, además el error relativo porcentual obtenido es menor del 10% en concentraciones mayores o iguales a 4 mg/L de las muestras analizadas. Para confirmar la exactitud del método se realizó la prueba de recuperación de reactivo mediante el programa determinado por el espectrofotómetro del cual se obtuvo que los porcentajes de recuperación se encuentra entre [90.63% - 100%], esto comprueba que se cumple con el criterio de aceptación establecido.

5.6.6. Sensibilidad

En el método para la determinación de fosfonatos se realizó el análisis de diez blancos del cual se determinó que el límite de detección instrumental es de 0.37 mg/L, que el límite de detección del método es 2.07 mg/L y el límite de cuantificación del método es de 3.67 mg/L. Tanto el límite de detección como el límite de cuantificación se encuentran fuera del criterio de aceptación establecido por el método referido por la compañía Hach, pero de acuerdo a las concentraciones que se requieren detectar y cuantificar dentro del laboratorio de control de calidad es de 4 mg/L a 10 mg/L , los límites calculados se encuentran aceptables.

5.6.7 Análisis de varianza para diferentes analistas

Se realizó un análisis de varianza entre los diferentes analistas que realizan el método para la determinación de fosfonatos dentro del laboratorio de control de calidad y se comprobó que la media obtenida en la serie de lecturas de concentración de las muestras analizadas es igual para cada uno de los analistas, por lo que se puede confirmar que la lectura de la concentración de sílice obtenida por el espectrofotómetro de cada una de las muestras es independiente del analista que realice el método, cumpliendo de esta manera el criterio de aceptación establecido.

Con todos los resultados expuestos se comprueba que el método para la determinación de fosfonatos es adecuado para su aplicación en el análisis del agua de torres de enfriamiento, bajo las condiciones particulares del laboratorio de control de calidad de una planta generadora de energía eléctrica, ya que en la validación realizada se cumplieron todos los criterios de aceptación establecidos.

6. LOGROS OBTENIDOS

Al realizar la validación de los métodos espectrofotométricos para la determinación de hierro, sílice y fosfonatos que se efectúan diariamente al agua de calderas y torres de enfriamiento se obtuvo como resultado:

1. Una confirmación de que cada uno de los métodos referidos por la compañía Hach de análisis al agua son adecuados para el uso previsto.
2. Se cuenta con un informe de validación de los tres métodos donde se tiene un registro del cumplimiento o rechazo de los criterios de aceptación establecidos.
3. Mediante la validación realizada se comprobó que se obtienen resultados confiables de cada uno de los métodos utilizados, permitiendo al personal del laboratorio de control de calidad tomar decisiones técnicas correctas para propósitos preestablecidos.
4. Se cumple con las directrices establecidas por la Norma Técnica Guatemalteca COGUANOR NTG/ISO/IEC 17025, del apartado 5.4. en adelante.

CONCLUSIONES

Variación de la concentración de hierro y sílice en función de la estación en los diferentes pozos

1. Se verificó que en los pozos 2, 4 y 6 durante los meses de invierno la concentración promedio de sílice se mantiene dentro de un rango de [70 mg/L- 76 mg/L], mientras que durante los meses de verano se mantiene dentro de un rango de [70 mg/L- 80 mg/L].
2. Se verificó que en los pozos 2, 4 y 6 durante los meses de invierno la concentración promedio de hierro se mantienen dentro de un rango de [0.15mg/L- 0.27 mg/L], mientras que durante los meses de verano se mantiene dentro de un rango de [0.40 mg/L- 0.71 mg/L].

Análisis de varianza para la concentración de hierro en las diferentes unidades de trabajo

3. Mediante un análisis de varianza se comprobó que la concentración media de hierro reportada por las torres de enfriamiento, domo 1, domo 2, caldera Bunker y caldera Diesel es diferente.

Distribución t de Student para la concentración de sílice en las diferentes unidades de trabajo

4. Mediante un análisis de la distribución de t de Student se comprobó que la concentración media de sílice reportada tanto para la torre de enfriamiento como para el agua permeada es diferente.

Validación de método para la determinación de hierro

Curva de calibración

5. Se comprobó que la curva de calibración del método de hierro tiene un modelo matemático $y = 0.4575x + 0.001$, un coeficiente de correlación (r) de 0.999 y un coeficiente de determinación (r^2) de 0.999 por lo que cumple el criterio de aceptación.

Linealidad del método

6. Se comprobó que la gráfica de linealidad del método tiene un modelo matemático $y = 1.0186+0.0017x$, un coeficiente de correlación múltiple (r) de 0.999 y un coeficiente de determinación (r^2) de 0.998 por lo que cumple el criterio de aceptación.

Precisión

7. Se demostró que la desviación estándar de las lecturas de concentración y absorbancia obtenidos por el espectrofotómetro es menor 0.05 y el coeficiente de variación es menor del 10% cuando la concentración de la muestra analizada es mayor o igual que 0.15 mg/L, por lo que se cumple el criterio de aceptación.

Exactitud

8. Se demostró que el error relativo porcentual obtenido es menor del 10% en concentraciones mayores o iguales a 0.50 mg/L, también se comprobó que el porcentaje de recuperación del método se encuentra entre 90.3 % y el 100%, por lo que cumple el criterio de aceptación.

Sensibilidad

9. Se determinó que el límite de detección instrumental es de 0.0478.
10. Se comprobó que el límite de detección del método es de 0.1530 mg/L bajo las condiciones del laboratorio de control de calidad y es 7 veces mayor que el referido por el método Hach.
11. Se demostró que el límite de cuantificación del método es de 0.3616 mg/L bajo las condiciones del laboratorio de control de calidad y es 9 veces mayor que el referido por el método Hach.

Análisis de varianza para los diferentes analistas

12. Se demostró que la lectura de la concentración de hierro obtenida por el espectrofotómetro de cada una de las muestras analizadas es independiente del analista que realice el método cumpliendo de esta manera el criterio de aceptación.

Robustez

13. Se comprobó que la lectura de concentración de hierro obtenida por el espectrofotómetro es independiente del rango de pH que tengan las muestras analizadas.

Validación de método para la determinación de sílice

Curva de calibración

14. Se comprobó que la curva de calibración del método de sílice tiene un modelo matemático $y = 0.0079x + 0.0638$, un coeficiente de

15. correlación (r) de 0.990 y un coeficiente de determinación (r^2) de 0.980 por lo que cumple el criterio de aceptación.

Linealidad del método

16. Se comprobó que la curva de linealidad del método tiene un modelo matemático $y = 0.9032x + 7.3257$, un coeficiente de correlación (r) de 0.990 y un coeficiente de determinación (r^2) de 0.980 por lo que cumple el criterio de aceptación.

Precisión

17. Se demostró que la desviación estándar máxima reportada de las lecturas realizadas a las muestras analizadas de sílice es de 2.16333 para la concentración y de 0.01900 para la absorbancia obtenidos por el espectrofotómetro y que el coeficiente de variación es menor del 15% cuando la concentración es mayor o igual que 10 mg/L, por lo que se cumple el criterio de aceptación.

Exactitud

18. Se demostró que el error relativo porcentual de las lecturas de concentración de sílice obtenidas por el espectrofotómetro es menor del 10% cuando la concentración es mayor o igual que 40 mg/L. Además se comprobó que el porcentaje de recuperación de sílice se encuentra entre 93.1 % y 110.9%, por lo que cumple el criterio de aceptación establecido.

Sensibilidad

19. Se determinó que el límite de detección instrumental es de 2.40 mg/L.

20. Se comprobó que el límite de detección del método es de 8.63 mg/L bajo las condiciones del laboratorio de control de calidad y es 8 veces mayor que el referido por el método Hach.

21. Se verificó que el límite de cuantificación del método es de 19.12 mg/L bajo las condiciones del laboratorio de control de calidad y es 10 veces mayor que el referido por el método Hach.

Análisis de varianza para los diferentes analistas

22. Se demostró que la lectura de la concentración de sílice obtenida por el espectrofotómetro de cada una de las muestras es independiente del analista que realice el método cumpliendo de esta manera el criterio de aceptación.

Robustez

23. Se comprobó que la lectura de concentración de sílice obtenida por el espectrofotómetro es independiente del rango de temperatura que tengan las muestras analizadas.

Validación de método para la determinación de fosfonatos

Factor que relaciona los fosfatos con los fosfonatos

24. Se comprobó que el factor que relaciona los fosfatos con los fosfonatos en el espectrofotómetro lo describe el modelo matemático $y = 6.2354x + 0.808$, con un coeficiente de correlación (r) de 0.997 y un coeficiente de determinación (r^2) de 0.993.

Curva de calibración

25. Se comprobó que la curva de calibración del método de fosfonatos tiene un modelo matemático $y = 0.0504x + 0.0057$, un coeficiente de correlación (r) de 0.997 y un coeficiente de determinación (r^2) de 0.994 por lo que cumple el criterio de aceptación.

Linealidad del método

26. Se comprobó que la gráfica de linealidad del método tiene un modelo matemático $y = 0.9858x + 0.0115$, con un coeficiente de correlación (r) de 0.997 y un coeficiente de determinación (r^2) de 0.994 por lo que cumple el criterio de aceptación.

Precisión

27. Se demostró que la desviación estándar máxima obtenida de las lecturas realizadas de las muestras analizadas de fosfonatos es de 0.80513 para la concentración y de 0.03607 para la absorbancia. Además el coeficiente de variación es menor del 15% cuando la concentración de la muestra analizada es mayor o igual que 4 mg/L, por lo que se cumple el criterio de aceptación.

Exactitud

28. Se demostró que el error relativo porcentual de las lecturas de concentración de fosfonatos obtenidas por el espectrofotómetro es menor del 10% en concentraciones mayores o iguales a 4 mg/L de las muestras analizadas. Además se comprobó que el porcentaje de

29. recuperación se encuentra entre 90.63% y 100%, por lo que cumple el criterio de aceptación establecido.

Sensibilidad

30. Se determinó que el límite de detección instrumental es de 0.37 mg/l.

31. Se comprobó que el límite de detección del método es de 2.07 mg/L bajo las condiciones del laboratorio de control de calidad y es 10 veces mayor que el referido por el método Hach.

32. Se verificó que el límite de cuantificación del método es de 3.67 mg/L bajo la condiciones del laboratorio de control de calidad y es 7 veces mayor que el referido por el método Hach.

Análisis de varianza para los diferentes analistas

33. Por medio de un análisis de varianza se demostró que la lectura de la concentración de fosfonatos obtenida por el espectrofotómetro de cada una de las muestras es independiente del analista que realice el método cumpliendo de esta manera el criterio de aceptación.

Conclusión general

La validación de los métodos para la determinación de hierro, sílice y fosfonatos comprueba que éstos son aptos para su aplicación en el análisis del agua de calderas y torres de enfriamiento, realizados a una temperatura de 22 °C y una presión de 1 atmósfera dentro del laboratorio de control de calidad de una planta generadora de energía eléctrica, ya que se cumplieron todos los criterios de aceptación establecidos.

RECOMENDACIONES

1. Se propone seguir el procedimiento presentado en el informe de validación, respetando acondicionamiento de muestra, reactivos, lista de equipos e instrumentos, tiempos de reacción y tener buenas prácticas de laboratorio, ya que esto garantiza que se cumplen todos los criterios de aceptación establecidos dentro de dicho informe evitando de esta manera resultados erróneos.
2. Continuar con la validación de los métodos espectrofotométricos utilizados dentro del laboratorio de control de calidad para obtener resultados confiables y comprobar que éstos son útiles para el uso previsto.
3. Que el laboratorio de control de calidad cumpla con las directrices establecidas por la Norma Técnica Guatemalteca COGUANOR NTG/ISO/IEC para poder demostrar que posee un sistema de gestión, que es técnicamente competente y capaz de generar resultados válidos, logrando así la acreditación.
4. Compartir con el proveedor de la compañía Hach, que tiene contacto con la infraestructura técnica de la empresa Duke Energy Guatemala, la validación de los métodos para la determinación de hierro, sílice y fosfonatos que se presentan en este proyecto, para que esta compañía tenga conocimiento de los resultados obtenidos por medio de los procedimientos y kits de reactivos sugeridos, bajo las condiciones de laboratorio de control de calidad de dicha empresa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.** Volumen No.1. España: Díaz Santos, 1992.
2. Hach Water Analysis Handbook Procedures. **Iron, Total, Ferrover Method 8008.** 5th edition. 2008.
(<http://www.hach.com/fmmimghach?/CODE%3ADOC316.53.0105315595%7C1>) (Septiembre 2009)
3. Hach Water Analysis Handbook Procedures. **Silica HR Method 8185.** 5th edition. 2008.
(<http://www.hach.com/fmmimghach?/CODE%3ADOC316.53.0113315674%7C1>) (Septiembre 2009)
4. Hach Water Analysis Handbook Procedures. **Phosphonates Method 8007.** 5th edition. 2008.
(<http://www.hach.com/fmmimghach?/CODE%3ADOC316.53.0110915650%7C1>) (Septiembre 2009)
5. Hach Company. **Iron chemistry explained.**
(http://www.hach.com/fmmimghach?/CODE%3AEX_IRON15805%71)
(Septiembre 2010)
6. Chao, Lingoln L. **Introducción a la estadística.** México: Continental, 1990.
7. Walpole, Ronald E. y Raymond H. Myers. **Probabilidad y estadística.** 4ª ed. México: McGraw-Hill. S.A, 1989.

BIBLIOGRAFÍA

1. Clescerl S. Lenore. **Methods for the examination of water and wastewater**. 20th Edition.
2. Chao, Lingoln L. **Introducción a la estadística**. México: Continental,1990.
3. Hach Company. **Manual de análisis de agua**. 2^a ed. en español. Estados Unidos, 2000.
4. Hach Water Analysis Handbook Procedures. **Iron, Total, Ferrover Method 8008**. 5th edition. 2008. (<http://www.hach.com/fmmimghach?/CODE%3ADOC316.53.0105315595%7C1>) (Septiembre 2009)
5. Hach Water Analysis Handbook Procedures. **Silica HR Method 8185**. 5th edition. 2008. (<http://www.hach.com/fmmimghach?/CODE%3ADOC316.53.0113315674%7C1>) (Septiembre 2009)
6. Hach Water Analysis Handbook Procedures. **Phosponates Method 8007**. 5th edition. 2008. (<http://www.hach.com/fmmimghach?/CODE%3ADOC316.53.0110915650%7C1>) (Septiembre 2009)
7. Hach Company. **Iron chemistry explained**. (http://www.hach.com/fmmimghach?/CODE%3AEX_IRON15805%71) (Septiembre 2010)
8. **Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales**.Volumen No.1. España Díaz Santos, 1992.
9. Norma Técnica Guatemalteca: "COGUANOR NTG/ISO/IEC 17025"

10. R. A. DAY, A. L. Underwood. **Química Analítica Cuantitativa**. 5ª ed. México: Prentice-Hall Hispanoamericana, 1989.

11. Walpole, Ronald E. y Raymond H. Myers. **Probabilidad y estadística**. 4ta.ed. México: McGraw-Hill. S.A, 1989.

APÉNDICES

- **APÉNDICE I:** Criterio de selección del método FerroVer.
- **APÉNDICE II:** Criterio de selección de método de inferencia de robustez.
- **APÉNDICE III:** Diagrama de Ishikawa.

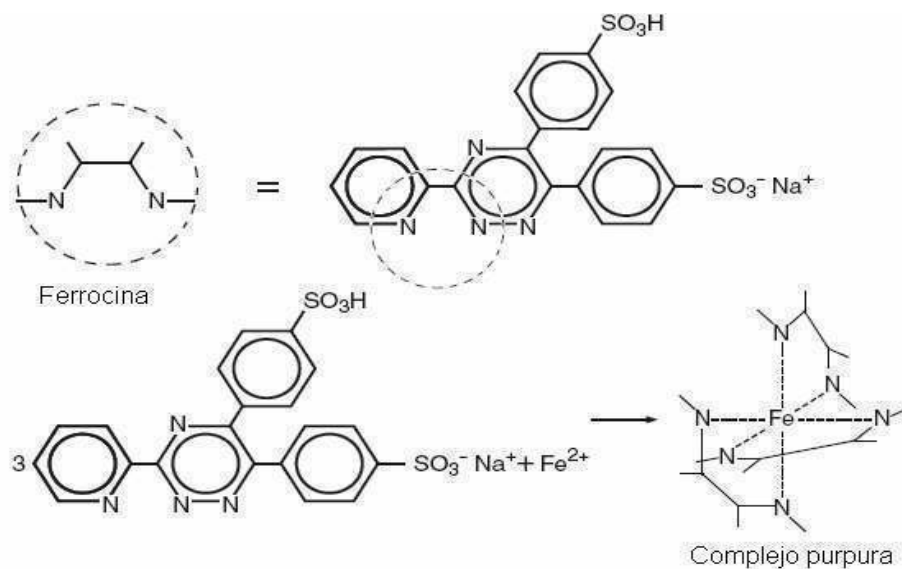
APÉNDICE I: CRITERIO DE SELECCIÓN DE MÉTODO FERROVER

MÉTODO DE FERROCINA Y 1,10 FENANTROLINA

El hierro ferroso forma con rapidez complejos coloreados al reaccionar con ciertos agentes quelantes. En general, los agentes quelantes de uso más común en análisis de hierro tienen dos átomos de nitrógeno adyacentes que forman enlaces de coordinación con el Fe^{2+} . El nitrógeno funciona de esta manera porque tiene un par de electrones “libres” (es una base de Lewis) que pueden ser rápidamente compartidos con el catión metálico que es un ácido de Lewis.

Método de ferrocina

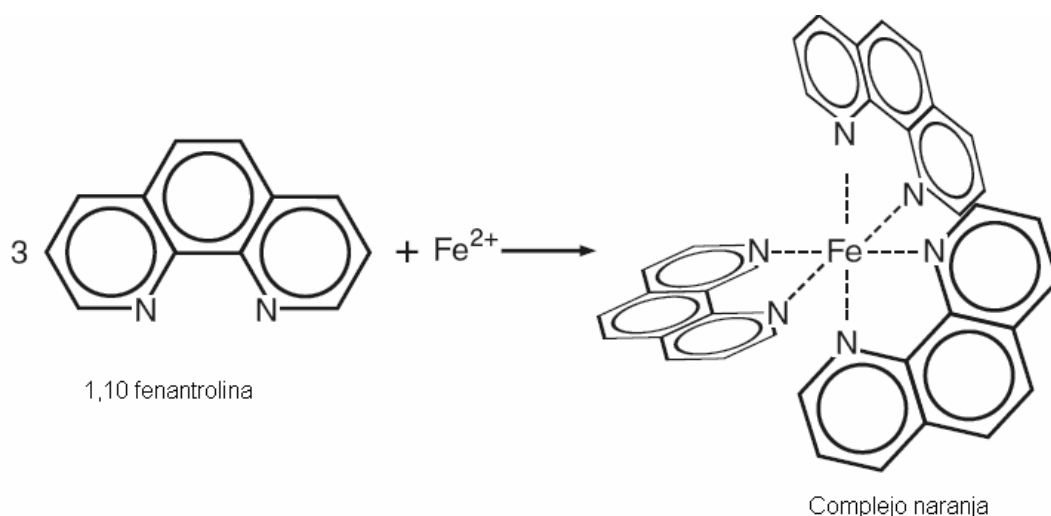
El método de ferrocina para determinación de hierro es dos veces más sensible que el método 1,10 fenantrolina. Es altamente específico para el hierro y forma un complejo estable. La reacción química de la ferrocina con el hierro se muestra a continuación:



Fuente: Referencia 5

Método 1,10 fenantrolina

El método de 1,10 fenantrolina es la prueba más conocida para la determinación de hierro. El procedimiento de Hach utiliza el reactivo para hierro, FerroVer, que contiene 1,10 fenantrolina combinado con un agente reductor, para convertir todas las formas más resistentes de hierro presente en la muestra a hierro ferroso. La reacción química de 1,10-fenantrolina con el hierro se muestra a continuación:



Fuente: Referencia 5

El Fe^{2+} tiene un número de coordinación de seis para este tipo de reacción, lo que significa que puede aceptar seis pares de electrones del agente quelante. Así pues, cuando el agente quelante sólo tiene dos átomos de nitrógeno que están en una posición en que pueden reaccionar con el hierro, se requieren tres moléculas de quelantes (suponiendo que el tamaño y la forma de la molécula no obstaculicen el arreglo). Este es el caso para ambos reactivos, 1,10-fenantrolina y ferrocina.

**Criterio de selección del método de FerroVer (1,10 fenantrolina) vrs
FerroZine (ferrocina)**

Nombre del método	FerroVer	FerroZine
Método Hach	8008	8147
Agente quelante	1,10 fenantrolina	ferrocina
Aplicación	Agua, aguas residuales y agua de mar	Agua y aguas residuales
Alcance del método	0.04 a 3.00 mg/L	0.009 a 1.400 mg/L
Ajustar pH	3 - 5	3.5 – 7.5
Reactivos a utilizar	Polvo reactivo para hierro FerroVer	Reactivo para hierro en solución FerroZine
Tiempo de reacción	3 minutos	5 minutos

Nombre del método	FerroVer		FerroZine	
	Sustancia	Concentración (mg/L)	Sustancia	Concentración (mg/L)
Sustancias que interfieren	Calcio	10,000	Hidróxidos	Hervir la muestra con el reactivo para hierro FerroZine durante un minuto en un baño de agua hirviendo. Enfriar a 24 °C y aforar con agua desionizada hasta tener otra vez 25 ml de muestra, esto realizarlo antes de tomar el tiempo de reacción.
	Molibdato de molibdeno	50.0		
	Altos niveles de hierro	Inhibe el color		

El laboratorio de control de calidad de la empresa Duke Energy Guatemala planta Arizona, utilizó para la determinación de hierro en el agua el método FerroVer, (que utiliza como agente quelante 1,10 fenantrolina) por algunas ventajas que este tiene sobre el método FerroZine (que utiliza como agente quelante la ferrocina).

Las ventajas del método FerroVer sobre el método FerroZine radica en lo siguiente:

1. Dentro del laboratorio es necesario realizar diariamente una serie de análisis al agua de torres de enfriamiento y calderas, por lo que el tiempo que se lleva realizar cada uno de los ensayos es un factor importante A tomarse en cuenta. por lo que el método FerroVer necesita un tiempo de reacción más corto comparado al que necesita el método FerroZine.
2. La alcalinidad del agua de una caldera se debe al dióxido de carbono disuelto, iones bicarbonato, iones carbonato e iones hidróxido y como se muestra en la tabla anterior una de las sustancias que interfieren en el método FerroZine son los hidróxidos. Para que estos no interfieran en la determinación de hierro utilizando este método es necesario realizar lo siguiente:
 - a. Hervir la muestra con el reactivo para hierro FerroZine durante un minuto en un baño de agua hirviendo.
 - b. Posteriormente se debe enfriar a 24 °C
 - c. Aforar con agua desionizada hasta tener otra vez 25 ml de muestra
 - d. Luego tomar el tiempo de reacción y por ultimo efectuar la medición.

Mientras que en el método de FerroVer no debe realizarse tal procedimiento pues los hidróxidos no interfieren en dicho método.

3. La empresa está acreditada bajo la norma ISO 14000, por lo que se prefiere el reactivo utilizado en el método FerroVer ya que no representa ningún peligro para el medio ambiente comparado con reactivo utilizado en el método FerroZine.

Por lo anteriormente mencionado la razón fundamental de la elección e implementación del método FerroVer es que cumple con los estándares de calidad requeridos haciendo un uso eficiente y eficaz de los recursos de la empresa ya que la optimización de tiempo de los análisis así como disminuye el uso de recursos y reactivos en el laboratorio de control de calidad.

APÉNDICE V: CRITERIO DE SELECCIÓN DE MÉTODO DE INFERENCIA DE ROBUSTEZ

El establecer la capacidad de un procedimiento analítico para soportar pequeños cambios de uno o más factores y conocer como estos afectan el resultado, determina la robustez de un método específico. Esta robustez se puede determinar mediante distintas herramientas estadísticas, las cuales se indican a continuación:

PRUEBA t

En la mayor parte de los casos el investigador posee solamente datos muestrales y no conoce la desviación típica de una población. Por fortuna, se dispone de técnicas para probar hipótesis bajo tal condición. Cuando la muestra involucrada es pequeña es muy posible que la desviación típica muestral (s) sea bastante distinta de la desviación típica de la población σ ; en consecuencia, esto ni puede utilizarse como puntuación Z. También se le conoce como t de Student y su distribución muestral a menudo es denominada **distribución t de Student** (referencia 6, página 301).

La distribución t se basa en la consideración de que la población a partir de la cual se obtiene la muestra tiene una distribución normal, o al menos aproximadamente normal. Dado este hecho, está permitido que el investigador utilice la distribución t para probar la hipótesis acerca de la media de la población o de la diferencia entre dos medias, aun cuando se desconozca la desviación típica de la población (referencia 6, página 302).

➤ **Pruebas para la media de la población**

Cuando una muestra es pequeña la varianza muestral (s^2) puede desviarse mucho de la varianza de la población (σ^2), llegando a tanto que una decisión tomada en base a la puntuación Z podría contener un serio error. Bajo tales circunstancias, debe utilizarse la prueba t, prueba que implica el empleo de la distribución t (referencia 6, página 307).

➤ **Prueba para la diferencia entre dos medias**

Cuando dos poblaciones se distribuyen normalmente o casi en forma normal, y cuando al menos un tamaño de muestra es pequeño (menos de 30), se utiliza la prueba t para tomar decisiones acerca de las diferencias entre las medias de la población (referencia 6, página 312).

➤ **Muestras independientes**

Se considera que dos muestras son independientes si las observaciones de una muestra no están relacionadas en ninguna forma con las observaciones de la otra. Cuando se realicen pruebas acerca de la media entre dos medias de la población en base a muestras independientes, deberá realizarse una consideración adicional; las dos poblaciones tienen una varianza idéntica (referencia 6, página 312).

PRUEBA f

Se presenta métodos de inferencia estadística para la diferencia entre dos varianzas y para la diferencia entre tres o más medias. La prueba f se utiliza principalmente para probar la igualdad entre dos varianzas. El procedimiento de inferencia estadística para la igualdad entre tres o más medias comúnmente se denomina análisis de varianza, el cual implica un

análisis de la variabilidad de las medias de las muestras obtenidas a partir de las poblaciones que se están considerando (referencia 6, página 371).

➤ **Análisis de varianza**

Por medio de esta se puede decidir si las diferencias entre tres o más medias muestrales refleja diferencias reales en las medias de las poblaciones a partir de las cuales se tomaron las muestras o si pueden atribuirse al azar. Entonces siempre que vayan a compararse tres o más medias muestrales unas con otras, la prueba t se vuelve inadecuada. Deberá utilizarse alguna otra técnica para probar la hipótesis de que las medias están calculadas de muestras tomadas a partir de poblaciones con media idéntica. A tal técnica generalmente se le conoce como análisis de varianza.

➤ **Pruebas para la igualdad de diversas varianzas**

Aunque la razón f que se obtiene con el procedimiento del análisis de varianza no es sensible a fallos de la suposición de varianzas iguales para las k poblaciones normales si las muestras son de igual tamaño, debe tenerse precaución y efectuar una prueba preliminar sobre la homogeneidad de las varianzas (referencia 7, página 518). En el caso de muestras de tamaños distintos, es claramente aconsejable realizar una prueba como ésta, si existe duda razonable acerca de la homogeneidad de las varianzas de la población. Aquí se mencionan dos pruebas que se utilizan para determinar la igualdad de varianzas:

- **La prueba de Bartlett:** se basa en un estadístico cuya distribución muestral proporciona valores críticos exactos cuando los tamaños de muestra son iguales. Dichos valores críticos para tamaños iguales de muestras también pueden utilizarse para obtener aproximaciones muy

▪ exactas de los valores críticos para tamaños distintos de muestras. Ésta es la que se utiliza con más frecuencia.

▪ **La prueba de Cochran:** brinda un procedimiento de cálculo sencillo; aunque esta limitado a situaciones en que los tamaños de las muestras son iguales (referencia 7, página 521). Es útil en particular para detectar si alguna de las varianzas es mucho mayor que las demás.

COMPARACIONES MÚLTIPLES

El análisis de varianza es un procedimiento poderoso para probar la homogeneidad de un conjunto de medias. No obstante, si se rechazara la hipótesis nula y se aceptara la alternativa que se planteó, acerca de que no todas las medias son iguales, aún no se sabría cuáles de las medias poblacionales son iguales y cuáles diferentes. Así, puede hacerse la partición de la variación entre los tratamientos, en componentes con un solo grado de libertad, y así atribuir las proporciones de esta variación a contrastes específicos. Sin embargo, hay situaciones en que el empleo de contrastes no es un enfoque apropiado. Es frecuente que sea de interés efectuar varias (quizá todas las que sea posible) **comparaciones por pares** entre los tratamientos. En realidad, una comparación por pares puede verse como un contraste simple, es decir, una prueba de

$$H_0 : \mu_i - \mu_j = 0$$

$$H_a : \mu_i - \mu_j \neq 0$$

para toda $i \neq j$. Todas las comparaciones posibles por pares entre las medias pueden ser muy benéficas cuando no se conocen a priori contrastes complejos particulares (referencia 7, página 527).

➤ Prueba de Tukey

Hay varios métodos estándar para realizar comparaciones por pares que den credibilidad a la tasa del error tipo I. Aquí se analizarán dos de ellos. El primero, denominado procedimiento de Tukey, permite la formación de intervalos de confianza de $(1-\alpha)$ 100% para todas las comparaciones por pares. El método se basa en la distribución del rango studentizado. El punto apropiado del percentil es una función de α , k , v = grados de libertad para s^2 . El método de Tukey de comparaciones por pares implica encontrar

diferencias significativas entre medias i , j ($i \neq j$) si $\left| \bar{y}_i - \bar{y}_j \right|$ excede

$q[\alpha, k, v] \sqrt{\frac{s^2}{n}}$ (referencia 7, página 529). Es una de las pruebas más

utilizadas para la determinación de la robustez en el que pueden utilizarse ocho análisis distintos para determinar el efecto de la variación de 7 factores diferentes de un procedimiento analítico.

CRITERIO DE SELECCIÓN DE MÉTODO DE INFERENCIA DE ROBUSTEZ

En la validación efectuada se realizó el análisis de robustez del método para la determinación de hierro, donde el procedimiento establecido por Hach explica que se darán resultados confiables si las muestras tienen un pH de 3-5 por lo que se evaluaron dos grupos de 7 muestras, uno donde todas las muestras tenían el pH dentro del rango que menciona y el otro donde todas las muestras tenían el pH fuera del rango. También se realizó el análisis de robustez del método para la determinación de sílice donde el procedimiento establecido por Hach explica que se darán resultados confiables si las muestras tienen una temperatura de 15°C- 25°C por lo que se evaluaron dos grupos de 7 muestras, uno donde todas las muestras tenían la temperatura dentro del rango mencionado y el otro donde todas las

muestras tenían una temperatura fuera del rango. Para realizar el análisis primero se realizó la prueba de Bartlett para determinar si las varianzas de ambos grupos eran iguales, esta prueba se prefirió por las siguientes razones:

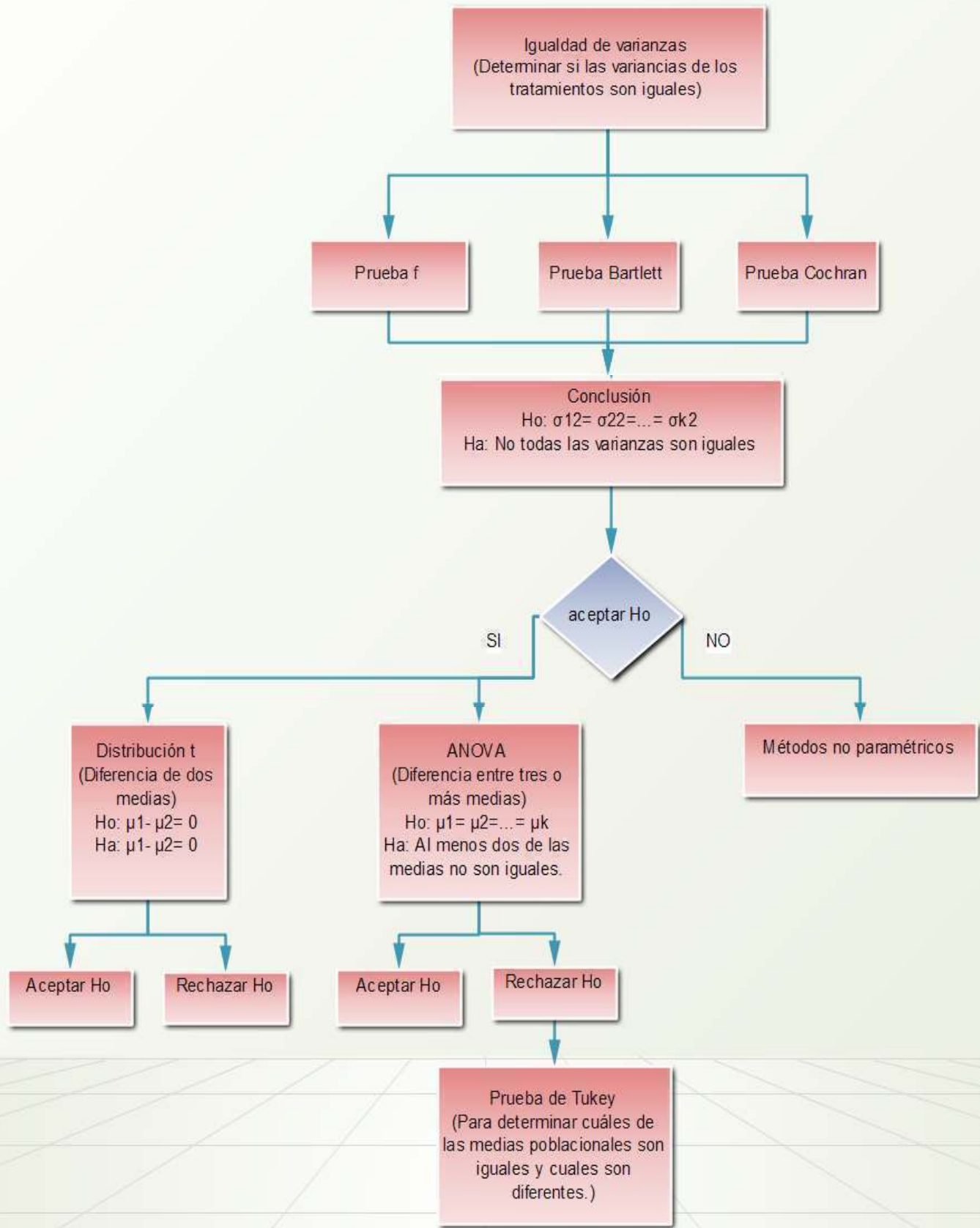
- Proporciona valores críticos exactos cuando los tamaños de muestra son iguales.
- Puede utilizarse para obtener aproximaciones muy exactas de los valores críticos para tamaños distintos de muestras.
- Es la que se utiliza con mayor frecuencia.

Pero también es factible utilizar la prueba F pues solo se desea verificar la diferencia entre dos varianzas ó la prueba de Cochran ya que se utiliza para situaciones en las que los tamaños de las muestras son iguales como en este caso y también es útil para detectar si alguna de las varianzas es mucho mayor que las demás.

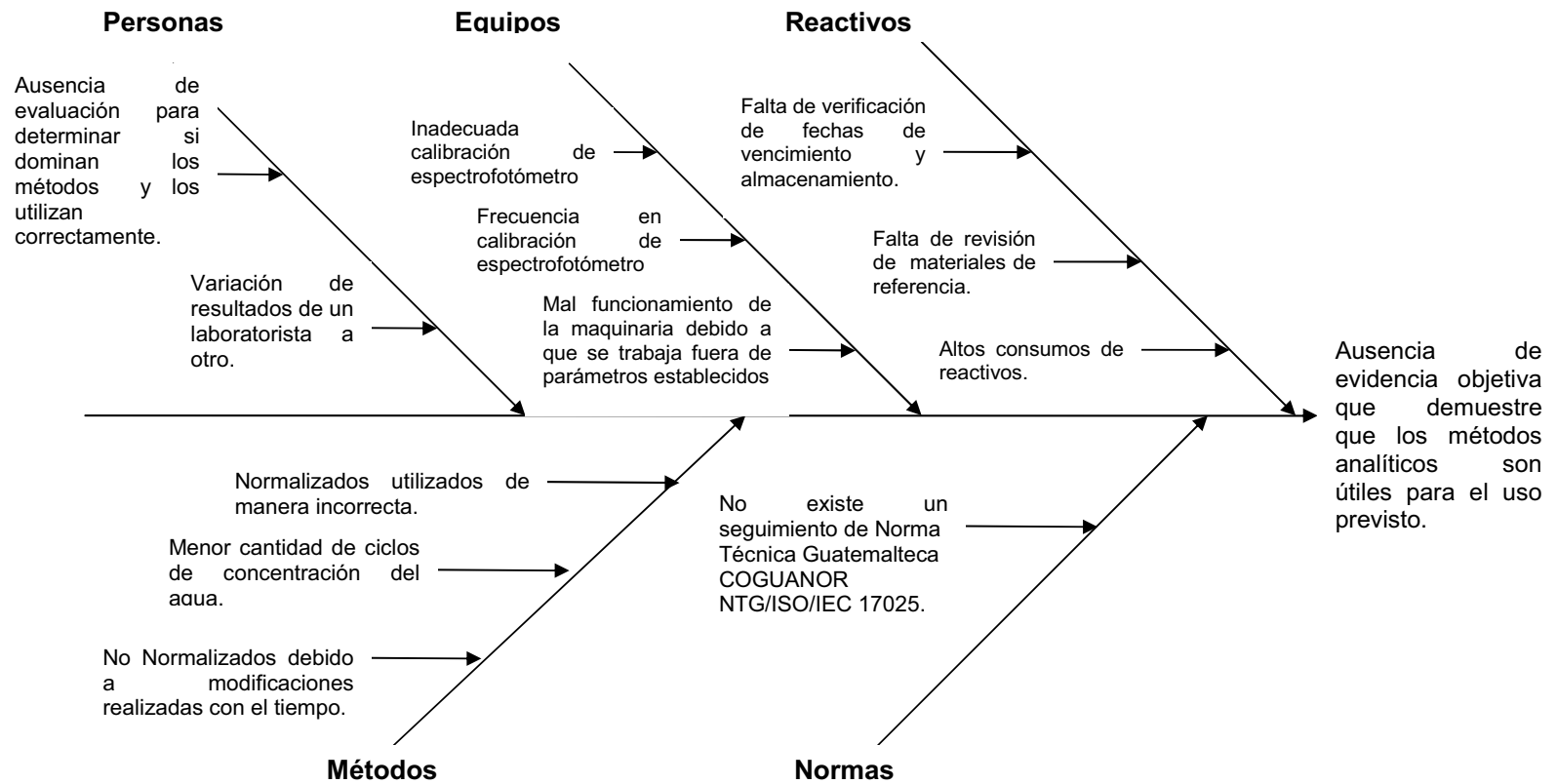
Luego para terminar el análisis de robustez se utilizó la distribución t de Student por las siguientes razones:

- El tamaño de los dos grupos de muestras es menor de 30.
- Los dos grupos de muestras analizados son independientes y tienen varianzas iguales.
- Se requiere probar hipótesis acerca de la diferencia entre dos medias.

Criterio de selección de método de inferencia de robustez



APÉNDICE III: Diagrama Ishikawa



ANEXOS

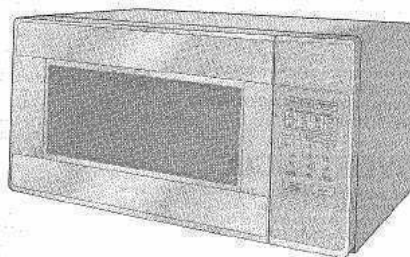
ANEXO 1. ESPECIFICACIONES DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS.



Horno de Microondas

Manual del Usuario

MW1050



Código No.: DE68-02975A

Apéndice

Especificaciones

Modelo	MW1050
Capacidad	55.2 ltr
Control	91 niveles de potencia y 99 programas
Cuando se enciende	80 segundos de espera
Fuente de energía	220V/50Hz
Salida	1000 Watts
Salida de potencia	700 Watts
Dimensiones externas	51.7 (Ancho) x 38.7 (Alto) x 37.8 (Profundidad) cm
Dimensiones internas	30.7 (Ancho) x 25.2 (Alto) x 24.8 (Profundidad) cm
Peso neto/Bruto	13.5/15.0 kg

WW
DW
PW

DR/2500 + DR/2400 – Espectrofotómetro para el laboratorio y portátil.



DR/2500 – el espectrofotómetro especialmente adecuado para agua potable y aplicaciones industriales en el laboratorio.



Pantalla táctil – para un manejo fácil y sin problemas.

Espectrofotómetro DR/2500 para el laboratorio.

Características ópticas excelentes y máxima comodidad para el usuario aseguran un funcionamiento óptimo en el laboratorio:

- Más de 130 métodos HACH pre-programados
- Funciones escaneado completas
- Medidas de múltiples longit. onda
- pHmetro integrado
- Capacidad de almacenamiento de datos ampliada

→ DR/2400 como laboratorio de aguas portátil totalmente equipado: véase la página 68 y sig.

Cualidades compartidas por el DR/2400 y el DR/2500.

Además del sistema óptico permanentemente ajustado, los dos espectrofotómetros se caracterizan por su extraordinaria comodidad para el usuario. La pantalla táctil permite acceder fácilmente a los métodos HACH pre-programados – junto con 50 tests definidos por el usuario.

Selección automática de la longitud de onda, adaptador flexible de cubetas, óptima gestión de los datos de medición – el DR/2400 y el DR/2500 ofrecen una perfecta combinación de tecnología superior y diseño práctico.

Espectrofotómetro DR/2400 – tecnología superior para uso in situ.

El DR/2400 no es sólo un instrumento fácil de usar sino que también satisface todos los requisitos del análisis in situ:

- Más de 100 métodos HACH pre-programados
- Funcionamiento sin conexión a la red, con indicación del estado de las baterías
- Construcción compacta, robusta, sin piezas móviles
- Almacenamiento de datos in situ de acuerdo con GLP



DR/2400 – espectrofotometría precisa,
Independiente de la red eléctrica

DR/2400 y DR/2500: especificaciones técnicas.

Modelo	DR/2500	DR/2400
Ref.	5900002	5940002
Gama de longitudes de onda	365 - 880nm	400 - 880nm
Precisión de longitud de onda	± 1nm	± 1nm
Resolución de longitud de onda	1 nm	1 nm
Selección de longitud de onda	Manual o, dependiendo del método, automática	Manual o, dependiendo del método, automática
Calibración	Automática	Automática
Anchura de banda espectral	4 nm	4 nm
Luz difusa	< 0,3% de transmitancia a 430 nm	< 0,3% de transmitancia a 430 nm
Linealidad	< 0,5% en todo el rango de medida	0,005 Abs. de 0 - 0,5 Abs.
Métodos	Más de 130 métodos pre-programados, pueden programarse 50 métodos del usuario	Más de 100 métodos pre-programados, pueden programarse 50 métodos del usuario
Características especiales	pH metro integrado*	-
Compatibilidad de las cubetas	Cubetas circulares de 11 mm a 2,54 cm, cubetas rectangulares de 10 y 50 mm y 2,54 cm	Cubetas circulares de 16 mm y 2,54 cm, cubetas rectangulares de 10 mm
Cubeta de flujo continuo	Camino óptico de 2,54 cm, opcional	Camino óptico de 2,54 cm, opcional
Almacenamiento de datos	1.000 valores medidos, conforme a GLP	1.000 valores medidos, conforme a GLP
Pantalla	320x240 pixels, con retroiluminación	320x240 pixels, con retroiluminación
Interfases	Serie RS232	Serie RS232
Alimentación	95 - 240 V, 50/60 Hz, automática	95 - 240 V, 50/60 Hz, automática y funcionamiento a baterías
Impresora	Externa, por medio de RS232, opcional	Externa, por medio de RS232, opcional
Dimensiones	38 cm x 19 cm x 13,5 cm	32 cm x 18,7 cm x 17,8 cm

* Especificaciones técnicas del pHmetro integrado: véase la página 17, SENSION 1

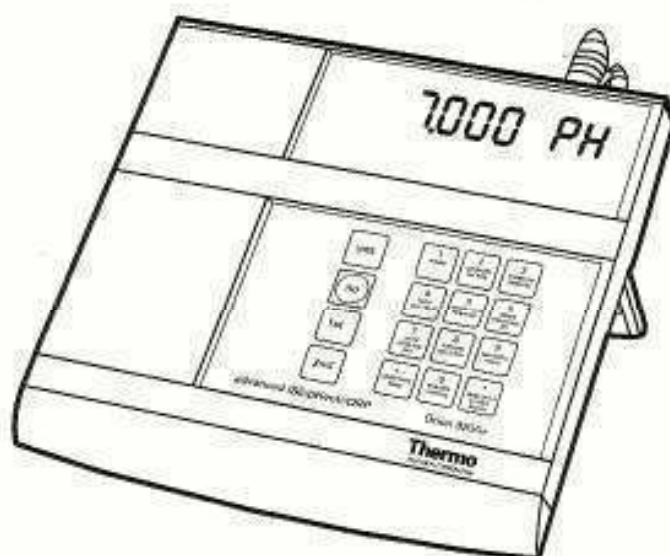
→ Todos los tests para DR/2400 y DR/2500: véase la página 52 y sigs.

Orion 410A+, 420A+,
520A+, 525A+,
710A+, 720A+,
920A+

Orion Aplus™

Benchtop pH and pH/ISE Meters

INSTRUCTION MANUAL



Analyze • Detect • Measure • Control™

Thermo
ELECTRON CORPORATION

SPECIFICATIONS

	410Aplus	420Aplus	520Aplus	525Aplus
pH range	-2.000 to 19.999	-2.000 to 19.999	-2.000 to 19.999	-2.000 to 19.999
resolution	0.001/0.01/0.1pH	0.001/0.01/0.1pH	0.001/0.01/0.1pH	0.001/0.01/0.1pH
relative accuracy	±0.005	±0.005	±0.005	±0.005
slope	80 to 120%	80 to 120%	80 to 120%	80 to 120%
concentration range	NA	NA	NA	NA
resolution	NA	NA	NA	NA
relative accuracy	NA	NA	NA	NA
temperature	-5.0 to 105.0°C	-5.0 to 105.0 °C	-5.0 to 105.0 °C	-5.0 to 105.0 °C
resolution	0.1 °C	0.1 °C	0.1 °C	0.1 °C
relative accuracy	±1.0 °C	±1.0 °C	±1.0 °C	±1.0 °C
millivolt range	NA	-1000.0 to +1000.0	-1000.0 to +1000.0	-1000.0 to +1000.0
resolution	NA	0.1 mV	0.1 mV	0.1 mV
relative accuracy	NA	±0.2 mV or ±0.05% of reading whichever is greater	±0.2 mV or ±0.05% of reading whichever is greater	±0.2 mV or ±0.05% of reading whichever is greater
relative millivolt range	NA	-1999.9 to +1999.9	-1999.9 to +1999.9	-1999.9 to +1999.9
resolution	NA	0.1 mV	0.1 mV	0.1 mV
relative accuracy	NA	±0.2 mV or ±0.05% of reading whichever is greater	±0.2 mV or ±0.05% of readings whichever is greater	±0.2 mV or ±0.05% of reading whichever is greater
display	Custom LCD	Custom LCD	Custom 2-color vacuum fluorescent with 17 character prompt line	Custom 2-color vacuum fluorescent with 17 character prompt line
inputs	One BNC, One pin tip, ATC, power, RS232	One BNC, One pin tip, ATC, power	One BNC, One pin tip, ATC, power, RS232, Karl Fischer	Two BNC, Two pin tip, ATC, power, RS232, Karl Fischer
outputs	RS232	RS232	RS232, 2.5 mm pin recorder	RS232, 2.5 mm pin recorder
power requirements	9 VDC line converter 110 or 220 VAC 50/60 Hz wall outlet	9 VDC line converter 110 or 220 VAC 50/60 Hz wall outlet	9 VDC line converter for either 110 or 220 VAC 50/60 Hz wall outlet	9 VDC line converter for either 110 or 220 VAC 50/60 Hz wall outlet
input impedance	>10 ⁹ ohms	>10 ⁹ ohms	>10 ⁹ ohms	>10 ⁹ ohms
instrument drift	< 50 microvolts/°C	< 50 microvolts/°C	< 50 microvolts/°C	< 50 microvolts/°C
input bias current	< ± 1 picamp at 25°C and < ± 4 picamps over full operating range			
environmental requirements	5 to 45 °C and 5 to 85% relative humidity, non-condensing			
meter dimensions	8.08 x 3.26 x 1.90 inches			
case	Dust and Splash Resistant, Chemical Resistant			

SPECIFICATIONS

	710Aplus	720Aplus	920Aplus
pH range	-2.000 to 19.999	-2.000 to 19.999	-2.000 to 19.999
<i>resolution</i>	0.001/0.01/0.1pH	0.001/0.01/0.1pH	0.001/0.01/0.1pH
<i>relative accuracy</i>	± 0.005	±0.002	±0.002
<i>slope</i>	80 to 120%	80 to 120%	80 to 120%
concentration range	0.000 to 19900	0.000 to 19900	0.000 to 19900
<i>resolution</i>	± one least significant digit	± one least significant digit	± one least significant digit
<i>relative accuracy</i>	±0.05% of reading	±0.5% of reading	±0.5% of reading
temperature	-5.0 to 105.0 °C	-5.0 to 105.0 °C	-5.0 to 105.0 °C
<i>resolution</i>	0.1 °C	0.1 °C	0.1 °C
<i>relative accuracy</i>	±1.0 °C	±1.0 °C	±1.0 °C
millivolt range	-1600.0 to +1600.0	-1600.0 to +1600.0	-1600.0 to +1600.0
<i>resolution</i>	0.1 mV	0.1 mV	0.1 mV
<i>relative accuracy</i>	±0.2 mV or ±0.05% of readings whichever is greater	±0.2 mV or ±0.05% of reading whichever is greater	±0.2 mV or ±0.05% of reading whichever is greater
relative millivolt range	-1999.9 to +1999.9	-1999.9 to +1999.9	-1999.9 to +1999.9
<i>resolution</i>	0.1 mV	0.1 mV	0.1 mV
<i>relative accuracy</i>	±0.2 mV or ±0.05% of reading whichever is greater	±0.2 mV or ±0.05% of readings whichever is greater	±0.2 mV or ±0.05% of reading whichever is greater
display	Custom LCD	Custom 2-color vacuum fluorescent with 17 character prompt line	Custom 2-color vacuum fluorescent with 17 character prompt line
inputs	two BNC, two pin tip ATC, power, RS232	two BNC, two pin tip ATC, power, RS232, Karl Fischer	two BNC, two pin tip ATC, power, Karl Fischer
outputs	RS232	RS232, 2.5 mm pin recorder	RS232, 2.5 mm pin recorder
power requirements	9 VDC line converter for either 110 or 220 VAC, 50/60 Hz wall outlet.	9 VDC line converter for either 110 or 220 VAC, 50/60 Hz wall outlet.	9 VDC line converter for either 110 or 220V VAC, 50/60 Hz wall outlet.
input impedance	>10 ¹¹ ohms	>10 ¹¹ ohms	>10 ¹¹ ohms
instrument drift	< 50 microvolts/°C	< 50 microvolts/°C	< 50 microvolts/°C
input bias current	< ± 1 picoamps at 20°C and < ± 4 picoamps over full operating range		
environmental requirements	5 to 45 °C and 5 to 85% relative humidity, non-condensing		
meter dimensions	8.08 x 3.26 x 1.00 inches		
case	Dust and Splash Resistant, Chemical Resistant		

ULTRAMETER II™

MODELS: 4P & 6P

PARAMETERS

- Conductivity
- Resistivity
- TDS
- Temperature
- ORP (6P only)
- pH (6P only)



RANGES

- 10 KΩ - 30 MΩ
- 0 - 9999 µS/cm
- 10 - 200 mg/l
- 0 - 14 pH
- ± 999 mV

CE

IP67
Waterproof
& Buoyant

uDock™

IR Data Transfer Port

The uDock™ Accessory Package includes uDock™, USB cable and Macintosh/PC application software for downloading data. Kits available.



APPLICATIONS

- Reverse Osmosis
- Hydroponics
- Desalination
- Process Verification
- Homeland Security
- Boilers & Cooling Towers
- Fountain Solutions for Printing
- Deionization
- Wastewater
- Environmental
- Laboratories
- Pharmaceutical
- Irrigation Water

BENEFITS AND FEATURES

- Tests up to six aqueous parameters (depending on model) - Conductivity, Resistivity, TDS, pH, ORP and Temperature
- Autoranging conductivity/TDS/resistivity
- Conductivity/TDS/Resistivity accuracy of ±1% of reading
- USER mode allows you to program cond/TDS conversion factor, temperature compensation factor, or disable temperature compensation
- pH accuracy of ±0.01 pH units
- Improved 4 electrode cell technology
- Waterproof to 1 meter/3 feet
- Full four-digit LCD display with superior resolution
- Download capability with optional uDock™
- Expanded memory storage for 100 readings with date & time stamp
- Real time clock

**ANEXO 2. NORMA COGUANOR NTG/ISO/IEC 17025 DEL APARTADO 5
“REQUISITOS TÉCNICOS” EN ADELANTE.**

**NORMA
TECNICA
GUATEMALTECA**

**COGUANOR NTG/
ISO/IEC 17 025**

1ª. Revisión

Sustituye a la Norma COGUANOR
NGR/COPANT/ISO/IEC 17 025.
Publicada el 27 de septiembre de 2001

**Requisitos generales para la competencia de los laboratorios
de ensayo y de calibración**



Comisión Guatemalteca de Normas
Ministerio de Economía

Edificio Centro Nacional de Metrología
Calzada Atanasio Tzul 27-32, zona 12
Teléfonos: (502) 2476-6784 al 87
Fax: (502) 2476-6777
Info-coguanor@mail.mineco.gob.gt
www.mineco.gob.gt

Referencia
ICS: 03.120.20

INDICE	Página
Prólogo	4
Prologo COGUANOR	5
Introducción	6
1 Alcance	7
2 Referencias normativas	8
3 Términos y definiciones	8
4 Requisitos de gestión	8
4.1 Organización	8
4.2 Sistema de gestión	9
4.3 Control de los documentos	10
4.3.1 Generalidades	10
4.3.2 Aprobación y emisión de los documentos	11
4.3.3 Cambios a los documentos	11
4.4 Revisión de las solicitudes, las ofertas y los contratos	11
4.5 Subcontratación de ensayos y de calibraciones	12
4.6 Compras de servicios y de suministros	13
4.7 Servicio al cliente	13
4.8 Quejas	13
4.9 Control del trabajo de ensayo o de calibración no conforme	14
4.10 Mejora	14
4.11 Acciones correctivas	14
4.11.1 Generalidades	14
4.11.2 Análisis de las causas	14
4.11.3 Selección e implementación de las acciones correctivas	15
4.11.4 Monitorización de las acciones correctivas	15
4.11.5 Auditorías adicionales	15
4.12 Acciones preventivas	15
4.13 Control de los registros	15
4.13.1 Generalidades	15
4.13.2 Registros técnicos	16
4.14 Auditorías internas	16
4.15 Revisiones por la dirección	17
5 Requisitos técnicos	17
5.1 Generalidades	17
5.2 Personal	18
5.3 Instalaciones y condiciones ambientales	19
5.4 Métodos de ensayo y de calibración y validación de los métodos	20
5.4.1 Generalidades	20
5.4.2 Selección de los métodos	20
5.4.3 Métodos desarrollados por el laboratorio	21
5.4.4 Métodos no normalizados	21
5.4.5 Validación de los métodos	21
5.4.6 Estimación de la incertidumbre de la medición	22
5.4.7 Control de los datos	23
5.5 Equipos	23
5.6 Trazabilidad de la medición.....	25
5.6.1 Generalidades	25
5.6.2 Requisitos específicos	25
5.6.3 Patrones de referencia y materiales de referencia	27
5.7 Muestreo	27
5.8 Manejo de los objetos a ensayar y a calibrar.....	28

C O N T I N Ú A

5.9 Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y de calibración	29
5.10 Informe de los resultados	29
5.10.1 Generalidades	29
5.10.2 Informes de ensayo y certificados de calibración	29
5.10.3 Informes de ensayo	30
5.10.4 Certificados de calibración	31
5.10.5 Opiniones e interpretaciones	31
5.10.6 Resultados de ensayo y de calibración obtenidos de laboratorios subcontratados ..	32
5.10.7 Transmisión electrónica de los resultados	32
5.10.8 Presentación de los informes y de los certificados	32
5.10.9 Enmiendas a los informes de ensayo y a los certificados de calibración	32
6 Correspondencia	33
Anexo A (Informativo) Referencias cruzadas nominales a la norma ISO 9001:2000	34
Anexo B (Informativo) Directrices para establecer aplicaciones para campos específicos....	36
Bibliografía	37

C O N T I N Ú A

Prólogo

ISO (Organización Internacional de Normalización) e IEC (Comisión Electrotécnica Internacional) forman el sistema especializado para la normalización mundial. Los organismos nacionales miembros de ISO e IEC participan en el desarrollo de las Normas Internacionales a través de comités técnicos establecidos por la organización respectiva, para tratar sobre campos particulares de la actividad técnica. Los comités técnicos de ISO e IEC colaboran en campos de interés mutuo. Otras organizaciones internacionales, públicas y privadas, vinculadas a ISO e IEC, también participan en el trabajo. En el campo de la evaluación de la conformidad, el Comité de ISO para la evaluación de la conformidad (CASCO) es responsable del desarrollo de Normas y Guías Internacionales

Las Normas Internacionales se redactan de acuerdo con las reglas establecidas en la Parte 2 de las Directivas ISO/IEC.

Los Proyectos de Normas Internacionales se circulan a los organismos nacionales para votación. La publicación como Norma Internacional requiere la aprobación de por lo menos el 75% de los organismos nacionales con derecho a voto.

Se hace notar la posibilidad de que algunos de los elementos de este documento puedan estar sujetos a derechos de patente. ISO e IEC no se responsabilizan de la identificación de ningún derecho de patente.

La Norma ISO/IEC 17025 fue preparada por el Comité CASCO de ISO.

Esta segunda edición anula y reemplaza a la primera edición (ISO/IEC 17025:1999), la cual ha sido revisada técnicamente.

C O N T I N Ú A

Prologo COGUANOR

La Comisión Guatemalteca de Normas (COGUANOR) es el Organismo Nacional de Normalización. Es una entidad adscrita al Ministerio de Economía cuya principal misión es la de proporcionar soporte técnico al sector productivo y protección al consumidor, por medio de la actividad de normalización.

La Comisión Guatemalteca de Normas preocupada por el desarrollo de la actividad productiva de bienes y servicios en el país, atiende las solicitudes de los sectores industrial, comercial, oficial y académico, a fin de elaborar o revisar las normas que se requieran con el objeto de mantenerlas actualizadas..

El estudio de la presente norma estuvo a cargo del Comité Técnico de Trabajo para la Elaboración de Normas para la Acreditación de Laboratorios, integrado por los miembros que se indican a continuación:

- Departamento de Toxicología / USAC
- Instituto de Nutrición para Centroamérica y Panamá (INCAP)
- Distribuidora Mercurio, S.A. (DISMERSA)
- Comisión Guatemalteca de Laboratorios/Avícola Villalobos
- Asociación de Químicos Biólogos de Guatemala
- Consultoras independientes
- Comisión Guatemalteca de Normas (COGUANOR)

C O N T I N Ú A

Introducción

La primera edición (1999) de esta Norma Internacional fue producto de la amplia experiencia adquirida en la implementación de la Guía ISO/IEC 25 y de la Norma EN 45001, a las que reemplazó. Contiene todos los requisitos que tienen que cumplir los laboratorios de ensayo y de calibración si desean demostrar que poseen un sistema de gestión, son técnicamente competentes y son capaces de generar resultados técnicamente válidos.

La primera edición hacía referencia a las Normas ISO 9001:1994 e ISO 9002:1994. Estas normas han sido reemplazadas por la Norma ISO 9001:2000, lo que hizo necesario alinear la Norma ISO/IEC 17025. En esta segunda edición se han modificado o agregado numerales sólo cuando se consideró necesario a la luz de la Norma ISO 9001:2000.

Los organismos de acreditación que reconocen la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración deberían usar esta Norma Internacional como la base para la acreditación. El capítulo 4 establece los requisitos para una gestión sólida. El capítulo 5 establece los requisitos para la competencia técnica en los tipos de ensayos o de calibraciones que el laboratorio lleva a cabo.

El uso creciente de los sistemas de gestión ha producido un aumento de la necesidad de asegurar que los laboratorios que forman parte de organizaciones mayores, o que ofrecen otros servicios, puedan funcionar de acuerdo con un sistema de gestión de la calidad que se considera que cumple la Norma ISO 9001 así como esta Norma Internacional. Por ello, se ha tenido el cuidado de incorporar todos aquellos requisitos de la Norma ISO 9001 que son pertinentes al alcance de los servicios de ensayo y de calibración cubiertos por el sistema de gestión del laboratorio.

Los laboratorios de ensayo y de calibración que cumplen esta Norma Internacional funcionarán, por lo tanto, también de acuerdo con la Norma ISO 9001.

La conformidad del sistema de gestión de la calidad implementado por el laboratorio, con los requisitos de la Norma ISO 9001, no constituye por sí sola una prueba de la competencia del laboratorio para producir datos y resultados técnicamente válidos. Por otro lado, la conformidad demostrada con esta Norma Internacional tampoco significa que el sistema de gestión de la calidad implementado por el laboratorio cumple todos los requisitos de la Norma ISO 9001.

La aceptación de los resultados de ensayo y de calibración entre países debería resultar más fácil si los laboratorios cumplen esta Norma Internacional y obtienen la acreditación de organismos que han firmado acuerdos de reconocimiento mutuo con organismos equivalentes que utilizan esta Norma Internacional en otros países.

El uso de esta Norma Internacional facilitará la cooperación entre los laboratorios y otros organismos y ayudará al intercambio de información y experiencia, así como a la armonización de normas y procedimientos.

C O N T I N Ú A

4.14.3 El área de actividad auditada, los hallazgos de la auditoría y las acciones correctivas que surjan de ellos deben ser registrados.

4.14.4 Las actividades de la auditoría de seguimiento deben verificar y registrar la implementación y efectividad de las acciones correctivas tomadas.

4.15 Revisiones por la dirección

4.15.1 La alta dirección del laboratorio debe efectuar periódicamente, de acuerdo con un calendario y un procedimiento predeterminados, una revisión del sistema de gestión y de las actividades de ensayo o de calibración del laboratorio, para asegurar su continua adecuación y efectividad, y para introducir los cambios o mejoras necesarios. La revisión debe tomar en cuenta:

la adecuación de las políticas y los procedimientos;

los informes del personal directivo y de supervisión;

el resultado de las auditorías internas recientes;

las acciones correctivas y preventivas;

las evaluaciones por organismos externos;

los resultados de las comparaciones interlaboratorios o de los ensayos de aptitud;

los cambios en el volumen y el tipo de trabajo;

la retroalimentación del cliente;

las quejas;

las recomendaciones para la mejora;

otros factores pertinentes, tales como las actividades del control de la calidad, los recursos y la formación del personal.

NOTA 1 Un periodo típico para efectuar una revisión por la dirección es una vez cada 12 meses.

NOTA 2 Los resultados deberían alinear el sistema de planificación del laboratorio e incluir las metas, los objetivos y los planes de acción para el año venidero.

NOTA 3 Una revisión por la dirección incluye la consideración de asuntos relacionados en las reuniones regulares de la dirección.

4.15.2 Los hallazgos de las revisiones por la dirección y las acciones que surjan de ellas deben ser registradas. La dirección debe asegurar que esas acciones sean realizadas dentro de un plazo apropiado y acordado.

5 Requisitos técnicos

5.1 Generalidades

5.1.1 Muchos factores determinan la exactitud y la confiabilidad de los ensayos o de las calibraciones realizados por un laboratorio. Estos factores incluyen elementos provenientes de:

los factores humanos (5.2);

C O N T I N Ú A

las instalaciones y las condiciones ambientales (5.3);

los métodos de ensayo y de calibración, y la validación de los métodos (5.4);

los equipos (5.5);

la trazabilidad de las mediciones (5.6);

el muestreo (5.7);

el manejo de los objetos a ensayar o a calibrar (5.8).

5.1.2 El grado en el que los factores contribuyen a la incertidumbre total de la medición difiere considerablemente según los ensayos (y los tipos de ensayo) y las calibraciones (y los tipos de calibración). El laboratorio debe tener en cuenta estos factores al desarrollar los métodos y procedimientos de ensayo y de calibración, en la formación y la cualificación del personal, así como en la selección y la calibración de los equipos que se utilizan.

5.2 Personal

5.2.1 La dirección del laboratorio debe asegurar la competencia de quienes operan los equipos específicos, realizan los ensayos o las calibraciones, evalúan los resultados y firman los informes de ensayo y los certificados de calibración. Al emplear personal en formación, se debe proveer una supervisión apropiada. El personal que realiza tareas específicas debe estar calificado sobre la base de una educación, formación y experiencia apropiadas, así como de habilidades demostradas, según sea requerido.

NOTA 1 En algunas áreas técnicas (por ejemplo, los ensayos no destructivos), se puede requerir que el personal que realiza ciertas tareas posea una certificación de personal. El laboratorio es responsable del cumplimiento de los requisitos especificados para la certificación de personal. Los requisitos para la certificación de personal podrían ser reglamentarios, estar incluidos en las normas para el campo técnico específico, o ser requeridos por el cliente.

NOTA 2 Además de las cualificaciones, la formación y la experiencia apropiadas, y del conocimiento satisfactorio del ensayo que lleva a cabo, el personal responsable de las opiniones e interpretaciones incluidas en los informes de ensayo también debería tener:

el conocimiento pertinente de la tecnología utilizada para la producción de los objetos, materiales, productos, etc. ensayados, o la forma en que éstos son utilizados o se pretenden utilizar, y de los defectos o las degradaciones que puedan ocurrir cuando están en uso;

el conocimiento de los requisitos generales contenidos en la legislación y las normas; y

la comprensión de la importancia de las desviaciones encontradas con respecto al uso normal de los objetos, materiales, productos, etc. concernientes.

5.2.2 La dirección del laboratorio debe formular las metas con respecto a la educación, formación y habilidades del personal del laboratorio. El laboratorio debe tener una política y procedimientos para identificar las necesidades de formación del personal y para proporcionarla. El programa de formación debe ser pertinente a las tareas presentes y futuras del laboratorio. Se debe evaluar la efectividad de las acciones tomadas en cuanto a la formación.

C O N T I N Ú A

5.2.3 El laboratorio debe utilizar personal que sea empleado, o esté bajo contrato, del laboratorio. Cuando se emplee personal técnico, contratado y adicional, y de apoyo clave, el laboratorio debe asegurar que dicho personal sea supervisado y competente, y que trabaje de acuerdo con el sistema de gestión del laboratorio.

5.2.4 El laboratorio debe mantener actualizadas las descripciones de los puestos de trabajo del personal administrativo, técnico y de apoyo clave involucrado en los ensayos o en las calibraciones.

NOTA Las descripciones de los puestos de trabajo pueden ser definidas de muchas maneras. Como mínimo, se debería definir lo siguiente:

las responsabilidades con respecto a la ejecución de los ensayos o de las calibraciones;

las responsabilidades con respecto a la planificación de los ensayos o de las calibraciones y a la evaluación de los resultados;

las responsabilidades para informar las opiniones e interpretaciones;

las responsabilidades con respecto a la modificación de los métodos y al desarrollo y la validación de nuevos métodos;

la experticia y experiencia requeridas;

las cualificaciones y los programas de formación;

las obligaciones administrativas.

5.2.5 La dirección debe autorizar personal específico para ejecutar tipos particulares de muestreo, de ensayo o de calibración, emitir informes de ensayo y certificados de calibración, dar opiniones e interpretaciones y operar tipos particulares de equipo. El laboratorio debe mantener registros de las autorizaciones pertinentes, la competencia, las cualificaciones educativas y profesionales, la formación, las habilidades y la experiencia de todo el personal técnico, incluido el personal contratado. Esta información debe estar fácilmente disponible y debe incluir la fecha en la que la autorización o la competencia es confirmada.

5.3 Instalaciones y condiciones ambientales

5.3.1 Las instalaciones de laboratorio para realizar los ensayos o las calibraciones, incluidas pero no limitadas a, las fuentes de energía, la iluminación y las condiciones ambientales, deben facilitar la ejecución correcta de los ensayos o de las calibraciones.

El laboratorio debe asegurar que las condiciones ambientales no invaliden los resultados o afecten adversamente la calidad requerida de cualquier medición. Se debe tener cuidado especial cuando el muestreo y los ensayos o las calibraciones se ejecuten en sitios distintos a las instalaciones permanentes del laboratorio. Los requisitos técnicos para las instalaciones y las condiciones ambientales que puedan afectar a los resultados de los ensayos y de las calibraciones deben estar documentados.

5.3.2 El laboratorio debe monitorizar, controlar y registrar las condiciones ambientales según lo requieran las especificaciones, los métodos y los procedimientos pertinentes, o cuando estas condiciones influyan en la calidad de los resultados. Se debe prestar la debida atención, por ejemplo, a la esterilidad biológica, el polvo, la interferencia electromagnética, la radiación, la humedad, el suministro eléctrico, la temperatura, y los niveles de ruido y vibración, en función de las actividades técnicas concernientes. Cuando las condiciones ambientales pongan en riesgo los resultados de los ensayos o de las calibraciones, éstos deben ser detenidos.

C O N T I N Ú A

5.3.3 Debe haber una separación efectiva entre las áreas vecinas en las que se realicen actividades incompatibles. Se deben tomar medidas para prevenir la contaminación cruzada.

5.3.4 Se debe controlar el acceso y el uso de las áreas que afectan la calidad de los ensayos o de las calibraciones. El laboratorio debe determinar el grado de control en función de sus circunstancias particulares.

5.3.5 Se deben tomar medidas para asegurar el orden y la limpieza en el laboratorio. Cuando sean necesarios, se deben preparar procedimientos especiales.

5.4 Métodos de ensayo y de calibración y validación de los métodos

5.4.1 Generalidades

El laboratorio debe aplicar métodos y procedimientos apropiados para todos los ensayos o las calibraciones dentro de su alcance. Estos incluyen el muestreo, manejo, transporte, almacenamiento y la preparación de los objetos a ensayar o calibrar y, cuando sea apropiado, una estimación de la incertidumbre de la medición, así como las técnicas estadísticas para el análisis de los datos de los ensayos o de las calibraciones.

El laboratorio debe tener instrucciones para el uso y la operación de todo el equipo pertinente, y para el manejo y la preparación de los objetos a ensayar o calibrar, o ambos, cuando la ausencia de tales instrucciones podrían poner en riesgo los resultados de los ensayos o de las calibraciones. Todas las instrucciones, las normas, los manuales y los datos de referencia pertinentes al trabajo del laboratorio se deben mantener actualizados y fácilmente disponibles para el personal (véase 4.3). Una desviación respecto a los métodos de ensayo y de calibración se dará solamente si ha sido documentada, justificada técnicamente, autorizada y aceptada por el cliente.

NOTA No es necesario anexas o reescribir como procedimientos internos las normas internacionales, regionales o nacionales, u otras especificaciones reconocidas que contengan información suficiente y concisa sobre cómo ejecutar los ensayos o las calibraciones, si dichas normas están redactadas de forma tal que puedan ser utilizadas, como fueron publicadas, por el personal operativo de un laboratorio. Puede ser necesario proveer documentación adicional para los pasos opcionales del método o para los detalles complementarios.

5.4.2 Selección de los métodos

El laboratorio debe utilizar los métodos de ensayo o de calibración, incluidos los de muestreo, que satisfagan las necesidades del cliente y sean apropiados para los ensayos o las calibraciones que realiza. Se deben utilizar preferiblemente los métodos publicados en normas internacionales, regionales o nacionales. El laboratorio debe asegurar que utiliza la última edición de la norma, a menos que esto no sea apropiado o posible. Cuando sea necesario, la norma debe ser suplementada con detalles adicionales para asegurar que su aplicación sea consistente.

Cuando el cliente no especifique el método a utilizar, el laboratorio debe seleccionar los métodos apropiados que hayan sido publicados en normas internacionales, regionales o nacionales, o por organizaciones técnicas reconocidas, o en libros o revistas científicas pertinentes, o que hayan sido especificados por el fabricante del equipo. También se pueden utilizar los métodos desarrollados o los adoptados por el laboratorio, si son apropiados para el uso previsto y si han sido validados. El cliente debe ser informado acerca del método seleccionado. El laboratorio debe confirmar que puede aplicar adecuadamente los métodos normalizados antes de ofrecer los ensayos o las calibraciones. Si el método normalizado cambia, se debe repetir la confirmación.

El laboratorio debe informar al cliente si el método por él propuesto es considerado inapropiado o desactualizado.

C O N T I N Ú A

5.4.3 Métodos desarrollados por el laboratorio

La introducción de métodos de ensayo y de calibración desarrollados por el laboratorio para su uso propio debe ser una actividad planificada y asignada a personal calificado, provisto de los recursos adecuados.

Los planes deben ser actualizados a medida que avanza el desarrollo y se debe asegurar una comunicación efectiva entre todo el personal involucrado.

5.4.4 Métodos no normalizados

Cuando sea necesario utilizar métodos no normalizados, éstos deben estar sujetos a acuerdo con el cliente; se debe incluir una especificación clara de los requisitos del cliente y del propósito del ensayo o de la calibración. El método desarrollado debe haber sido validado adecuadamente antes de su utilización.

NOTA Para los métodos de ensayo o de calibración nuevos se deberían desarrollar procedimientos antes de que los ensayos o las calibraciones sean ejecutados, y éstos deberían contener, por lo menos, la siguiente información:

- a) una identificación apropiada;
- b) el alcance;
- c) la descripción del tipo de objeto a ensayar o a calibrar;
- d) los parámetros o las magnitudes a ser determinados, y los rangos correspondientes;
- e) los aparatos y equipos, incluidos los requisitos técnicos de desempeño;
- f) los patrones de referencia y los materiales de referencia requeridos;
- g) las condiciones ambientales requeridas y cualquier período de estabilización que sea necesario;
- h) la descripción del procedimiento, incluyendo
 - la colocación de las marcas de identificación, el manejo, el transporte, el almacenamiento y la preparación de los objetos a ensayar o a calibrar;
 - las verificaciones a realizar antes de comenzar el trabajo;
 - las verificaciones del funcionamiento apropiado del equipo y, cuando se requiera, su calibración y ajuste antes de cada uso;
 - el método de registro de las observaciones y los resultados;
 - las medidas de seguridad a observar ;
- i) los criterios o requisitos para la aprobación o el rechazo;
- j) los datos a ser registrados y el método de análisis y presentación;
- k) la incertidumbre o el procedimiento para estimarla.

5.4.5 Validación de los métodos

5.4.5.1 La validación es la confirmación, a través del examen y el aporte de evidencia objetiva, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto.

5.4.5.2 El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, los métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto, así como las

C O N T I N Ú A

ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para el uso previsto. La validación debe ser tan amplia como sea necesario para satisfacer las necesidades de la aplicación o del campo de aplicación dado. El laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración acerca de si el método es apto para el uso previsto.

NOTA 1 La validación puede incluir los procedimientos para el muestreo, manejo y transporte.

NOTA 2 Las técnicas usadas para la determinación del desempeño de un método deberían ser una, o un a combinación, de las siguientes:

la calibración utilizando patrones de referencia o materiales de referencia;

la comparación con resultados obtenidos por otros métodos;

las comparaciones interlaboratorios;

la evaluación sistemática de los factores que influyen en el resultado;

la evaluación de la incertidumbre de los resultados basada en el conocimiento científico de los principios teóricos del método y en la experiencia práctica.

NOTA 3 Cuando se introduzca algún cambio en los métodos no normalizados validados, la influencia de tales cambios debería ser documentada y, cuando sea apropiado, una nueva validación debería ser realizada.

5.4.5.3 El rango y la exactitud de los valores que se pueden obtener empleando métodos validados (por ejemplo, la incertidumbre de los resultados, el límite de detección, la selectividad del método, la linealidad, el límite de repetibilidad o de reproducibilidad, la robustez ante influencias externas o la sensibilidad cruzada frente a las interferencias provenientes de la matriz de la muestra o del objeto a ensayar) tal como fueron determinados para el uso previsto, deben ser pertinentes a las necesidades de los clientes.

NOTA 1 La validación incluye la especificación de los requisitos, la determinación de las características (los parámetros de desempeño) de los métodos, una verificación de que los requisitos pueden ser cumplidos al utilizar el método, y una declaración sobre la validez.

NOTA 2 A medida que se desarrolla el método, se deberían realizar revisiones periódicas para verificar que las necesidades del cliente siguen siendo cumplidas. Cualquier cambio en los requisitos que requiera modificaciones en el plan de desarrollo debería ser aprobado y autorizado.

NOTA 3 La validación es siempre un equilibrio entre los costos, los riesgos y las posibilidades técnicas. Existe en muchos casos en los que el rango y la incertidumbre de los valores (por ejemplo, la exactitud, el límite de detección, la selectividad, la linealidad, la repetibilidad, la reproducibilidad, la robustez y la sensibilidad cruzada) sólo pueden ser dados en forma simplificada debido a la falta de información.

5.4.6 Estimación de la incertidumbre de la medición

5.4.6.1 Un laboratorio de calibración, o un laboratorio de ensayo que realiza sus propias calibraciones, debe tener y debe aplicar un procedimiento para estimar la incertidumbre de la medición para todas las calibraciones y todos los tipos de calibraciones.

5.4.6.2 Los laboratorios de ensayo deben tener y deben aplicar procedimientos para estimar la incertidumbre de la medición. En algunos casos, la naturaleza del método de ensayo puede excluir un cálculo riguroso, metrológicamente y estadísticamente válido, de la incertidumbre de medición. En estos casos el laboratorio debe, por lo menos, tratar de identificar todos los componentes de la incertidumbre y hacer una estimación razonable, y debe asegurar que el modo de informar el resultado no dé una impresión equivocada de la incertidumbre. Una estimación razonable se debe basar en un conocimiento del desempeño del método y en el alcance de la medición y debe hacer uso, por ejemplo, de la experiencia adquirida y de los datos de validación anteriores.

C O N T I N Ú A

NOTA 1 El grado de rigor necesario en una estimación de la incertidumbre de la medición depende de factores tales como:

los requisitos del método de ensayo;

los requisitos del cliente;

la existencia de límites estrechos en los que se basan las decisiones sobre la conformidad con una especificación.

NOTA 2 En aquellos casos en los que un método de ensayo reconocido especifique límites para los valores de las principales fuentes de incertidumbre de la medición y especifique la forma de presentación de los resultados calculados, se considera que el laboratorio ha satisfecho este requisito si sigue el método de ensayo y las instrucciones para informar los resultados (véase 5.10).

5.4.6.3 Cuando se estima la incertidumbre de la medición, se deben tener en cuenta todos los componentes de la incertidumbre que sean de importancia en la situación dada, utilizando métodos de análisis apropiados.

NOTA 1 Las fuentes que contribuyen a la incertidumbre incluyen, pero no se limitan necesariamente a, los patrones de referencia y los materiales de referencia utilizados, los métodos y equipos utilizados, las condiciones ambientales, las propiedades y la condición del objeto sometido al ensayo o a la calibración, y el operador.

NOTA 2 Normalmente, el comportamiento del objeto ensayado o calibrado, previsto a largo plazo, no se tiene en cuenta cuando se estima la incertidumbre de la medición.

NOTA 3 Para mayor información consúltese la Norma ISO 5725 y la Guía para la Expresión de la Incertidumbre en la Medición (véase la Bibliografía).

5.4.7 Control de los datos

5.4.7.1 Los cálculos y la transferencia de los datos deben estar sujetos a verificaciones apropiadas llevadas a cabo de una manera sistemática.

5.4.7.2 Cuando se utilizan computadoras o equipos automatizados para la adquisición, el procesamiento, registro, informe, almacenamiento o la recuperación de los datos de ensayo o de calibración, el laboratorio debe asegurar que:

- a) el software de la computadora desarrollado por el usuario esté documentado con el detalle suficiente y haya sido debidamente validado, a modo que sea adecuado para el uso;
- b) se establecen e implementan los procedimientos para proteger los datos; tales procedimientos deben incluir, pero no limitarse a, la integridad y confidencialidad del ingreso o la recopilación de los datos, su almacenamiento, transmisión y procesamiento;
- c) las computadoras y los equipos automatizados reciben mantenimiento para asegurar su funcionamiento apropiado, y son provistos con las condiciones ambientales y operacionales necesarias para mantener la integridad de los datos de ensayo y de calibración.

NOTA El software comercial (por ejemplo, un procesador de palabras, una base de datos y los programas estadísticos) de uso generalizado en el campo de aplicación para el cual fue diseñado, se puede considerar suficientemente validado. Sin embargo, la configuración y las modificaciones del software del laboratorio deberían ser validadas como se indica en 5.4.7.2 a).

5.5 Equipos

5.5.1 El laboratorio debe estar provisto con todos los componentes de los equipos para el muestreo, la medición y el ensayo requeridos para la ejecución correcta de los ensayos o de las calibraciones (incluido el muestreo, la preparación de los objetos a ensayar o a calibrar y el procesamiento y

C O N T I N Ú A

análisis de los datos de ensayo o de calibración). En aquellos casos en los que se necesite utilizar equipos que estén fuera del control permanente del laboratorio, éste debe asegurar que se cumplan los requisitos de esta Norma.

5.5.2 El equipo y su software utilizado para los ensayos, las calibraciones y el muestreo deben permitir lograr la exactitud requerida y deben cumplir con las especificaciones pertinentes para los ensayos o las calibraciones concernientes. Se deben establecer programas de calibración para las magnitudes o los valores clave de los instrumentos, cuando dichas propiedades afecten significativamente a los resultados. Antes de poner en servicio un equipo (incluido el utilizado para el muestreo) debe ser calibrado o verificado con el fin de establecer que satisface los requisitos especificados del laboratorio y cumple con las especificaciones normalizadas pertinentes. El equipo debe ser verificado o calibrado antes de su uso (véase 5.6).

5.5.3 Los equipos deben ser operados por personal autorizado. Las instrucciones actualizadas sobre el uso y el mantenimiento de los equipos (incluido cualquier manual pertinente suministrado por el fabricante del equipo) deben estar fácilmente disponibles para ser utilizadas por el personal apropiado del laboratorio.

5.5.4 Cada componente del equipo y su software utilizado para los ensayos y las calibraciones, que sea importante para el resultado, debe ser identificado de forma única, cuando sea factible.

5.5.5 Se deben mantener registros de cada componente del equipo y su software que sea importante para la ejecución de los ensayos o de las calibraciones. Los registros deben incluir por lo menos lo siguiente:

- a) la identificación de cada componente del equipo y su software;
- b) el nombre del fabricante, la identificación del tipo y modelo, el número de serie u otra identificación única;
- c) las verificaciones de que el equipo cumple con la especificación (véase 5.5.2);
- d) la ubicación actual, cuando sea apropiado;
- e) las instrucciones del fabricante, si están disponibles, o la referencia a su ubicación;
- f) las fechas, los resultados y las copias de los informes y de los certificados de todas las calibraciones, los ajustes, los criterios de aceptación, y la fecha límite para la siguiente calibración;
- g) el plan de mantenimiento, cuando sea apropiado, y el mantenimiento llevado a cabo hasta la fecha;
- h) cualquier daño, mal funcionamiento, modificación o reparación del equipo.

5.5.6 El laboratorio debe tener procedimientos para el manejo seguro, el transporte, almacenamiento, uso y mantenimiento planificado de los equipos de medición con el fin de asegurar el funcionamiento apropiado y de prevenir la contaminación o el deterioro.

NOTA Pueden ser necesarios procedimientos adicionales cuando los equipos de medición se utilicen fuera de las instalaciones permanentes del laboratorio para los ensayos, las calibraciones o el muestreo.

5.5.7 Los equipos que hayan sido sometidos a una sobrecarga o a un maltrato, que den resultados dudosos, o se haya demostrado que están defectuosos o que están fuera de los límites especificados, deben ser puestos fuera de servicio. Estos equipos se deben aislar para prevenir su

C O N T I N Ú A

uso o se deben rotular o marcar claramente como que están fuera de servicio hasta que hayan sido reparados y se haya demostrado por calibración o por ensayo que funcionan correctamente. El laboratorio debe examinar el efecto del defecto o la desviación de los límites especificados en los ensayos o en las calibraciones anteriores y debe aplicar el procedimiento de "control del trabajo no conforme" (véase 4.9).

5.5.8 Cuando sea factible, todos los equipos bajo el control del laboratorio que requieran una calibración, deben ser rotulados, codificados o identificados de alguna manera para indicar el estado de calibración, incluida la fecha en la que fueron calibrados por última vez y su fecha o criterio de vencimiento para recalibración.

5.5.9 Cuando, por cualquier razón, el equipo quede fuera del control directo del laboratorio, éste debe asegurar que el funcionamiento y el estado de calibración del equipo sean verificados y muestren ser satisfactorios, antes de volver a ser puesto en uso.

5.5.10 Cuando se necesiten verificaciones intermedias para mantener la confianza en el estado de calibración de los equipos, éstas se deben efectuar según un procedimiento definido.

5.5.11 Cuando las calibraciones den lugar a un conjunto de factores de corrección, el laboratorio debe tener procedimientos para asegurar que las copias (por ejemplo, en el software de la computadora), se actualizan correctamente.

5.5.12 Se deben proteger los equipos de ensayo y de calibración, tanto el hardware como el software, contra ajustes que pudieran invalidar los resultados de los ensayos o de las calibraciones.

5.6 Trazabilidad de la medición

5.6.1 Generalidades

Todos los equipos utilizados para los ensayos o las calibraciones, incluidos los equipos para mediciones auxiliares (por ejemplo, para las condiciones ambientales) que tengan un efecto significativo en la exactitud o en la validez del resultado del ensayo, la calibración o el muestreo, deben ser calibrados antes de ser puestos en servicio. El laboratorio debe tener establecido un programa y un procedimiento para la calibración de sus equipos.

NOTA El programa debería incluir un sistema para seleccionar, utilizar, calibrar, verificar, controlar y mantener los patrones de medición, los materiales de referencia utilizados como patrones de medición, y los equipos de ensayo y de medición utilizados para realizar los ensayos y las calibraciones.

5.6.2 Requisitos específicos

5.6.2.1 Calibración

5.6.2.1.1 Para los laboratorios de calibración, el programa de calibración de los equipos debe ser diseñado y operado para asegurar que las calibraciones y las mediciones hechas por el laboratorio sean trazables al Sistema Internacional de Unidades (SI).

Un laboratorio de calibración establece la trazabilidad de sus propios patrones de medición e instrumentos de medición al SI por medio de una cadena ininterrumpida de calibraciones o de comparaciones que los vinculen a los patrones primarios pertinentes de las unidades de medida del SI. La vinculación a las unidades del SI se puede lograr por referencia a los patrones de medición nacionales. Los patrones de medición nacionales pueden ser patrones primarios, que son realizaciones primarias de las unidades del SI o representaciones acordadas de las unidades del SI, basadas en constantes físicas fundamentales, o pueden ser patrones secundarios, que son patrones calibrados por otro instituto nacional de metrología. Cuando se utilicen servicios de calibración externos, se debe asegurar la trazabilidad de la medición mediante el uso de servicios de calibración proporcionados por

C O N T I N Ú A

laboratorios que puedan demostrar su competencia, capacidad de medición y trazabilidad. Los certificados de calibración emitidos por estos laboratorios deben contener los resultados de la medición, incluida la incertidumbre de la medición o una declaración del cumplimiento con una especificación metrológica identificada (véase también 5.10.4.2).

NOTA 1 Los laboratorios de calibración que cumplen los requisitos de esta Norma son considerados competentes. Un certificado de calibración que lleve el logotipo de un organismo de acreditación, emitido por un laboratorio de calibración acreditado según esta Norma para la calibración concerniente, es evidencia suficiente de la trazabilidad de los datos de calibración contenidos en el informe.

NOTA 2 La trazabilidad a las unidades de medida del SI se puede lograr mediante referencia a un patrón primario o apropiado (véase VIM:1993, 6.4) o mediante referencia a una constante natural, cuyo valor en términos de la unidad pertinente del SI es conocido y recomendado por la Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM) y el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM).

NOTA 3 Los laboratorios de calibración que mantienen su propio patrón primario o la propia representación de las unidades del SI basada en constantes físicas fundamentales, pueden declarar trazabilidad al SI sólo después de que estos patrones hayan sido comparados, directa o indirectamente, con otros patrones similares de un instituto nacional de metrología.

NOTA 4 El término "especificación metrológica identificada" significa que en el certificado de calibración debe estar claramente indicado contra qué especificación han sido comparadas las mediciones, incluyendo la especificación o suministrando una referencia no ambigua a ella.

NOTA 5 Cuando los términos "patrón internacional" o "patrón nacional" son utilizados en conexión con la trazabilidad, se supone que estos patrones cumplen las propiedades de los patrones primarios para la realización de las unidades del SI.

NOTA 6 La trazabilidad a patrones de medición nacional es no necesariamente requiere el uso del instituto nacional de metrología del país en el que el laboratorio está ubicado.

NOTA 7 Si un laboratorio de calibración desea o necesita obtener trazabilidad de un instituto nacional de metrología distinto del de su propio país, este laboratorio debería seleccionar un instituto nacional de metrología que participe en las actividades de la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), por vía directa o a través de grupos regionales.

NOTA 8 La cadena ininterrumpida de calibraciones o comparaciones se puede lograr en varios pasos llevados a cabo por diferentes laboratorios que pueden demostrar la trazabilidad.

5.6.2.1.2 Existen ciertas calibraciones que actualmente no se pueden realizar de forma estricta en unidades del SI. En estos casos, la calibración debe proporcionar confianza en las mediciones al establecer la trazabilidad a patrones de medición apropiados por medio del uso de:

materiales de referencia certificados, suministrados por un proveedor competente para la caracterización física o química confiable de un material;

métodos especificados o normas consensuadas, claramente descritos y acordados por todas las partes involucradas.

Cuando sea posible, se requiere la participación en un programa adecuado de comparaciones interlaboratorios.

5.6.2.2 Ensayos

5.6.2.2.1 Para los laboratorios de ensayo, los requisitos dados en 5.6.2.1 se aplican a los equipos de medición y de ensayo con funciones de medición que utiliza, a menos que se haya establecido que la incertidumbre introducida por la calibración contribuye muy poco a la incertidumbre total del resultado de ensayo. Cuando se dé esta situación, el laboratorio debe asegurar que el equipo utilizado puede proveer la incertidumbre de medición requerida.

C O N T I N Ú A

NOTA El grado en el que se deberían seguir los requisitos indicados en 5.6.2.1 depende de la contribución relativa de la incertidumbre de la calibración a la incertidumbre total. Si la calibración es el factor dominante, los requisitos deberían ser seguidos estrictamente.

5.6.2.2.2 Cuando la trazabilidad de las mediciones a las unidades del SI no sea posible o pertinente, se deben requerir los mismos requisitos de trazabilidad que para los laboratorios de calibración, por ejemplo, a materiales de referencia certificados, métodos acordados o normas consensuadas (véase 5.6.2.1.2).

5.6.3 Patrones de referencia y materiales de referencia

5.6.3.1 Patrones de referencia

El laboratorio debe tener un programa y un procedimiento para la calibración de sus patrones de referencia. Los patrones de referencia deben ser calibrados por un organismo que pueda proveer la trazabilidad como se indica en 5.6.2.1. Estos patrones de referencia para la medición, conservados por el laboratorio, deben ser utilizados sólo para la calibración y para ningún otro propósito, a menos que se pueda demostrar que su desempeño como patrones de referencia no sería invalidado. Los patrones de referencia deben ser calibrados antes y después de cualquier ajuste.

5.6.3.2 Materiales de referencia

Cuando sea posible, los materiales de referencia deben ser trazables a las unidades de medida del SI o a materiales de referencia certificados. Los materiales de referencia internos deben ser verificados en la medida que sea técnica y económicamente factible.

5.6.3.3 Verificaciones intermedias

Se deben llevar a cabo las verificaciones que sean necesarias para mantener la confianza en el estado de calibración de los patrones de referencia, primarios, de transferencia o de trabajo, y de los materiales de referencia, de acuerdo con los procedimientos y las programaciones definidos.

5.6.3.4 Transporte y almacenamiento

El laboratorio debe tener procedimientos para el manejo, transporte, almacenamiento y uso seguro de los patrones de referencia y materiales de referencia con el fin de prevenir su contaminación o deterioro y para proteger su integridad.

NOTA Pueden ser necesarios procedimientos adicionales cuando los patrones de referencia y los materiales de referencia son utilizados fuera de las instalaciones permanentes del laboratorio, para los ensayos, las calibraciones o el muestreo.

5.7 Muestreo

5.7.1 El laboratorio debe tener un plan y procedimientos para el muestreo cuando efectúe el muestreo de sustancias, materiales o productos que luego ensaye o calibre. El plan y el procedimiento para el muestreo deben estar disponibles en el lugar donde se realiza el muestreo. Los planes de muestreo deben estar basados en métodos estadísticos apropiados, cuando sea razonable. El proceso de muestreo debe tener en cuenta los factores a ser controlados para asegurar la validez de los resultados de ensayo y de calibración.

NOTA 1 El muestreo es un procedimiento definido por el cual se toma una parte de una sustancia, un material o un producto para proveer una muestra representativa del total, para el ensayo o la calibración. El muestreo también puede ser requerido por la especificación apropiada según la cual se ensayará o calibrará la sustancia, el material o el producto. En algunos casos (por ejemplo, en el análisis forense), la muestra puede no ser representativa, sino estar determinada por su disponibilidad.

NOTA 2 Los procedimientos de muestreo deberían describir el plan de muestreo, y la forma de seleccionar,

C O N T I N Ú A

extraer y preparar una o más muestras a partir de una sustancia, un material o un producto, para generar la información requerida.

5.7.2 Cuando el cliente requiera desviaciones, adiciones o exclusiones respecto al procedimiento de muestreo documentado, éstas deben ser registradas en detalle junto con los datos del muestreo correspondiente e incluidas en todos los documentos que contengan los resultados de los ensayos o de las calibraciones, y deben ser comunicadas al personal que corresponda.

5.7.3 El laboratorio debe tener procedimientos para registrar los datos y las operaciones pertinentes relacionadas con el muestreo que forma parte del ensayo o de la calibración que lleva a cabo. Estos registros deben incluir el procedimiento de muestreo utilizado, la identificación de la persona que realiza el muestreo, las condiciones ambientales (si fueran pertinentes) y los diagramas u otros medios equivalentes para identificar el lugar del muestreo según sea necesario y, si fuera apropiado, las técnicas estadísticas en las que se basan los procedimientos de muestreo.

5.8 Manejo de los objetos a ensayar y a calibrar

5.8.1 El laboratorio debe tener procedimientos para el transporte, la recepción, el manejo, la protección, el almacenamiento, la conservación o la disposición final de los objetos a ensayar o a calibrar, incluidas todas las disposiciones necesarias para proteger la integridad del objeto a ensayar o a calibrar, así como los intereses del laboratorio y del cliente.

5.8.2 El laboratorio debe tener un sistema para la identificación de los objetos a ensayar o a calibrar. La identificación debe conservarse durante la permanencia del objeto en el laboratorio. El sistema debe ser diseñado y operado para que asegure que los objetos no puedan ser confundidos físicamente ni cuando se haga referencia a ellos en registros u otros documentos. Cuando sea apropiado, el sistema debe prever una subdivisión de los objetos en grupos y la transferencia de los objetos dentro y desde el laboratorio.

5.8.3 Al recibir el objeto a ensayar o a calibrar, se deben registrar las anomalías o desviaciones en las condiciones normales o especificadas, según se describen en el método de ensayo o de calibración. Cuando haya duda respecto a la adecuación de un objeto a ensayar o a calibrar, o cuando un objeto no cumpla con la descripción proporcionada, o el ensayo o la calibración requerido no esté especificado con suficiente detalle, el laboratorio debe consultar al cliente acerca de las instrucciones adicionales antes de proceder y debe registrar la discusión.

5.8.4 El laboratorio debe tener procedimientos e instalaciones apropiadas para evitar el deterioro, la pérdida o el daño del objeto a ensayar o a calibrar, durante el almacenamiento, el manejo y la preparación. Se deben seguir las instrucciones de manejo proporcionadas con el objeto. Cuando los objetos deban ser almacenados o acondicionados bajo condiciones ambientales especificadas, éstas deben ser mantenidas, monitorizadas y registradas. Cuando un objeto o una parte de un objeto a ensayar o a calibrar deba mantenerse seguro, el laboratorio debe contar con las indicaciones para el almacenamiento y la seguridad que protejan la condición e integridad del objeto o de las partes de éste.

NOTA 1 Cuando los objetos a ensayar tengan que ser usados después del ensayo, se requiere cuidado especial para asegurar que éstos no se dañen o golpeen durante los procesos de manejo, ensayo, almacenamiento o espera.

NOTA 2 A los responsables de tomar y transportar las muestras se les debería proporcionar un procedimiento de muestreo, así como información sobre el almacenamiento y transporte de las muestras, incluida información sobre los factores de muestreo que influyen en el resultado del ensayo o de la calibración.

NOTA 3 Los motivos para conservar en forma segura un objeto a ensayar o a calibrar pueden ser por razones de registro, protección o valor, o para permitir realizar ensayos o calibraciones complementarias posteriores.

C O N T I N Ú A

5.9 Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y de calibración

5.9.1 El laboratorio debe tener procedimientos de control de la calidad para monitorizar la validez de los ensayos y de las calibraciones ejecutados. Los datos resultantes deben ser registrados en forma tal que se puedan detectar las tendencias y, cuando sea factible, se deben aplicar técnicas estadísticas para la revisión de los resultados. Esta monitorización debe ser planificada y revisada, y puede incluir, pero no estar limitada a, lo siguiente:

- a) el uso regular de materiales de referencia certificados o un control interno de la calidad por medio de materiales de referencia secundarios;
- b) la participación en comparaciones interlaboratorios o programas de ensayos de aptitud;
- c) la repetición de los ensayos o de las calibraciones, utilizando el mismo o diferentes métodos;
- d) el reensayo o la recalibración de los objetos retenidos;
- e) la correlación de los resultados para las diferentes características de un objeto.

NOTA Los métodos seleccionados deberían ser los apropiados para el tipo y volumen del trabajo realizado.

5.9.2 Los datos del control de la calidad deben ser analizados y, cuando se determine que están fuera de los criterios predefinidos, se deben tomar acciones planificadas para corregir el problema y prevenir que se informen resultados incorrectos.

5.10 Informe de los resultados

5.10.1 Generalidades

Los resultados de cada ensayo, calibración o serie de ensayos o de calibraciones efectuados por el laboratorio, deben ser informados con exactitud y de forma clara, no ambigua y objetiva, de acuerdo con las instrucciones específicas de los métodos de ensayo o de calibración.

Los resultados deben ser informados, usualmente en un informe de ensayo o un certificado de calibración (véase la nota 1) y deben incluir toda la información requerida por el cliente y necesaria para la interpretación de los resultados del ensayo o de la calibración, así como toda la información requerida por el método utilizado. Esta información es normalmente la requerida en los numerales 5.10.2 y 5.10.3 ó 5.10.4.

En el caso de ensayos o de calibraciones realizados para clientes internos, o en el caso de un acuerdo escrito con el cliente, los resultados pueden ser informados en forma simplificada. Cualquier información indicada en los numerales 5.10.2 a 5.10.4 que no forme parte de un informe al cliente, debe estar fácilmente disponible en el laboratorio que efectuó los ensayos o las calibraciones.

NOTA 1 Los informes de ensayo y los certificados de calibración a veces se denominan certificados de ensayo e informes de calibración, respectivamente.

NOTA 2 Los informes de ensayo o certificados de calibración pueden ser emitidos como copia en papel o por transferencia electrónica de datos, siempre que se cumplan los requisitos de esta Norma.

5.10.2 Informes de ensayo y certificados de calibración

Cada informe de ensayo o certificado de calibración debe incluir, por lo menos, la siguiente información, salvo que el laboratorio tenga razones válidas para no hacerlo así:

- a) un título (por ejemplo, "Informe de ensayo" o "Certificado de calibración");
- b) el nombre y la dirección del laboratorio y el lugar donde se realizaron los ensayos o las calibraciones, si fuera diferente de la dirección del laboratorio;

C O N T I N Ú A

- c) una identificación única del informe de ensayo o del certificado de calibración (tal como el número de serie) y en cada página una identificación para asegurar que la página es reconocida como parte del informe de ensayo o del certificado de calibración, y una clara identificación del final del informe de ensayo o del certificado de calibración;
- d) el nombre y la dirección del cliente;
- e) la identificación del método utilizado;
- f) una descripción, la condición y una identificación no ambigua del o de los objetos ensayados o calibrados;
- g) la fecha de recepción del o de los objetos sometidos al ensayo o a la calibración, cuando ésta sea crítica para la validez y la aplicación de los resultados, y la fecha de ejecución del ensayo o de la calibración;
- h) una referencia al plan y a los procedimientos de muestreo utilizados por el laboratorio u otros organismos, cuando éstos sean pertinentes para la validez o la aplicación de los resultados;
- i) los resultados de los ensayos o de las calibraciones con sus unidades de medida, cuando corresponda;
- j) el o los nombres, el puesto de trabajo y las firmas, o una identificación equivalente, de la o las personas que autorizan el informe de ensayo o el certificado de calibración;
- k) cuando sea pertinente, una declaración de que los resultados se refieren únicamente a los objetos ensayados o calibrados.

NOTA 1 Las copias impresas de los informes de ensayo y los certificados de calibración deberían también incluir el número de página y el número total de páginas.

NOTA 2 Se recomienda que los laboratorios incluyan una declaración especificando que el informe de ensayo o el certificado de calibración no debe ser reproducido, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita del laboratorio.

5.10.3 Informes de ensayo

5.10.3.1 Además de los requisitos indicados en el numeral 5.10.2, los informes de ensayo deben incluir, en los casos en que sea necesario para la interpretación de los resultados del ensayo, lo siguiente:

- a) las desviaciones, adiciones o exclusiones del método de ensayo, e información sobre las condiciones específicas del ensayo, tales como las condiciones ambientales;
- b) cuando sea pertinente, una declaración sobre el cumplimiento o no cumplimiento con los requisitos o las especificaciones;
- c) cuando sea aplicable, una declaración sobre la incertidumbre de medición estimada; la información sobre la incertidumbre es necesaria en los informes de ensayo cuando sea pertinente para la validez o aplicación de los resultados del ensayo, cuando así lo requieran las instrucciones del cliente, o cuando la incertidumbre afecte el cumplimiento con el límite de una especificación;
- d) cuando sea apropiado y necesario, las opiniones e interpretaciones (véase 5.10.5);
- e) la información adicional que pueda ser requerida por métodos específicos, clientes o grupos de clientes.

C O N T I N Ú A

5.10.3.2 Además de los requisitos indicados en los numerales 5.10.2 y 5.10.3.1, los informes de ensayo que contengan los resultados del muestreo deben incluir lo siguiente, cuando sea necesario para la interpretación de los resultados del ensayo:

- a) la fecha del muestreo;
- b) una identificación no ambigua de la sustancia, el material o el producto muestreado (incluido el nombre del fabricante, el modelo o el tipo de designación y los números de serie, según sea apropiado);
- c) el lugar del muestreo, incluido cualquier diagrama, croquis o fotografía;
- d) una referencia al plan y a los procedimientos de muestreo utilizados;
- e) los detalles de cualquier condición ambiental durante el muestreo que pueda afectar la interpretación de los resultados del ensayo;
- f) cualquier norma u otra especificación sobre el método o el procedimiento de muestreo, y las desviaciones, adiciones o exclusiones de la especificación concerniente.

5.10.4 Certificados de calibración

5.10.4.1 Además de los requisitos indicados en el numeral 5.10.2, los certificados de calibración deben incluir, cuando sea necesario para la interpretación de los resultados de la calibración, lo siguiente:

- a) las condiciones (por ejemplo, ambientales) bajo las cuales fueron hechas las calibraciones y que tengan una influencia en los resultados de la medición;
- b) la incertidumbre de la medición o una declaración de cumplimiento con una especificación metrológica identificada o con partes de ésta;
- c) la evidencia de que las mediciones son trazables (véase la nota 2 de 5.6.2.1.1).

5.10.4.2 El certificado de calibración sólo debe estar relacionado con las magnitudes y los resultados de los ensayos funcionales. Si se hace una declaración de la conformidad con una especificación, ésta debe identificar las partes de la especificación que se cumplen y las que no se cumplen.

Cuando se haga una declaración de cumplimiento con una especificación omitiendo los resultados de la medición y las incertidumbres asociadas, el laboratorio debe registrar dichos resultados y mantenerlos para una posible referencia futura.

Cuando se hagan declaraciones de cumplimiento, se debe tener en cuenta la incertidumbre de la medición.

5.10.4.3 Cuando un instrumento para calibración ha sido ajustado o reparado, se deben informar los resultados de la calibración antes y después del ajuste o la reparación, si están disponibles.

5.10.4.4 Un certificado de calibración (o etiqueta de calibración) no debe contener ninguna recomendación sobre el intervalo de calibración, excepto que esto haya sido acordado con el cliente. Este requisito puede ser invalidado por regulaciones legales.

5.10.5 Opiniones e interpretaciones

Cuando se incluyan opiniones e interpretaciones, el laboratorio debe documentar las bases que las respaldan. Las opiniones e interpretaciones deben estar claramente identificadas como tales en un informe de ensayo.

C O N T I N Ú A

NOTA 1 Las opiniones e interpretaciones no deberían ser confundidas con las inspecciones y las certificaciones de producto establecidas en la Norma ISO/IEC 17020 y la norma COGUANOR NGR/COPANT/ISO/IEC Guía 65.

NOTA 2 Las opiniones e interpretaciones incluidas en un informe de ensayo pueden consistir en, pero no limitarse a, lo siguiente:

una opinión sobre la declaración del cumplimiento o no cumplimiento de los resultados con los requisitos;

el cumplimiento con los requisitos contractuales;

las recomendaciones sobre cómo utilizar los resultados;

una orientación a ser utilizada para las mejoras.

NOTA 3 En muchos casos podría ser apropiado comunicar las opiniones e interpretaciones a través del diálogo directo con el cliente. Este diálogo debería quedar escrito.

5.10.6 Resultados de ensayo y de calibración obtenidos de laboratorios subcontratados

Cuando el informe de ensayo contenga resultados de ensayos ejecutados por laboratorios subcontratados, estos resultados deben estar claramente identificados. El laboratorio subcontratado debe informar los resultados por escrito o electrónicamente.

Cuando una calibración haya sido subcontratada, el laboratorio que ejecuta el trabajo debe emitir el certificado de calibración dirigido al laboratorio contratante.

5.10.7 Transmisión electrónica de los resultados

En el caso que los resultados de ensayo o de calibración se transmitan por teléfono, télex, facsímil u otros medios electrónicos o electromagnéticos, se deben cumplir los requisitos de esta Norma (véase también 5.4.7).

5.10.8 Formato de los informes y de los certificados

El formato debe ser diseñado para responder a cada tipo de ensayo o de calibración efectuado y para minimizar la posibilidad de malentendidos o uso indebido.

NOTA 1 Se debería prestar atención a la forma de presentar el informe de ensayo o certificado de calibración, especialmente con respecto a la presentación de los datos de ensayo o de calibración y a la facilidad de asimilación para el lector.

NOTA 2 Los encabezados deberían ser normalizados, tanto como sea posible.

5.10.9 Enmiendas a los informes de ensayo y a los certificados de calibración

Las enmiendas de fondo a un informe de ensayo o certificado de calibración después de su emisión deben ser hechas únicamente por medio de un documento posterior, o de una transferencia de datos, que incluya la declaración:

“Suplemento al Informe de Ensayo (o Certificado de Calibración), número de serie... [u otra identificación]”;

o una forma equivalente de redacción.

Estas enmiendas deben cumplir con todos los requisitos de esta Norma.

Cuando sea necesario emitir un nuevo informe de ensayo o certificado de calibración completo, éste debe ser identificado de forma única y debe contener una referencia al original al que reemplaza.

C O N T I N Ú A

6 Correspondencia

Esta Norma corresponde a la ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.

C O N T I N Ú A

Anexo A
(Informativo)

Referencias cruzadas nominales a la Norma ISO 9001:2000

Cuadro A.1 - Referencias cruzadas nominales a la Norma ISO 9001:2000

ISO 9001:2000 ISO/IEC 17025:2005

Capítulo 1 Capítulo 1

Capítulo 2 Capítulo 2

Capítulo 3 Capítulo 3

4.1 4.1, 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4, 4.1.5, 4.2, 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4

4.2 1 4.2.2, 4.2.3, 4.3.1

4.2.2 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4

4.2.3 4.3

4.2.4 4.3.1, 4.12

5.1 4.2.2, 4.2.3

5.1 a) 4.1.2, 4.1.6

5.1 b) 4.2.2

5.1 c) 4.2.2

5.1 d) 4.15

5.1 e) 4.1.5

5.2 4.4.1

5.3 4.2.2

5.3 a) 4.2.2

5.3 b) 4.2.3

5.3 c) 4.2.2

5.3 d) 4.2.2

5.3 e) 4.2.2

5.4.1 4.2.2 c)

5.4.2 4.2.1

5.4.2 a) 4.2.1

5.4.2 b) 4.2.1

5.5.1 4.1.5 a), f), h)

5.5.2 4.1.5 i)

5.5.2 a) 4.1.5 i)

5.5.2 b) 4.11.1

5.5.2 c) 4.2.4

5.5.3 4.1.6

5.6.1 4.15

5.6.2 4.15

5.6.3 4.15

C O N T I N Ú A

ISO 9001:2000 ISO/IEC 17025:2005

- 6.1 a) 4.10
- 6.1 b) 4.4.1, 4.7, 5.4.2, 5.4.3, 5.4.4, 5.10.1
- 6.2.1 5.2.1
- 6.2.2 a) 5.2.2, 5.5.3
- 6.2.2 b) 5.2.1, 5.2.2
- 6.2.2 c) 5.2.2
- 6.2.2 d) 4.1.5 k)
- 6.2.2 e) 5.2.5
- 6.3.1 a) 4.1.3, 4.12.1.2, 4.12.1.3, 5.3
- 6.3.1 b) 4.12.1.4, 5.4.7.2, 5.5, 5.6
- 6.3.1 c) 4.6, 5.5.6, 5.6.3.4, 5.8, 5.10
- 6.4 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3, 5.3.4, 5.3.5

- 7.1 5.1
- 7.1 a) 4.2.2
- 7.1 b) 4.1.5 a), 4.2.1, 4.2.3
- 7.1 c) 5.4, 5.9
- 7.1 d) 4.1, 5.4, 5.9
- 7.2.1 4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, 4.4.4, 4.4.5, 5.4, 5.9, 5.10
- 7.2.2 4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, 4.4.4, 4.4.5, 5.4, 5.9, 5.10
- 7.2.3 4.4.2, 4.4.4, 4.5, 4.7, 4.8
- 7.3 5, 5.4, 5.9
- 7.4.1 4.6.1, 4.6.2, 4.6.4
- 7.4.2 4.6.3
- 7.4.3 4.6.2
- 7.5.1 5.1, 5.2, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9
- 7.5.2 5.2.5, 5.4.2, 5.4.5
- 7.5.3 5.8.2
- 7.5.4 4.1.5 c), 5.8
- 7.5.5 4.6.1, 4.12, 5.8, 5.10
- 7.6 5.4, 5.5

- 8.1 4.10, 5.4, 5.9
- 8.2.1 4.10
- 8.2.2 4.11.5, 4.14
- 8.2.3 4.11.5, 4.14, 5.9
- 8.2.4 4.5, 4.6, 4.9, 5.5.2, 5.5.9, 5.8, 5.8.3, 5.8.4, 5.9
- 8.3 4.9
- 8.4 4.10, 5.9
- 8.5.1 4.10, 4.12
- 8.5.2 4.11, 4.12
- 8.5.3 4.9, 4.11, 4.12

La Norma ISO/IEC 17025:2005 contiene varios requisitos de competencia técnica que no están cubiertos por la Norma ISO 9001:2000.

C O N T I N Ú A

Anexo B (Informativo)

Directrices para establecer aplicaciones para campos específicos

B.1 Los requisitos especificados en esta Norma están expresados en términos generales y, si bien son aplicables a todos los laboratorios de ensayo y de calibración, podría ser necesaria alguna explicación. A estas explicaciones sobre las aplicaciones se les denomina aquí aplicaciones. Las aplicaciones no deberían incluir requisitos generales adicionales que no estén incluidos en esta Norma.

B.2 Las aplicaciones pueden ser consideradas como una elaboración de los criterios (requisitos) establecidos en forma general en esta Norma, para campos específicos de ensayo y de calibración, tecnologías de ensayo, productos, materiales, o ensayos o calibraciones específicos. Por lo tanto, las aplicaciones deberían ser establecidas por personas que posean los conocimientos técnicos y la experiencia apropiados, y deberían considerar los aspectos que son esenciales o de mayor importancia para la ejecución apropiada de un ensayo o de una calibración.

B.3 Según la aplicación de que se trate, puede ser necesario establecer aplicaciones para los requisitos técnicos de esta Norma. Las aplicaciones se pueden establecer simplemente proporcionando detalles o agregando información adicional a los requisitos ya establecidos en forma general en cada uno de los numerales (por ejemplo, los límites específicos para la temperatura y la humedad del laboratorio).

En algunos casos las aplicaciones serán bastante limitadas, correspondiendo solamente a un método determinado de ensayo o de calibración o a un grupo de métodos de ensayo o de calibración. En otros casos, las aplicaciones pueden ser bastante amplias, correspondiendo al ensayo o a la calibración de varios productos u objetos, o a campos completos de ensayo o de calibración.

B.4 Si las aplicaciones corresponden a un grupo de métodos de ensayo o de calibración en un campo técnico completo, se debería utilizar un lenguaje común para todos los métodos.

Alternativamente, para tipos o grupos específicos de ensayos o de calibraciones, productos, materiales o campos técnicos de ensayos o de calibraciones, puede ser necesario preparar un documento de aplicación separado que suplemente a esta Norma. Un documento como éste solamente debería proporcionar la información suplementaria necesaria, manteniendo esta Norma como el documento principal de referencia. Las aplicaciones demasiado específicas deberían ser evitadas, con el fin de limitar la proliferación de documentos detallados.

B.5 La orientación dada en este anexo debería ser utilizada por los organismos de acreditación y otros tipos de organismos de evaluación, cuando elaboren las aplicaciones para sus propios fines (por ejemplo, la acreditación en áreas específicas).

C O N T I N Ú A

Bibliografía

- [1] ISO 5725-1, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions*
- [2] ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*
- [3] ISO 5725-3, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method*
- [4] ISO 5725-4, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method*
- [5] ISO 5725-6, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 6: Use in practice of accuracy values*
- [6] ISO 9000:— ¹⁾, *Quality management systems — Fundamentals and vocabulary*
- [7] ISO 9001:2000, *Quality management systems — Requirements*
- [8] ISO/IEC 90003, *Software engineering — Guidelines for the application of ISO 9001:2000 to computer software*
- [9] ISO 10012:2003, *Measurement management systems — Requirements for measurement processes and measuring equipment*
- [10] ISO/IEC 17011, *Conformity assessment — General requirements for accreditation bodies accrediting conformity assessment bodies*
- [11] ISO/IEC 17020, *General criteria for the operation of various types of bodies performing inspection*
- [12] ISO 19011, *Guidelines for quality and/or environmental management systems auditing*
- [13] ISO Guide 30, *Terms and definitions used in connection with reference materials*
- [14] ISO Guide 31, *Reference materials — Contents of certificates and labels*
- [15] ISO Guide 32, *Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials*
- [16] ISO Guide 33, *Uses of certified reference materials*
- [17] ISO Guide 34, *General requirements for the competence of reference material producers*
- [18] ISO Guide 35, *Certification of reference materials — General and statistical principles*
- [19] ISO/IEC Guide 43-1, *Proficiency testing by interlaboratory comparisons — Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes*
- [20] ISO/IEC Guide 43-2, *Proficiency testing by interlaboratory comparisons — Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies*
- [21] ISO/IEC Guide 58:1993, *Calibration and testing laboratory accreditation systems — General*

¹ De próxima publicación. (Revisión de la norma ISO 9000: 2000)

C O N T I N Ú A

requirements for operation and recognition

- [22] ISO/IEC Guide 65, *General requirements for bodies operating product certification systems*
- [23] GUM, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, issued by BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML
- [24] Information and documents on laboratory accreditation can be found on the ILAC web page (International Laboratory Accreditation Cooperation): www.ilac.org

Versiones disponibles de COGUANOR para los documentos arriba referidos:

- [6] COGUANOR NGR/ISO 9000), Sistemas de gestión de la calidad — *Fundamentos y vocabulario*
- [7] COGUANOR NGR/ISO 9001:2000, Sistemas de gestión de la calidad — *Requisitos*
- [13] COGUANOR NGR/COPANT/ISO Guía 30. *Términos y definiciones utilizados en relación con los materiales de referencia*
- [14] COGUANOR NGR/ISO Guía 31. Materiales de referencia — *Contenido de los certificados y de las etiquetas*
- [15] COGUANOR NGR/ISO Guía 32. *Calibración en química analítica y uso de materiales de referencia certificados*
- [19] COGUANOR NGR/COPANT/ISO/IEC Guía 43-1. Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios. *Parte 1: Desarrollo y funcionamiento de programas de ensayos de aptitud*
- [20] COGUANOR NGR/COPANT/ISO/IEC Guía 43-2. Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios — *Parte 2: Selección y uso de programas de ensayos de aptitud por organismos de acreditación de laboratorios*
- [21] COGUANOR NGR 66 008 (ISO/IEC Guide 58). Sistemas de acreditación de laboratorios de calibración y ensayo — *Requisitos generales para la operación y el reconocimiento*
- [22] COGUANOR NGR/COPANTISO/IEC Guía 65. *Requisitos generales para organismos que operan sistemas de certificación de productos*

--- Última línea ---

C O N T I N Ú A

**ANEXO 3. CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN Y DE SOLUCIONES
ESTÁNDAR.**

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

CERT. No. JR1717DST : 010909
CERT. VENCE : MARZO 2010



• **AREA DEL EQUIPO**

TIPO DE INSTRUMENTO: ESPECTROFOTOMETRO.
MARCA: GE BETZ (HACH)
MODELO: DR2400B
No. DE SERIE: 0407B0004728
FABRICANTE: HACH Co.

• **AREA DE SERVICIO TECNICO**

TÉCNICO: JUAN PABLO ROJAS A.
DEPTO: SERVICIO TÉCNICO DILAB S. A.
TEMPERATURA: _____
HUMEDAD: _____


• **AREA DEL CLIENTE**

CLIENTE: DUKE ENERGY INTL.
LUGAR: LABORATORIO DE ANÁLISIS.
TEMPERATURA: _____
HUMEDAD: _____
CONTACTO: ING. FAUSTO ESCALANTE.

DILAB S. A. CERTIFICA QUE: ESTE EQUIPO FUE CALIBRADO SEGÚN LAS ESPECIFICACIONES DEL FABRICANTE, POR LO CUAL SI ESTE EQUIPO ES MANIPULADO INCORRECTAMENTE O DESCALIBRADO POR TERCERAS PERSONAS INCLUSO DENTRO DEL MISMO LABORATORIO DE DUKE ENERGY SE DEBERÁ REALIZAR UNA RECALIBRACION.

Yo _____ ENCARGADO DEL LABORATORIO DE ANÁLISIS DE DUKE ENERGY ACEPTO LAS CONDICIONES ARRIBA DESCRITAS.

FIRMA Y SELLO _____



**DEPARTAMENTO DE
SERVICIO TECNICO
DILAB, S. A.**

1/2



**“Contribuyendo a la Calidad
de sus Resultados”**

- ALINEACION DEL GRATING: “OK”
- CALIBRACIÓN DE LA LONG. DE ONDA:

<u>*LECTURAS:</u>	<u>*RANGO:</u>
- SAMPLE ROW: 103	105 ± 5
- REF. ROW: 373	375 ± 5
- DISPERSIONS SAMPLE: - 1.1890/NM	- 1.1895 C/NM ± 3%
- DISPERSIONS REF.: - 1.1875/NM	- 1.1895 C/NM ± 3%
- OFFSETS SAMPLE: 1045.9 NM	1055.0 C ± 3%
- OFFSETS REF.: 1055.1 NM	1055.0 C ± 3%
- SKEW: 1.0	0 ± 6 COLUMNS
- BANDWIDTH: 2.91 NM	(2.4 – 3.5)

NOTA: EL ESPECTROFOTÓMETRO NO PRESENTO NINGÚN ERROR AL DESEMPEÑAR LA CALIBRACIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA, AL MOMENTO DE ENCENDERLO Y DESPUÉS DEL MANTENIMIENTO, POR LO QUE LOS VALORES DE CALIBRACIÓN PRESENTES EN ESTE CERTIFICADO CON RESPECTO A LA ALINEACIÓN DEL GRATING ANTERIOR, INDICAN QUE EL EQUIPO QUEDA DEBIDAMENTE CALIBRADO.

- VERIFICACION DE LA LONGITUD DE ONDA A 446 NM: 446.00 NM

VERIFICACIÓN DR/CHECK ABSORBANCE STANDARD
(Tolerancia +/- según certificado de análisis DR/Check)

- VERIFICACIÓN DE LA ABSORBANCIA:

	<u>420NM</u>	<u>520NM</u>	<u>560NM</u>	<u>610NM</u>
BLANK	0.000	0.000	0.000	0.000
STD 1	0.629	0.622	0.604	0.612
STD 2	1.231	1.238	1.197	1.239
STD 3	1.758	1.786	1.729	1.785

- EL EQUIPO SE ENCUENTRA EN BUENAS CONDICIONES Y DENTRO DE LOS LÍMITES DE LECTURA ACEPTADOS, SEGÚN EL CERTIFICADO DE ANÁLISIS ADJUNTO.

FIN DEL CERTIFICADO =====

2/2

Oficinas Centrales y Sala de Ventas
10 Calle 5-43, Zona 10
Guatemala, Ciudad 01010
Tel.: (502) 2361-5540
Fax: (502) 2361-7848

Sala de Ventas
13 Av. 6-20, Zona 3, Edificio Médico
San Lucas, Local 108, Quetzaltenango
Tels.: (502) 7736-8241 y 42

Sala de Ventas
12 Calle 3-31, Zona 1
Guatemala, Ciudad 01001
Tels.: (502) 2251-8671 y 2251-8672
Fax: (502) 2253-8383

infoventas@dilabsa.com
www.dilabsa.com



Certificate of Registration

**Hach Company
5600 Lindbergh Drive
Loveland, CO 80537**

Is hereby granted the right and license to use the QSR[®] Registered Firm Symbol and to be listed in the Quality Systems Registrars, Inc. "Register of Certified Quality Systems" under the conditions specified in QSR[®]'s Contract and ISO 9001:2008 for the following scope:

The design, manufacture, distribution and service of products used for air, water and liquid analysis. This includes design, manufacturing, delivery and service of product at 5600 Lindbergh Drive, Loveland, CO 80537, 100 Dayton Avenue, Ames, IA 50010, 3504 Henke Street, Elkhart, IN 46514 and the design and development functions at 481 California Avenue, Grants Pass, OR 97526. Excluded from this scope is the ELE International Business Unit.

Exclusions: None.

The period of registration is from June 27, 2010 to June 26, 2013.
Registered Firm Since June 27, 1994.

Certificate Number: QSR-268

Scott R. Kleckner
President

April 22, 2010
Date



QUALITY SYSTEMS REGISTRARS, INC.

22375 Broderick Drive, Suite 260 • Sterling, Virginia 20166
Ph 703-478-0241 • Fx 703-478-0645
www.qsr.com

Certificate of Analysis List

For request number 352948

<u>Catalog Number Entered</u>	<u>Lot Number Entered</u>	<u>Related Catalog Number</u>	<u>Related Lot Code</u>	<u>Description</u>
111729	7047	N/A	N/A	Silica Standard Solution, 50 mg/l as SiO ₂

Total Enclosures: 1

HACH COMPANY



An ISO 9001 Certified Company

P.O.Box 389
Loveland, CO 80539
(970) 669-3050

Certificate of Analysis

Page 1

COMMODITY: Silica Standard Solution, 50 mg/l as SiO₂
COMMODITY NUMBER: 1117-29 MANUFACTURE DATE:
LOT NUMBER: A7047 3/1/2007

DATE OF ANALYSIS:
3/1/2007

<i>TEST</i>	<i>SPECIFICATIONS</i>	<i>RESULTS</i>
Silica Concentration	49 to 51 ppm	50.0 ppm

The expiration date is Feb 2011

The item 111729 is traceable to NIST standards SRM 3150 Silicon 10 mg/mL LOT 991108.

A handwritten signature in cursive script that reads "Scott Als".

Certified by _____

Scott Als
Analytical Services Chemist

Certificate of Analysis List

For request number 352946

Catalog Number Entered	Lot Number Entered	Related Catalog Number	Related Lot Code	Description
1425410 mg/L as Fe	5312	N/A	N/A	Iron Standard Solution Ampule, 50

Total Enclosures: 1



An ISO 9001 Certified Company

Certificate of Analysis

Page 1

COMMODITY: **Iron Standard Solution Ampule, 50 mg/L as Fe**
COMMODITY NUMBER: **14254-10** MANUFACTURE DATE: DATE OF ANALYSIS:
LOT NUMBER: **A5312** **11/11/2005** **11/11/2005**

<i>TEST</i>	<i>SPECIFICATIONS</i>	<i>RESULTS</i>
Acid Normality	0.063 to 0.1 N	0.0770 N
Iron Concentration	49.25 to 50.75 ppm	49.570 ppm

The expiration date is Nov 2010

The item 1425410 is traceable to NIST standards SRM 3126a Iron 10 mg/mL LOT 000606.

Certified by _____

A handwritten signature in cursive script that reads "Scott Als".

Scott Als
Analytical Services Chemist

Certificate of Analysis List

For request number 352943

Catalog Number Entered	Lot Number Entered	Related Catalog Number	Related Lot Code	Description
1420416	6031	N/A	N/A	Phosphate Standard Solution 10.0 , 0.1 mg/l as PO ₄

Total Enclosures: 1



An ISO 9001 Certified Company

Certificate of Analysis

Page 1

COMMODITY: **Phosphate Standard Solution 10.0 , 0.1 mg/l as PO₄**
COMMODITY NUMBER: **14204-16** MANUFACTURE DATE: DATE OF ANALYSIS:
LOT NUMBER: **A6031** **2/1/2006** **2/1/2006**

TEST	SPECIFICATIONS	RESULTS
Phosphate Concentration	9.9 to 10.1 ppm	10.08 ppm

The expiration date is Jan 2011

The item 1420416 is traceable to NIST standards SRM 3186 Phosphate 1 mg/mL
LOT 000330.

Certified by _____

A handwritten signature in cursive script that reads "Scott Als".

Scott Als
Analytical Services Chemist