

**VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS E INSTRUMENTALES  
PARA ACREDITACIÓN DEL LABORATORIO MINERO-AMBIENTAL  
DEL CENTRO NACIONAL MINERO  
SENA- BOYACÁ.**

**ANA CATALINA ROA TORRES**

**UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y TECNOLOGÍAS  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
ARMENIA  
2006.**

**VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS E INSTRUMENTALES  
PARA ACREDITACIÓN DEL LABORATORIO MINERO-AMBIENTAL  
DEL CENTRO NACIONAL MINERO  
SENA- BOYACÁ.**

**ANA CATALINA ROA TORRES**

**TRABAJO DE PASANTIA  
PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**Director  
FRANCISCO OLIVERIO NARANJO MERCHÁN  
Ingeniero Químico  
Jefe del área de Química Industrial**

**UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y TECNOLOGÍAS  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
ARMENIA  
2006.**

## **NOTA DE ACEPTACION**

Este trabajo o Informe de pasantia  
Ha sido aprobado como requisito  
Parcial para obtener el titulo de  
Químico:

---

Francisco Oliverio Naranjo  
Director Trabajo de Pasantia

---

Fernando Cuenu Cabezas  
Primer Jurado

---

Gustavo Adolfo Ospina  
Segundo Jurado

---

Jhon Jairo García de Ossa  
Tercer Jurado

## **DEDICATORIA**

Este trabajo y mi título se lo dedico a lo más lindo que Dios me dio mi **“MADRE”**, quien a lo largo de mi vida me ha enseñado a ser una persona de bien, responsable de mis actos, sincera, a no rendirme por duras que sean las pruebas que nos muestra el camino para el logro de las metas trazadas; por que siempre ha estado con una palabra de aliento, con un beso o un abrazo para conmigo y que nunca se ha visto desfallecer en su afán de verme convertida en una profesional para que en el futuro aporte un granito de arena a la sociedad y por darme la oportunidad de saber lo que es una familia, en donde lo más importante es estar unidos en la buenas y en malas, así como de tener unos hermanos tan lindos; por los cuales espero seguir en la lucha para que logren sus objetivos y se conviertan en personas de bien.

Finalmente todo lo que quiero se puede definir en una sola frase:

**“GRACIAS MADRE”**

## **AGRADECIMIENTOS**

Yo Ana Catalina Roa Torres, expreso mis agradecimientos a:

**Dios y la Virgen Maria**, por hacerme entender que con fe todo se puede y que sin importar el momento siempre están conmigo guiándome y acompañándome.

**SENA Centro Nacional Minero Regional Boyacá**, por ser un centro tan importante, el cual me aporó mucho como profesional y persona.

**Néstor Alfredo Barrera Mora**, Subdirector del C.N.M, por darme la oportunidad de trabajar en su centro y por valorar mi trabajo.

**Francisco Oliverio Naranjo M**, Ingeniero Químico y Jefe inmediato, por sus valiosas orientaciones y por dejarme formar parte de su equipo.

**Facultad de Ciencia Básicas y Tecnologías y al Programa de Química**, por guiarme durante mi estancia como estudiante y por hacerme sentir orgullosa de ser químico de la Universidad del Quindío.

**Mis Familiares**, por su constante apoyo y por toda su colaboración.

**Julie Pauline Gaitan y Myriam Y. Chacon**, por ser mis amigas incondicionales en la Universidad, en lo personal y por aguantarme.

**Mi Papa y mis Hermanos**, por su apoyo incesante para lograr mis objetivos.

**Mis Abuelos**, por que espiritual y materialmente han sido un apoyo a lo largo de mis estudios.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	0
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	1
<b>OBJETIVOS ESPECIFICOS</b>	2
<b>JUSTIFICACION</b>	3
<b>ORGANIGRAMA</b>	5
<b>1. QUIMICA ANALITICA</b>	6
1.1. METODOS CUANTITATIVOS DE ANALISIS	6
1.2. ANALISIS CUANTITATIVO	7
2. VALIDACION DE METODOS ANALITICOS	11
3. SISTEMAS DE CALIDAD EN LOS LABORATORIOS ANALITICOS	12
3.1. METROLOGIA EN LAS MEDIDAS BIOLOGICAS Y QUIMICAS	13
4. ANALISIS VOLUMETRICO	14
4.1. REQUISITOS PARA LAS REACCIONES UTILIZADAS EN ANÁLISIS VOLUMÉTRICO	15
4.2. REACCIONES DE NEUTRALIZACIO Y CURVAS DE VALORACION	16
5. METODOS DE ANALISIS ESPECTROSCOPICOS	17
5.1 ESPECTRO ELECTROMAGNETICO	18

5.2. ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS	18
5.2.1 Aplicaciones de la Espectrofotometría	19
5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA	20
5.3.1. Aplicaciones de la Absorción Atómica	22
5.4 GRAFICAS DE CALIBRACION EN ANALISIS INSTRUMENTAL	22
<b>6. METODOLOGIA</b>	24
6.1. Diseño Preliminar	24
6.2. Desarrollo Metodológico	25
6.3. Documentación	25
6.4. Selección del Método	25
6.5. Definición del intervalo de aplicación del método	25
6.6. Inventario	25
6.7. Sistemas de Calidad	26
6.8. Protocolo del Método	26
6.9. Fundamento del Método	27
6.10. Montaje de la Metodología	27
6.11. Ensayos Repetidos	27
<b>VALIDACION DE METODOS ANALITICOS E INSTRUMENTALES</b>	29
7. VALIDACION DE ENSAYOS O METODOS	30
7.1. Formulas Utilizadas	30
7.2. <b>VALIDACION EN LA DETERMINACION DE pH</b>	32
7.2.1. Objetivo	32
7.2.2. Alcance	32
7.2.3. Principio	32
7.2.4. Interferencias	34
7.2.5. Equipos	35
7.2.6. Información de Equipos	35
7.2.7. Reactivos	36
7.2.8. Información de Patrones Certificados	36

7.2.9. Procedimiento	37
7.2.10. Cálculos y Resultados	37
7.2.11. Validación del Ensayo	38
7.2.12. Calculo de la Incertidumbre	39
7.2.13. Precisión	39
<b>7.3. VALIDACION EN LA DETERMINACION</b>	
<b>DE ACIDEZ</b>	40
7.3.1. Objetivo	40
7.3.2. Alcance.....	40
7.3.3. Principio	40
7.3.4. Equipos y Elementos	42
7.2.5. Información de Equipos	42
7.3.6. Reactivos	43
7.3.7. Interferencias	45
7.3.8. Procedimiento	47
7.3.8.1. Curva de Calibración	47
7.3.8.2. Acidez al Naranja de Metilo	47
7.3.8.3. Acidez a la Fenolftaleina y Total	48
7.3.9. Cálculos y Resultados	48
7.3.10. Validación del Ensayo	49
7.3.11. Calculo de la Incertidumbre	53
7.3.12. Precisión	54
<b>7.4. VALIDACION EN LA DETERMINACION</b>	
<b>DE ALCALINIDAD</b>	55
7.4.1. Objetivo	55
7.4.2. Alcance	55
7.4.3. Principio	55
7.4.4. Equipos y Elementos	56
7.4.5. Información de Equipos	56
7.4.6.. Reactivos	56
7.4.7. Interferencias	58
7.4.8. Procedimiento	60
7.4.8.1. Curva de Calibración	60
7.4.8.2. Alcalinidad a la Fenolftaleina	60

7.4.8.3. Alcalinidad al Naranja de Metilo	61
7.4.9. Cálculos y Resultados	61
7.4.10. Validación del Ensayo	63
7.4.10.1. Lecturas para iniciar preparación de estándares	63
7.4.10.2. Lecturas después de valoración	64
7.4.11. Calculo de la Incertidumbre	67
7.4.12. Precisión	68
<b>7.5. VALIDACION EN LA DETERMINACION DE           LA CONDUCTIVIDAD</b>	69
7.5.1. Objetivo	69
7.5.2. Alcance	69
7.5.3. Generalidades	68
7.5.4. Elementos y Equipos	72
7.5.5. Información de Equipos	72
7.5.6. Reactivos	73
7.5.7. Procedimiento	74
7.5.7.1. Curva de Calibración	74
7.5.7.2. Medición de Muestra	75
7.5.8. Información de Patrones Cerificados	75
7.5.9. Validación del Ensayo	76
7.5.9.1. Lecturas para elaborar curva de calibración	76
7.5.9.2. Lecturas de estándares correspondientes a cada escala	79
7.5.10. Calculo de la Incertidumbre .....	83
7.5.11. Precisión	84
<b>7.6. VALIDACION EN LA DETERMINACION DE           DUREZA TOTAL, CALCICA Y MAGNESICA</b>	85
7.6.1. Objetivo	85
7.6.2. Alcance	85
7.6.3. Generalidades	85
7.6.3.1. Dureza Total	86
7.6.3.2. Interferencias	88
7.6.3.2.1 Precauciones de la Titulacion	89

7.6.3.3. Equipos	90
7.6.3.4. Reactivos	90
7.6.3.5. Procedimiento	92
7.6.3.6. Cálculos y Resultados	93
7.6.4. Dureza Calcica	93
7.6.4.1. Equipos y Elementos	94
7.6.4.2. Reactivos	94
7.6.4.3. Procedimiento	94
7.6.4.4. Cálculos y Resultados	95
7.6.5. Dureza Magnesica	95
7.6.6. Validación del Ensayo	96
7.6.6.1. Lecturas para iniciar preparación de estándares	96
7.6.7. Calculo de la Incertidumbre	102
7.6.8. Precisión	102
<b>7.7. VALIDACION EN LA DETERMINACION</b>	
<b>DETERMINACION DE HIERRO</b>	103
7.7.1. Objetivo	103
7.7.2. Alcance	103
7.7.3. Principio	103
7.7.4. Interferencias	104
7.7.5. Equipos	105
7.7.6. información de Equipos	106
7.7.7. Reactivos	107
7.7.8. Procedimiento	109
7.7.8.1. Determinación de hierro Total en muestras	110
7.7.9. Cálculos y Resultados	113
7.7.10. Validación del Ensayo	113
7.7.10.1. Preparación de estándares	113
7.7.11. Calculo de incertidumbre	116
7.7.12. Precisión	117

<b>7.8. VALIDACION EN LA DETERMINACION DE SULFATOS</b>	<b>118</b>
7.8.1. Objetivo	118
7.8.2. Alcance	118
7.8.3. Principio	118
7.8.4. Interferencias	119
7.8.5. Elementos y Equipos	120
7.8.6. Información de Equipos	120
7.8.7. Reactivos	121
7.8.8. Procedimiento	122
7.8.9. Resultados y Cálculos	123
7.8.10. Validación de Ensayo	124
7.8.10.1. Preparación de estándares	124
7.8.11. Calculo de la Incertidumbre	127
7.8.12. Precisión	128
<b>7.9. VALIDACION EN LA DETERMINACION DE FOSFORO TOTAL</b>	<b>129</b>
7.9.1. Objetivo	129
7.9.2. Alcance	129
7.9.3. Principio	129
7.9.4. Elementos y Equipos	130
7.9.5. Información de Equipos	130
7.9.6. Reactivos	131
7.9.7. Procedimiento	132
7.9.7.1. Curva de Calibración	132
7.9.8. Información del Ensayo	132
7.9.9. Validación del Ensayo	133
7.9.9.1. Preparación de estándares para curva de calibración	133
7.9.9.2. Lecturas de 3 estándares definidos para validación	134
7.9.10. Calculo de la Incertidumbre .....	136
7.9.11. Precisión	136

<b>7.10. VALIDACION EN LA DETERMINACION DE METALES POR ABSORCION ATOMICA</b>	<b>137</b>
7.10.1. Objetivo	137
7.10.2. Alcance	137
7.10.3. Principio	137
7.10.4. Métodos de Ensayo	138
7.10.4.1. Método de determinación directa	
Con llama de Aire- Acetileno	138
7.10.4.2. Método de determinación directa	
Con llama de Oxido nitroso- Acetileno	138
7.10.5. Materiales y Equipos	138
7.10.6. Información de Equipos	139
7.10.7. Reactivos	140
7.10.8. Validación del Ensayo	140
7.10.8.1. Con Oxido nitroso- acetileno	140
7.10.8.1.1 estándares definidos para validación	141
7.10.8.1.2. Lectura de 3 estándares definidos para validación	144
7.10.8.2. Con Acetileno - Aire	145
7.10.8.2.1. Lecturas con 3 estándares definidos para validación	146
7.10.9. Calculo de la Incertidumbre	148
7.10.9.1. Para Silicio	148
7.10.9.2. Para Aluminio	148
7.10.9.3. Para Calcio	149
7.10.10. Precisión	149
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>150</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>152</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>153</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>157</b>

## **INDICE DE FIGURAS**

**FIGURA Nº 1:** Rango del Espectro Electromagnético

**FIGURA Nº 2:** Esquema Espectrofotómetro de Absorción Atómica

**FIGURA Nº 3:** Estructura de EDTA

## **INDICE GRAFICAS**

**Grafica Nº 1:** Curva potenciometrica (Estandarización del NaOH +/- 0.02N)

**Grafica Nº 2:** Curva Potenciometrica(Estandarizacion HCl +/- 0.02N)

**Gráfica Nº 3:** Curva de Calibracion - Escala de 20 mS/cm

**Grafica Nº 4:** Curva de calibracion – Escala de 2000  $\mu$ S/cm

**Grafica Nº 5:** Curva de calibracion – Escala de 200  $\mu$ S/cm

**Grafica Nº 6:** Curva de Calibracion – Determinacion de Fe

**Grafica Nº 7:** Curva de Calibración de Sulfatos

**Grafica Nº 8:** Determinación de Fósforo Total- Curva de Calibración

**Grafica Nº 9:** Curva de Clibracion de Silicio

**Grafica Nº 10:** Curva de Calibracion de Aluminio

**Grafica Nº 11:** Curva de Calibracion de Calcio

## INDICE DE TABLAS

**Tabla Nº 1:** Lecturas antes de calibrar Ph-metro

**Tabla Nº 2:** Lecturas después de calibrar Ph-metro

**Tabla Nº 3:** Resultados de Incertidumbre en determinación de pH

**Tabla Nº 4:** Volúmenes gastados en estandarización del NaOH

**Tabla Nº 5:** Patron de 20 mg/L para el NaOH

**Tabla Nº 6:** Patron de 50 mg/L para el NaOH

**Tabla Nº 7:** Patron de 80 mg/L para el NaOH

**Tabla Nº 8:** Patron de 200 mg/L para el NaOH

**Tabla Nº 9:** Patron de 500 mg/L para el NaOH

**Tabla Nº 10:** Patron de 800 mg/L para el NaOH

**Tabla Nº 11:** Resultados incertidumbre en Determinación de Acidez

**Tabla Nº 12:** Resultados de titulación para obtención de especies químicas

**Tabla Nº 13:** Volúmenes gastados en estandarización de HCl

**Tabla Nº 14:** Patron de 20 mg/L para el HCl

**Tabla Nº 15:** Patron de 50 mg/L para el HCl

**Tabla Nº 16:** Patron de 80 mg/L para el HCl

**Tabla Nº 17:** Patron de 200 mg/L para el HCl

**Tabla Nº 18:** Patron de 500 mg/L para el HCl

**Tabla Nº 19:** Patron de 800 mg/L para el HCl

**Tabla Nº 20:** Resultados Incertidumbre en Determinación de Alcalinidad

**Tabla Nº 21:** Información Técnica del Conductímetro

**Tabla Nº 22:** Conductividades de soluciones de diferente concentración

**Tabla Nº 23:** Lecturas de Conductividad en escala de 20 mS/cm

**Tabla Nº 24:** Lecturas de conductivida en escala de 2000  $\mu$ S/cm

**Tabla Nº 25:** Lecturas de conductividad en Escala de 200 $\mu$ S/cm:

**Tabla Nº 26:** Validación de estándar de 20 mS/cm en primera escala

**Tabla Nº 27:** Validación de estándar de 10 mS/cm en primera escala

**Tabla Nº 28:** Validación de estándar de 18 mS/cm en primera escala

**Tabla Nº 29:** Validación de estándar de 200  $\mu$ S /cm en segunda escala

**Tabla Nº 30:** Validación de estándar de 1000  $\mu$ S /cm en segunda escala

**Tabla Nº 31:** Validación de estándar de 1800  $\mu$ S /cm en segunda escala

**Tabla Nº 32:** Validación de estándar de 20  $\mu$ S /cm en tercera escala

**Tabla Nº 33:** Validación de estándar de 100  $\mu$ S /cm en tercera escala

**Tabla Nº 34:** Validación de estándar de 180  $\mu$ S /cm en tercera escala

**Tabla Nº 35:** Resultados incertidumbre en Determinación de Conductividad

**Tabla Nº 36:** Volúmenes gastados en estandarización de EDTA

**Tabla Nº 37:** Validación del primer Estándar (20 mg/L CaCO<sub>3</sub>)

**Tabla Nº 38:** Validación en segundo estandar (50 mg/L CaCO<sub>3</sub>)

**Tabla Nº 39:** Validación de tercer estandar (80 mg/L CaCO<sub>3</sub>)

**Tabla Nº 40:** Validación cuarto estandar (200 mg/L CaCO<sub>3</sub>)

**Tabla Nº 41:** Validación quinto estandar (500 mg/L CaCO<sub>3</sub>)

**Tabla Nº 42:** Resultados de incertidumbre en determinación de dureza

**Tabla Nº 43:** Información Técnica de Espectrofotómetro UV-Vis

**Tabla Nº 44:** Volúmenes de solución patron de Hierro necesarios para medición cuantitativa de Absorbancia

**Tabla Nº 45:** Volúmenes necesarios para Preparación de Estándares

**Tabla Nº 46:** Validación de estándar 0.02 mg de Fe

**Tabla Nº 47:** Validación de estándar 0.05 mg de Fe

**Tabla Nº 48:** Validación estándar 0.08 mg de Fe

**Tabla Nº 49:** Resultados de incertidumbre en determinación de Hierro

**Tabla Nº 50:** Volúmenes para curva de calibración de sulfatos

**Tabla Nº 51:** Volúmenes de Solución patron de sulfatos Vs mg de  $\text{SO}_4^{=}$

**Tabla Nº 52:** Lecturas de Validación de estándar 0.5 mg de  $\text{SO}_4^{=}$

**Tabla Nº 53:** Lecturas de Validación de estándar 2.0 mg de  $\text{SO}_4^{=}$

**Tabla Nº 54:** Lecturas de Validación de estándar 3.5 mg de  $\text{SO}_4^{=}$

**Tabla Nº 55:** Resultados de incertidumbre en Determinación de sulfatos

**Tabla Nº 56:** Relación de pesos y concentraciones para determinación de fósforo

**Tabla Nº 57:** Miligramos de  $\text{P}_2\text{O}_5$  necesarios para curva de Determinación

**Tabla Nº 58:** Resultados de Determinación en estándar (2.3 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$ )

**Tabla Nº 59:** Resultados de Determinación de estándar (3.5 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ )

**Tabla Nº 60:** Resultados de Determinación de estándar (4.7 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ )

**Tabla Nº 61:** Resultados de Incertidumbre en determinación de Fosforo Total

**Tabla Nº 62:** Información técnica de espectrofotometro de Absorción Atomica

**Tabla Nº 63:** Concentración de estándares para curva de calibración

**Tabla Nº 64:** Resultados validados en estándar (10.0 mg/L Si)

**Tabla Nº 65:** Resultados validados en estándar (20.0 mg/L Si)

**Tabla Nº 66:** Resultados validados en estándar (40.0 mg/L Si)

**Tabla N° 67:** Concentración de estándares para curva de calibración

**Tabla N° 68:** Resultados validados en estándar (5.0 mg/L Al)

**Tabla N° 69:** Resultados validados en estándar (10.0 mg/L Al)

**Tabla N° 70:** Resultados validados en estándar (20.0 mg/L Al)

**Tabla N° 71:** Concentración de estándares para curva de calibración

**Tabla N° 72:** Resultados validados en estándar (1.0 mg/L Ca)

**Tabla N° 73:** Resultados validados en estándar (2.0 mg/L Ca)

**Tabla N° 74:** Resultados validados en estándar (4.0 mg/L Ca)

**Tabla N° 75:** Resultados de incertidumbre en determinación de Silicio

**Tabla N° 76:** Resultados de incertidumbre en determinación de Aluminio

**Tabla N° 77:** Resultados de incertidumbre en determinación de Calcio

## GLOSARIO

**Selectividad:** Capacidad de un método analítico para determinar únicamente los componentes que se pretenden medir.

**Sensibilidad:** Pendiente de la recta de calibración que se obtiene cuando el resultado de la medida o una función de la misma se representa frente a la concentración del analito.

**Exactitud:** Grado de concordancia entre el valor real y el valor observado.

**Sesgo:** Desviación o diferencia de los resultados obtenidos aplicando un procedimiento de medida con respecto al valor aceptado como referencia o valor verdadero.

**Precisión:** Grado de concordancia entre los resultados obtenidos aplicando el método en repetidas veces, bajo condiciones determinadas.

**Repetibilidad:** Grado de concordancia entre resultados sucesivos con el mismo método sobre una materia idéntica sometida al ensayo, en las mismas condiciones.

**Reproducibilidad:** Grado de concordancia entre dos resultados individuales obtenidos con el mismo método sobre una materia idéntica sometida al ensayo, pero en condiciones diferentes.

**Linealidad:** Relación entre la concentración del analito y la respuesta del método. Capacidad de un método analítico de obtener resultados linealmente proporcionales a la concentración del analito en la muestra, dentro de un margen de concentración determinado.

**Incertidumbre:** Estimación que caracteriza el intervalo en el que se sitúa generalmente con una probabilidad determinada, el valor verdadero de la magnitud medida. Variabilidad asociada al proceso analítico, involucrando todas las etapas del mismo.

**Validación:** Confirmación mediante el examen y la aparición de evidencias objetivas de que los requisitos particulares para un uso específico se han cumplido [ UNE-EN-ISO-8402,2.18.95]

## RESUMEN

El Centro Nacional Minero del SENA Regional Boyacá promueve el desarrollo técnico y social de las empresas dedicadas a la producción, procesamiento y comercialización de recursos naturales, mediante capacitación, asistencia técnica e investigativa aplicada de nuevas y apropiadas tecnologías para lograr la competitividad del sector extractivo, dentro de un modelo económico global.

Por medio de este trabajo se busco que el laboratorio Minero ambiental, preste los servicios de análisis químico a empresas del sector público y privado, así como a personas naturales que requieran el servicio en este laboratorio.

Durante el desarrollo de la pasantía se dio inicio la implementación y validación de los protocolos correspondientes a los ensayos analíticos aquí hechos y los cuales se basan en las NTC 17025:199/2005, que por petición de la S.I.C son requerimientos especiales para la acreditación de cualquier laboratorio de ensayo y calibración que se quiera acreditar como un ente prestador de servicios, en este caso de análisis químico; así como las diferentes funciones que corresponden a un auxiliar de laboratorio, tales como análisis de aguas, carbones, rocas fosfóricas, minerales y todo lo relacionado con el manejo interno de este.

**PALABRAS CLAVES:** Validación, Precisión, Repetibilidad, Servicios, análisis, Métodos, Reproducibilidad, Muestras, Absorción Atómica, Uv-VIS, Volumetría.

## INTRODUCCIÓN

Un laboratorio Analítico se considera un ente productivo al recibir materias primas (muestras, reactivos, patrones, etc.) y genera productos (informe de ensayos). Es así como los sistemas de calidad aplicados a los laboratorios analíticos consisten en el seguimiento de normas y cumplimiento de la legislación, en este caso la Norma ISO 17025/1999, que contiene los requisitos que deben cumplir los laboratorios de ensayo y calibración para demostrar que gestionan un sistema de calidad, son técnicamente competentes y son capaces de producir resultados técnicamente validos.

Para dar cumplimiento a esto el laboratorio Minero-Ambiental del Centro Nacional Minero (SENA) regional Boyacá, entra en el proceso de Acreditación ante los entes nacionales evaluadores (Superintendencia de Industria y Comercio), para dar conocimiento de su capacidad productiva y así poder brindar servicios tecnológicos a empresas y personas particulares y de aprendizaje no solo en el ámbito local y regional, sino también en el ámbito nacional con plena validez.

En este proceso se tendrán en cuenta normas metrológicas de las medidas químicas y biológicas, en donde la validación de los métodos analíticos e instrumentales y una serie de técnicas estadísticas tendrán una contribución decisiva en el ámbito de la investigación y el desarrollo de este. Aquí, se

llevaran a cabo las actividades de validación para métodos como: determinación de pH, Sulfatos, Dureza Total, Calcica y Magnesica, Fósforo Total, Hierro, Color, Turbiedad, Conductividad, Alcalinidad, Acidez y Contenido de metales, para cumplir con los requerimientos establecidos por los entes evaluadores y la norma ISO17025/1999.

Terminando el proceso de validación de cada método, este laboratorio será un ente conocido y competente para dar paso a cualquier tipo de análisis de los siguientes productos:

<b>ELEMENTO</b>	<b>ANALISIS</b>
Suelos y arcillas	Humedad, pH, y elementos como calcio, magnesio, manganeso, cobre, cinc, cromo, cobalto, bario, níquel, sodio, ppc.
Aguas	pH, Turbiedad, Alcalinidad, Color, Alcalinidad, Acidez, Sulfatos, Dureza, Conductividad, Nitratos, mercurio, plomo y demás metales pesados.
Piedra caliza	Porcentaje de carbonato de calcio, ppc, porcentaje de oxido de magnesio, silicio, oxido de hierro.

## OBJETIVO GENERAL

Validar los métodos analíticos e instrumentales requeridos para el proceso de acreditación ante la Superintendencia de Industria y Comercio, en análisis de diferentes clases de aguas tomadas de fuentes mineras aledañas al laboratorio **Minero-Ambiental del Centro Nacional Minero (SENA)-** Regional Boyacá.

## OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✚ Realizar la validación de los métodos de determinación de pH, Sulfatos, Dureza Total, Calcio y Magnesio, Hierro, Fósforo Total, Conductividad, Alcalinidad, Acidez y Metales pesados por técnicas volumétricas, Espectroscópicas (UV-Vis y Absorción Atómica) en diferentes muestras de aguas mineras y patrones de distintas concentraciones.
- ✚ Aplicar los protocolos o procedimientos adecuados para la validación de los métodos de análisis hechos en laboratorio Minero –Ambiental ya que este no cuenta con esta clase de documentación.

- ✚ Describir cada método utilizado en el proceso de validación del laboratorio Minero Ambiental del C.N.M SENA regional Boyacá.
  
- ✚ Diseñar y recopilar la documentación necesaria sobre la validación de métodos analíticos e instrumentales.
  
- ✚ Elaborar e implementar los sistemas de calidad a cumplir en el laboratorio Minero Ambiental, tales como hojas de vida de equipos, ingreso al laboratorio, quejas y sugerencias, solicitud de ensayos, entrega de resultados, etc.; como función secundaria de auxiliar de laboratorio.

## JUSTIFICACIÓN

El origen del laboratorio Minero Ambiental, nace a partir de la necesidad de tener en la región un laboratorio certificado con capacidad para dar respuesta a las necesidades de análisis en aguas potables, superficiales, mineras y salinas; aguas residuales, domésticas e industriales y aguas lluvias. Así como suelos, arcillas y fertilizantes a comunidades y empresarios, que tradicionalmente tenían que remitir sus muestras a los diferentes laboratorios de la capital de la república.

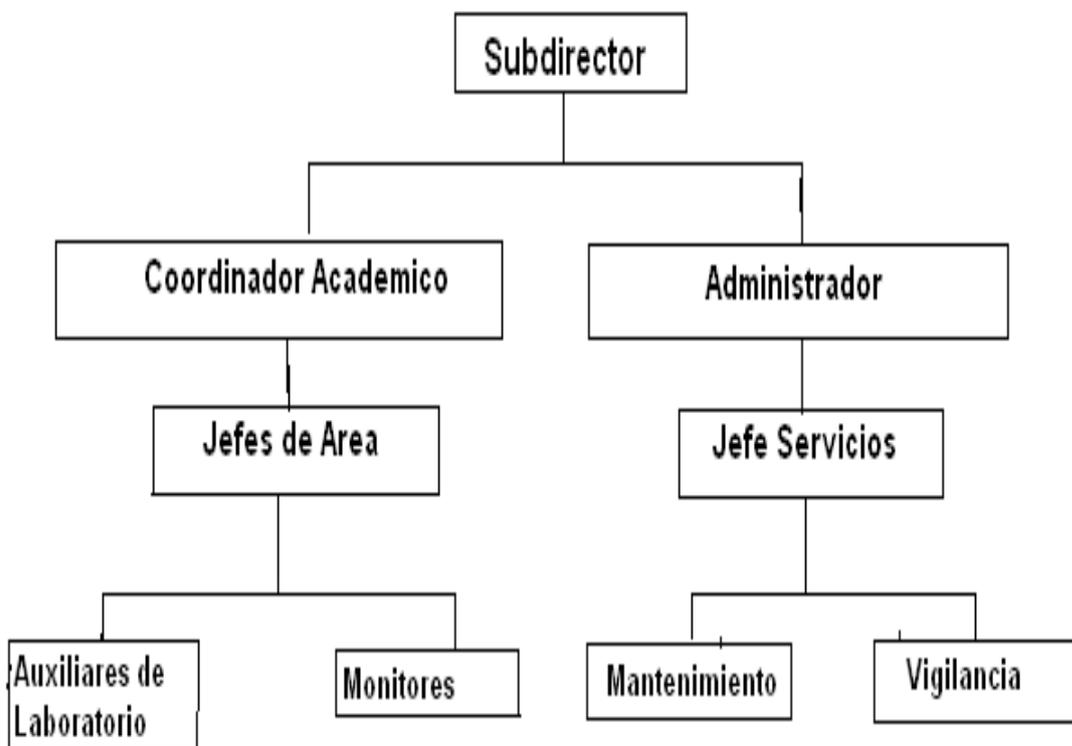
Por esto el principal factor que se ha de lograr es la aceptación ante la Superintendencia de Industria y Comercio para dar por terminado el proceso de Acreditación. Para tal proceso, en el momento de ingresar como pasante a esta entidad, mi objetivo principal es prestar la función de analista y auxiliar de laboratorio, encargado de iniciar la validación de los diferentes métodos analíticos e instrumentales, así como la realización de análisis de aguas, suelos, arcillas, etc. El análisis físico químico en aguas, suelos, piedras calizas y arcillas, esta destinado a la caracterización de las aguas para el consumo humano con el fin de determinar si es o no apta para dicho consumo, lo mismo que la contaminación generada por las aguas residuales; el porcentaje de

pureza de la roca fosfórica y la determinación de los componentes químicos de la arcilla y físicos como la plasticidad y la textura.

Para la determinación de dichos parámetros este laboratorio cuenta con fotómetros UV-VIS, Espectrofotómetro de Absorción Atómica, molinos para la preparación de muestras, pH-metros, y demás equipos para el análisis volumétrico, gravimétrico e instrumental.

**ORGANIGRAMA CENTRO NACIONAL**

**MINERO SENA-BOYACA**



## 1. QUIMICA ANALITICA

La química analítica ha desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de la ciencia. Así, en 1894, Friedrich Wilhelm Ostwald escribió:

***“La química analítica, o el arte de reconocer diferentes sustancias y determinar sus componentes, ocupa un lugar destacado en las aplicaciones de la ciencia, ya que nos permite contestar las preguntas que surgen al emplear cualquiera de los procesos químicos para fines técnicos o científicos. Por su gran importancia, la química analítica se cultiva desde los inicios de la historia de la química, y sus logros abarcan gran parte del trabajo cuantitativo en todos los ámbitos de la ciencia”.***

Desde entonces, la química analítica ha evolucionado, de ser considerada un arte se convirtió en una ciencia con aplicaciones en la industria, la medicina y prácticamente todas las ciencias. Las mediciones analíticas cuantitativas desempeñan un papel fundamental en muchas áreas de investigación en química, bioquímica, biología, geología, física, y otras ciencias.

### 1.1 METODOS CUANTITATIVOS DE ANALISIS

Los resultados de un análisis cuantitativo típico se calculan partiendo de dos mediciones. Una de ellas es la masa o el volumen de la muestra que se va a

analizar. En el otro tipo de medición se determina una cierta cantidad que es proporcional a la cantidad del analito en dicha muestra, tal como la masa, el volumen, la intensidad luminosa o la carga eléctrica. Esta segunda medición suele completar el análisis y dependiendo de su naturaleza, se clasifica a los métodos analíticos. Así, los métodos gravimétricos determinan la masa del analito o de algún compuesto que se relaciona químicamente con él. En un método volumétrico, se mide el volumen de una solución que contiene suficiente reactivo para reaccionar completamente con el analito. En los métodos electroanalíticos, se mide las propiedades eléctricas como voltaje, corriente, etc. A su vez, los métodos espectroscópicos se basan en la medición de la interacción entre un tipo de radiación electromagnética y los átomos o moléculas la carga de las moléculas por espectrometría de masa, velocidad de desintegración, calor de reacción, etc.

## **1.2 ANALISIS CUANTITATIVO**

La química analítica se puede dividir en dos áreas llamadas análisis cualitativo y cuantitativo. El análisis cualitativo trata de la identificación de sustancias. Esta interesado en qué elementos o compuestos están presentes en una muestra. El análisis cuantitativo por su parte se interesa de que cantidad de sustancia en particular esta presente en una muestra. La sustancia determinada muchas veces se llama componente deseado o analito, y puede constituir una pequeña o gran parte de la muestra analizada. Si el analito es más de 1% de la muestra, se considera que es un componente principal. Si es del 0.01% al 1% de la muestra, se considera un componente menor.

Finalmente, una sustancia que esta presente en una cantidad menor a 0.01% se considera como un componente vestigial.

Otra clasificación del análisis cuantitativo se puede basar en el tamaño de la muestra con la que se cuenta para el análisis, en donde se habla de macro cuando el peso de la muestra disponible es mayor de 0.1g, semimicro cuando la muestra presenta un peso de 1 a 10mg y los análisis ultra micro que involucran muestras del orden de microgramos ( $1\mu\text{g} = 10^{-6}\text{g}$ ).

En este tipo de análisis existen una serie de pasos esenciales para realizar un análisis:

- Selección de un método de análisis: La selección de un método es el primer paso fundamental en cualquier análisis cuantitativo, el cual depende de la experiencia o intuición del analista. Uno de los primeros factores que hay que tener en cuenta es el nivel de exactitud del método, el cual implica un compromiso entre la exactitud necesaria y la disponibilidad de tiempo y el dinero para el análisis.

Otro elemento que se debe considerar es el número de muestras que se requieren analizar. Por ultimo, cabe mencionar que en la elección del método siempre debe tomarse en cuenta la complejidad de la muestra y la cantidad de sus componentes.

- Muestreo: En cualquier procedimiento que se utiliza, el analista trata de obtener una muestra que sea representativa de todos los componentes y sus cantidades que contiene la muestra de mayor tamaño. El proceso

implica razonamiento estadístico en el que se sacan las conclusiones sobre la composición global de la muestra a partir del análisis de una porción muy pequeña del material y con frecuencia, es la etapa más difícil de un análisis y el que conduce a mayor error, de ahí que el resultado final sea exitoso.

- **Disolución de la muestra:** En términos generales los materiales que se encuentran en forma natural, como los minerales y productos metálicos (aleaciones, por ejemplo) deben recibir tratamientos especiales para efectuar su disolución, aunque cada material puede presentar un problema específico, los dos métodos más comunes que se utilizan para disolver muestras son: tratamiento con ácidos fuertes y fusión en una fuente ácida o básica seguida de un tratamiento con agua o con un ácido.
  
- **Definición de muestras repetidas:** La mayoría de los análisis químicos se llevan a cabo en muestras repetidas cuya masa o volumen se ha determinado mediante cuidadosas mediciones con una balanza analítica o un instrumento volumétrico preciso. La repetición de mediciones mejora la calidad de los resultados y proporciona una medida de su confiabilidad.
  
- **Transformación del analito en una forma comensurable:** Antes de poder hacer la determinación física o química para medir la cantidad de analito en una muestra disuelta, por lo general es necesario resolver el problema de las interferencias.

- **Medición:** Se puede realizar con medios químicos, físicos o biológicos. La técnica que se utiliza en el laboratorio ha llevado a la clasificación de los métodos cuantitativos en las subdivisiones volumétrica, gravimétrica e instrumental. Un análisis volumétrico requiere de la medición del volumen de una solución de concentración conocida, que se necesite en la reacción con el analito. En un método gravimétrico, la medición es del peso y el análisis instrumental, se refiere al uso del instrumento especial en la etapa de medición.
- **Calibración y mediciones:** Todos los resultados analíticos dependen de la medición final de una propiedad física del analito, la cual debe variar en forma predecible y reproducible con la concentración del analito  $C_A$ . En un caso ideal, la propiedad medida es directamente proporcional a la concentración:  $C_A = kX$ , donde  $K$  es una constante de proporcionalidad. Al proceso de  $K$  se le denomina calibración y es un paso importante en la mayoría de los análisis.
- **Cálculo e interpretación de las mediciones:** Es el paso final en un análisis cuantitativo, en donde los principios incluidos en este cálculo son íntegros. Por ejemplo, los métodos volumétrico y gravimétrico se basan en simples relaciones estequiométricas de las reacciones químicas. Por otro lado la interpretación de los resultados obtenidos de los métodos analíticos no siempre es sencilla, debido a que se pueden cometer errores en cualquier

medición. Aquí es donde se utilizan los métodos estadísticos para expresar los resultados y dar así una interpretación coherente, por medio de tratamiento de errores y datos analíticos.

## **2. VALIDACION DE METODOS ANALITICOS**

Se conoce como validación, a la confirmación por examen y aporte de evidencia objetiva (información cuya veracidad se pueda demostrar, con base en hechos obtenidos a través de la observación, la medición, el ensayo y otros medios); indicando que se han cumplido los requisitos particulares con respecto a un uso específico propuesto. La validación se define como la evidencia documentada que un sistema funciona como se espera; aquí se incluye la prueba pero algo más, por ejemplo, el control si la documentación esta completa y es correcta.

Esta técnica debe ser tan exhaustiva como sea necesario para responder a las necesidades de la aplicación en cuestión. La validación puede incluir procedimientos para el muestreo, manejo y transporte de muestras. El laboratorio deberá validar:

- ✓ métodos no estandarizados
- ✓ métodos diseñados o desarrollados internamente.
- ✓ métodos estandarizados usados fuera del alcance propuesto
- ✓ Ampliaciones o modificaciones de los métodos estandarizados (cuando se realizan algunos cambios en los métodos no estandarizados ya validados, se debe documentar la influencia de tales cambios y si es necesario, se debe efectuar una nueva validación).

Si bien la meta en el desarrollo de un análisis determinado es la exactitud, uno de los objetivos es asegurar que algo la precisión y la confiabilidad de los ensayos. Es así, que los criterios tenidos en cuenta en este trabajo fueron:

- ❖ Precisión
- ❖ Linealidad
- ❖ Sensibilidad
- ❖ Reproducibilidad
- ❖ Repetibilidad
- ❖ Exactitud

### 3. SISTEMA DE CALIDAD EN LOS LABORATORIOS ANALÍTICOS

La calidad analítica resulta de: la calidad de los resultados obtenidos, la que depende de la calidad del proceso analítico implicado, de la calidad de las herramientas empleadas y de la calidad del trabajo y la organización / dirección del laboratorio.

Los sistemas de calidad aplicados a laboratorios analíticos, consisten en el seguimiento de normas y cumplimiento de la legislación. En este sentido la norma de mayor difusión es la ISO /IEC 17025:1999.

### 3.1 METROLOGÍA EN LAS MEDIDAS BIOLÓGICAS Y QUÍMICAS

Las medidas químicas y biológicas (MQB) dependen decisivamente de las muestras, siendo el procedimiento de toma de muestra un factor decisivo para garantizar la representatividad de los resultados. Sin embargo, la calidad de las determinaciones analíticas dependen además, del proceso de medición que involucran patrones, equipos de medida y procedimientos de ensayo.

Cualquier proceso de medida esta sujeto a diferentes fuentes de variabilidad. Cuanto más largo y complejo sea el proceso mayor será la variabilidad en el resultado.

La estadística proporciona herramientas básicas para aplicar la metrología y evaluar la calidad de los resultados obtenidos en laboratorios analíticos. Tanto en el ámbito de la Investigación y desarrollo, como en análisis de rutina, su colaboración es decisiva. La validación de los métodos analíticos, la trazabilidad, la incertidumbre y el aseguramiento de la calidad de los resultados, aspectos contemplados en la Norma ISO / IEC 17025:1999, apartados 5.4, 5.6 y 5.9, requieren el uso de un numero importante de técnicas estadísticas como (análisis de regresión, análisis de variancia, pruebas de hipótesis, intervalos de confianza, gráficos de control, etc.).

## 4. ANALISIS VOLUMETRICO

Un método de análisis volumétrico se basa en una reacción química como



en donde  $a$  representa las moléculas del analito A, que reacciona con  $t$  moléculas de reactivo T. El reactivo T se adiciona, por lo general con una bureta, en forma creciente como una solución de concentración conocida. A esta solución se le conoce como estándar y su concentración se determina mediante un proceso llamado estandarización. La adición del titulante es continua hasta que se ha añadido una cantidad de T químicamente equivalente a la de A (punto de equivalencia), por medio de un indicador que cambia de color (punto final)

Reacciones Utilizadas en Titulaciones:

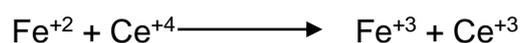
Las reacciones químicas que sirven de base para determinaciones volumétricas se encuentran agrupadas en 4 grupos:

- Reacciones ácido- Base: Existen gran número de ácidos y bases que se pueden determinar mediante volumetría. Si HA representa el ácido y BOH la base las reacciones son:



Los titulantes son soluciones estándar por lo general de electrolitos fuertes.

- Reacciones de oxido-reducción (Redox): las reacciones químicas que involucran la oxidación y reducción son muy utilizadas en el análisis volumétrico, por ejemplo:



- Reacciones de precipitación: Una de las mas utilizadas en un procedimiento volumétrico es la precipitación del ión plata (Ag) con el catión Halógeno



- Reacciones por formación de complejos: En los análisis volumétricos es una de las más utilizadas en la determinación volumétrica de metales formados por complejos estables con algunos iones metálicos es la reacción con EDTA (ácido etilendiaminotetracético).

#### **4.1 REQUISITOS PARA LAS REACCIONES UTILIZADAS EN ANÁLISIS VOLUMÉTRICO**

- ❖ La reacción debe ocurrir de acuerdo a una ecuación química definida. No deben haber reacciones colaterales.

- ❖ La reacción debe terminar por completo en el punto de equivalencia, es decir, su constante de equilibrio debe ser muy grande.
- ❖ Debe contarse con un método para determinar cuando se alcanza el punto de equivalencia, estar disponible un indicador o algún método instrumental que permita al analista saber cuando detener la adición de titulante.
- ❖ La reacción debe ser rápida para que la titulación pueda realizarse en unos cuantos minutos.

## 4.2 REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN Y CURVAS DE VALORACIÓN

El punto de la reacción en el cual se han consumido tanto ácido como base, es decir, que ninguno de los dos se encuentra en exceso es llamado punto de equivalencia de una reacción de neutralización, este es conocido por el cambio de color del indicador ácido-base, este punto es llamado punto final del indicador. Lo necesario en estas reacciones es que ambos puntos coincidan esto se hace eligiendo un indicador cuyo cambio de color se produzca en el intervalo de pH que incluya el P.D. del punto de equivalencia.

Una curva de valoración es un gráfico del P.D. frente al volumen del agente valorante, la disolución. La mayor parte de estas curvas se construyen

fácilmente midiendo el P.D. durante la valoración con un P.D.-metro y representando los datos con la impresora.

## **5. METODOS DE ANALISIS ESPECTROSCOPICOS**

Los métodos de análisis que se basan en la medición de la luz y otras formas de radiación electromagnética son los que mas se utilizan en la química analítica. La espectroscopia es un ciencia que estudia las interacciones que suceden entre la radiación y la materia, Los métodos espectroscópicos de análisis miden la cantidad de radiación producida o absorbida por las especies atómicas o moleculares que se analizan<sup>1</sup>.

La espectroscopia ha jugado un papel fundamental en el desarrollo de la teoría moderna. Durante mucho tiempo los químicos han utilizado el color como ayuda para la identificación de las sustancia químicas. La espectroscopia, se puede considerar como la extensión de la inspección visual en donde un estudio mas detallado de la absorción de energía radiante por las especies químicas permite una mayor precisión en su caracterización y en su cuantificación. Al reemplazar el ojo humano con otros detectores de radiación podemos realizar experimentos espectroscópicos en forma automática. El termino espectroscopia sugiere la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la

radiación, así como las mediciones por separado a una longitud de onda determinada.

## 5.1 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

El espectro electromagnético completo esta clasificado en forma aproximada desde los rayos Gamma hasta las ondas de radio:

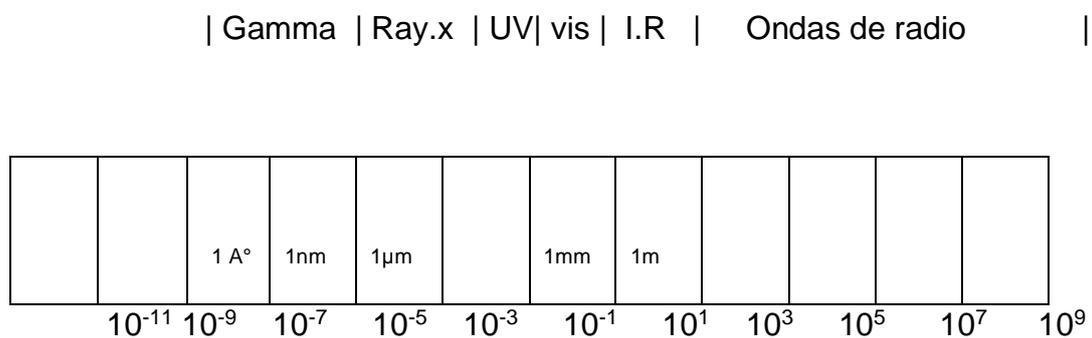


Fig. N° 1: Rango del Espectro Electromagnético

## 5.2 ESPECTROFOTOMETRIA ULTRAVIOLETA- VISIBLE

La espectrofotometría de absorción electrónica, al igual que otros métodos de espectroscopia, se utilizan para resolver preguntas de diferente índole al estudiar la estructura y propiedades de sustancias orgánicas y su análisis

cuantitativo y cualitativo. La región visible (se percibe con los ojos humanos) abarca desde 380 hasta 800 nm. La región ultravioleta se extiende desde 1000 hasta 380 nm y se divide en dos regiones diferentes, la región de "vacío" o lejana que va desde 100 hasta 200 nm y la región "cuarzo" o cercana que va desde 200 a 380 nm. Esta subdivisión es necesaria para razones experimentales.

La mayoría de las aplicaciones de la espectrofotometría Ultravioleta Visible para los compuestos orgánicos se basan en transiciones  $\pi - \pi^*$  y  $n - \pi^*$  y por lo tanto requieren la presencia de grupos cromofóricos en la molécula, alrededor de 200 y 700 nm. Por lo general los espectrofotómetros comerciales de UV-Visible operan de 175 o 200 hasta 1000 nm. La identificación cualitativa de los compuestos orgánicos en esta región está mucho más limitada que en la del Infrarrojo. Esto se debe a que las bandas de absorción son anchas y carecen de detalles. Sin embargo, ciertos grupos funcionales, como el carbonilo, el nitro y los sistemas conjugados presentan picos característicos y se pueden obtener información útil con respecto a la presencia o ausencia de esos grupos de molécula.

### 5.2.1 Aplicaciones de la Espectrofotometría

Esta técnica de análisis instrumental tiene una serie de aplicaciones que se tendrán en cuenta a continuación:

1. Identificación de sustancias químicas: Uno de los ensayos más utilizados para la identificación de sustancias son los de color. El espectro de absorción de un compuesto se puede considerar como una forma de

identificación más fiel, objetiva y confiable. El espectro es otra característica física que es constante y que junto con el punto de fusión, el índice de refracción y otras propiedades, se puede utilizar para caracterizar un compuesto. Al igual que las demás, el espectro de absorción no es una prueba infalible de la identidad, pero sí representa otra herramienta disponible para aplicarla en forma inteligente.

2. Análisis de multicomponentes: Un espectrofotómetro no puede analizar una muestra. Se convierte en una herramienta útil solo para después de que la muestra se ha tratado de tal forma que la medición se pueda interpretar en términos no ambiguos. No obstante, en muchos casos no es necesario que cada uno de los componentes individuales de una mezcla compleja se separen de los demás. En espectrofotometría algunas veces es posible medir más de un componente en una solución.

### **5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

Este método permite llevar a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo de entre 70 y 80 elementos. La espectroscopia atómica puede estar basada en la medición de la absorción, emisión o fluorescencia. La espectroscopia de absorción atómica (AA) es la que mas se utiliza de estas tres. En esta técnica es necesario llevar la muestra a un estado de vapor atómico (atomización), en donde se volatiliza la muestra y se descompone en átomos y quizás algunos iones gaseosos, por medio de la atomización a la flama y la atomización al horno<sup>1</sup>.

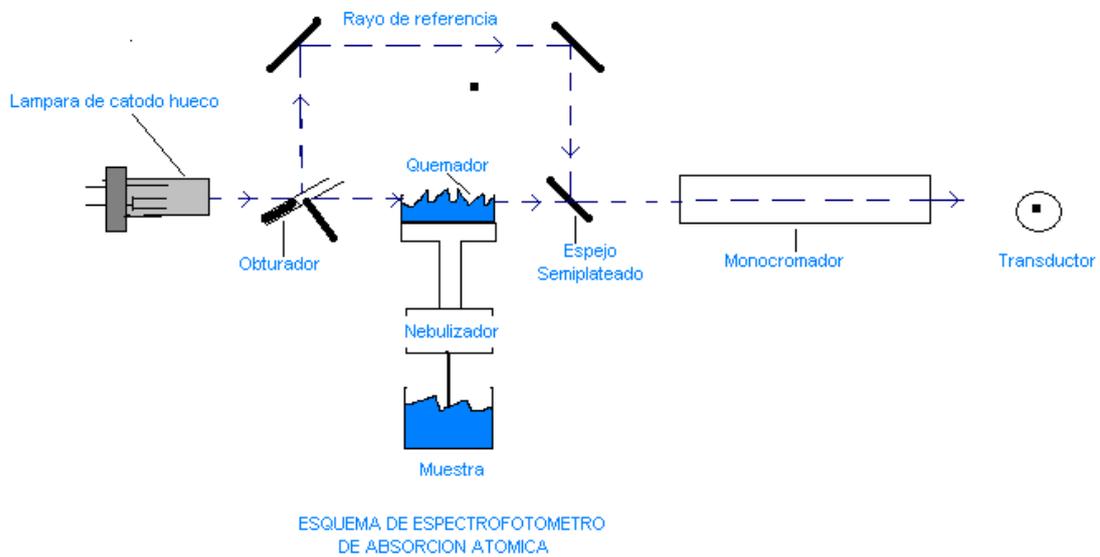


Fig. Nº 2 Esquema Espectrofotómetro de Absorción Atómica

Los átomos individuales también absorben la radiación y llegan a estados de energía electrónica excitados. Estos espectros de absorción son más sencillos que los espectros moleculares debido a que los estados de energía electrónicos no tienen subniveles de energía vibracional ni rotacional. Por esta razón los espectros de absorción atómica son líneas mucho más definidas que las bandas que se absorben en la espectroscopia molecular.

En años recientes se han desarrollado hornos especiales para reemplazar la flama en la espectrofotometría de absorción atómica debido a los serios problemas cinéticos que se presentan con la atomización en la flama y porque su sensibilidad disminuye en forma considerable por la dilución de la población de átomos del analito que ocurre con los gases en la flama. Los hornos presentan sus propias dificultades pero a la vez ofrecen ventajas.

### **5.3.1 Aplicaciones de la Absorción Atómica**

Esta técnica se ha aplicado a cerca de 60 elementos y es una herramienta primordial para los estudios en donde se determinan vestigios de metales en muestras biológicas o del medio ambiente. Con frecuencia, también es útil en los casos en donde la muestra contiene un nivel elevado del metal pero solo se cuenta con una muestra pequeña para el análisis, como es el caso algunas veces con las metaloproteínas.

En un aspecto, la absorción atómica esta notablemente libre de interferencias. La serie de niveles de energía electrónica de un átomo es única para ese elemento. Esto significa que dos elementos no presentaran líneas espectrales en la misma longitud de onda exactamente.

Las principales interferencias en la absorción atómica son los efectos de matriz que tienen influencia sobre el proceso de atomización. El grado en el que se disocian los átomos a cierta temperatura y la velocidad del proceso dependen mucho de la composición global de la muestra.

### **5.4 GRAFICAS DE CALIBRACIÓN EN EL ANALISIS INSTRUMENTAL**

La capacidad de las técnicas de análisis instrumental para manejar un intervalo amplio de concentraciones de analito significa que se calculan los resultados, y se evalúan los errores aleatorios de una manera concreta, que difiere de la que se utiliza cuando se repite una sola medición varias veces. El procedimiento

habitual es como sigue. El analista toma una serie de muestras (normalmente tres (3) o cuatro (4) y posiblemente mas) en las que se conoce la concentración del analito. Estas calibraciones estándar se miden en el instrumento analítico en las mismas condiciones que las usadas para las muestras problema (es decir, las desconocidas). Una vez que se ha establecido la grafica de calibración, se puede obtener la concentración de analito en cualquier muestra problema por interpolación.

## **6. METODOLOGÍA**

### **6.1 *Diseño Preliminar***

Para dar comienzo al proceso de acreditación, se tuvo en cuenta una selección detallada de los diferentes parámetros a validar de acuerdo con las necesidades del laboratorio Minero ambiental del C.N.M SENA, cabe resaltar que estas necesidades obedecen a los análisis mas solicitados a este centro por medio de personas particulares, empresas regionales, departamentales o nacionales.

Seguidamente, uno de los objetivos principales era recopilar la información teórica relacionada con protocolos y procedimientos de técnicas y determinaciones de tipo analítico e instrumental hechas por este, así como textos, guías y normas de apoyo como las NTC ISO 17025, el Standard Methods 20th edición, entre otros, que pudieran dar una guía al proceso de validación a iniciarse; toda esta información se comparo y analizo con los requerimientos estipulados por el ente calificador para la acreditación de los laboratorios de características similares a las del Minero ambiental del Centro Nacional Minero y así por ultimo determinar si esta era completa y concreta con las normas de evaluación para el proceso de validación de técnicas.

## **6.2 Desarrollo Metodológico**

A continuación se describe cada una de las fases que se desarrollan para obtener la información necesaria y relevante en el proceso de validación.

## **6.3 Documentación**

Para dar inicio a esta etapa de documentación en la validación de las determinaciones, se siguieron las etapas nombradas a continuación:

**6.4 Selección del método:** Este esta establecido para cada analito, teniendo en cuenta los criterios de calificación tales como, necesidades del laboratorio, disponibilidad de equipos, interferencias, etc.)

## **6.5 Definición del intervalo de aplicación del método:**

Se definieron los rangos de trabajo de acuerdo a la información teórica documentada en protocolos del laboratorio, intereses específicos, ensayos preliminares en el laboratorio, pruebas rutinarias y control de algunos de estos métodos.

## **6.6 Inventario**

Se hizo un inventario de reactivos necesarios para cada determinación a validar, teniendo en cuenta su identificación, precauciones, calidad, cantidad,

conservación y manejo; así, como inventario de material de vidrio y otros materiales necesarios. En esta etapa se señalaron los requerimientos de limpieza para cada uno atendiendo a los protocolos implementados por el laboratorio para el lavado de esta clase de materiales.

Por ultimo se hizo necesario la elaboración de protocolos para el manejo y almacenamiento de materiales de vidrio, así como para la eliminación de e desechos.

### **6.7 Sistema de Calidad**

Se diseño una serie de carpetas ordenadas, con las cuales se pretende implementar el sistema de calidad del laboratorio, tales como: correspondencias (interna y externa), solicitud de ensayos, entrega de resultados, quejas y reclamos, tipos de ensayos, ingreso al laboratorio, hojas de vida de equipos, calibraciones hechas, captura de datos, etc.

Además, se crearon dos fólderes de organización los cuales contienen los documentos técnicos y los documentos de calidad para el laboratorio Minero ambiental.

### **6.8 Protocolo del método**

Se evaluaron los protocolos existentes para los métodos a validar de acuerdo con el Standard Methods 20th edición y se ajustaron a las condiciones del laboratorio Minero Ambiental del C.N.M

### **6.9 Fundamento del método**

Conocimiento del fundamento físico químico del método y de la técnica a la cual pertenece, involucra reacciones básicas: Determinación de P.D. por el método del electrodo, Determinación de acidez, alcalinidad y dureza Total Calcica y Magnesica por el método volumétrico, determinación de Color, Turbiedad, Sulfatos, Hierro Total y Fósforo Total por el método espectroscópico UV-Vis y determinación de metales pesados por Absorción Atómica.

### **6.10 Montaje de la Metodología**

Para iniciar el desarrollo de la metodología se tuvieron en cuenta la preparación de reactivos y estándares a diferentes concentraciones necesarios para cada determinación, estos se hicieron siguiendo los procedimientos de control y almacenamiento establecidos por el sistema de calidad.

Se prepararon muestras, patrones y blancos de los reactivos a diferentes concentraciones siguiendo las condiciones establecidas para una realización exitosa de las técnicas de laboratorio a validar, además se utilizaron muestras naturales traídas de diferentes fuentes mineras.

También durante este proceso se utilizaron estándares certificados para la preparación de soluciones patrón y muestras analíticas.

### **6.11 Ensayos Repetidos**

Una vez realizadas las etapas anteriores, se dio paso a la aplicación de criterios de confianza necesarios para el proceso de validación:

- ❖ Precisión
- ❖ Exactitud
- ❖ Incertidumbre
- ❖ Sensibilidad
- ❖ Limite de confianza
- ❖ Repetibilidad
- ❖ Reproducibilidad

Además, se realizaron análisis de muestras en grupo las cuales se debían hacer el mismo día, limpieza y almacenamiento de materiales de acuerdo con los protocolos establecidos para cada parámetro, determinación de variables (concentración, volúmenes, pesos, porcentajes) y por ultimo, recopilación de resultados en los formatos diseñados por el mismo analista que realizo las pruebas, validación y cálculos.

Finalmente, cumplidas todas las etapas de validación, repote, cálculo y análisis de resultados se elaboro un informe completo de estos el cual fue revisado y aprobado por el director y jefe de laboratorio para su posterior entrega a la Superintendencia de Industria y Comercio requerido para acreditación de este.

A continuación se presentan los reportes de las validaciones hechas de cada parámetro:

**VALIDACION DE  
METODOS  
ANALITICOS E  
INSTRUMENTALES**

## 7. VALIDACIÓN DE ENSAYOS O METODOS

### 7.1 FORMULAS UTILIZADAS:

Desviación estándar, Reproducibilidad ó Incertidumbre estándar ( $U_{xi}$ ) =  $\frac{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}{(n-1)}$

Varianza ó % Reproducibilidad ( $S^2$ ) =  $\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}$

Media ( $\bar{x}$ ) =  $\frac{\sum (x_i)}{n}$

Incertidumbre Expandida (U) =  $U_{xi} * 2$

Porcentaje de Incertidumbre Expandida (% U) =  $\frac{U - U_{xi}}{U}$

Incertidumbre aleatoria = Depende del tipo de distribución

Rectangular:  $U_{Aleatoria} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

Triangular:  $U_{Aleatoria} = \frac{a}{\sqrt{6}}$

Normal:  $U_{Aleatoria} = S$

$$U_{Aleatoria} = x \cdot (S/\bar{x})$$

$$U_{Aleatoria} = \frac{CV}{100} \cdot x$$

$$U_{Aleatoria} = I / 2 \text{ (95\%)}$$

$$U_{Aleatoria} = I / 2 \text{ (99.7\%)}$$

Factor de cobertura (K): 2

## 7.2 VALIDACION EN LA DETERMINACIÓN DE pH

Basado en la NTC 17025 (C-GGC-LAB-TEC-15-9111-06-00-00)

**7.2.1 OBJETIVO:** Determinar el pH de una muestra de agua para diferentes aplicaciones.

**7.2.2 ALCANCE:** Aplica a aguas potables, superficiales, mineras y salinas; aguas residuales, domesticas e industriales y aguas lluvias.

### 7.2.3 PRINCIPIO

La medición del pH es uno de los ensayos más importantes y utilizados en análisis químico de aguas. El pH se utiliza en determinaciones de alcalinidad y de dióxido de carbono y en muchos equilibrios ácido base. A una temperatura dada, la intensidad del carácter ácido o básico de una solución se indica por la actividad del ion Hidronio o en el pH. La alcalinidad y la acidez son las capacidades de neutralización ácida y básica del agua y usualmente se expresan en mg/L de CaCO<sub>3</sub>. La capacidad reguladora es la cantidad de ácido a base fuerte, usualmente expresada en moles por litro, necesaria para cambiar el valor del pH, como lo define Sorenson, es  $-\text{Log} [\text{H}^+]$ , este es un

factor de intensidad de acidez. El agua tiene muy poca ionización y en el equilibrio, el producto de ión es:

$$[H^+] \times [OH^-] = K_w \quad (1)$$

$$[H^+] \times [OH^-] = 1.01 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C y}$$

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+] = [OH^-] = 1.005 \times 10^{-7}$$

Donde:

$[H^+]$  = Actividad del ion hidrogeno, moles/L

$[OH^-]$  = Actividad de iones hidroxilo, moles/L

$K_w$  = Producto iónico del agua

Una escala logarítmica resulta adecuada expresar una gama amplia de actividades iónicas. La ecuación 1 en forma logarítmica y corregida para lograr actividad es:

$$(-\text{Log}_{10} \alpha H^+) + (-\text{Log}_{10} \alpha OH^-) = 14 \quad (2)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w \quad \text{Donde: } \text{pH} = -\text{Log}_{10} \alpha H^+ \text{ y } \text{pOH} = -\text{Log}_{10} \alpha OH^-$$

La ecuación 2 establece que cuando el pH aumenta el pOH disminuye correspondientemente y viceversa, debido a que  $K_w$  es una constante para temperatura dada. A  $25^\circ\text{C}$ , el pH 7 es neutro y las actividades de los iones hidrogeno e hidroxilo son iguales y cada una corresponde a una actividad aproximada de  $10^{-7}$  moles/L. El punto neutral depende de la temperatura y es pH 7.5 a  $0^\circ\text{C}$  y pH 6.5 a  $60^\circ\text{C}$ .

El principio básico de la medición electrométrica del pH es la determinación de la actividad

De los iones hidrogeno por medición potenciométrica, utilizando un electrodo de hidrogeno estándar y un electrodo de referencia. El electrodo de hidrogeno consta de un electrodo de platino a través del cual se burbujea hidrogeno a una presión de 101 Kpa. Debido a la dificultad para su utilización y el potencial de contaminación del electrodo de vidrio fuerza electromotriz (FEM) producida en el sistema del electrodo de vidrio varía linealmente con el pH. Esta relación lineal se describe graficando la FEM contra el pH de diferentes soluciones reguladoras. El pH se determina por extrapolación.

#### **7.2.4 INTERFERENCIAS**

El electrodo de vidrio debe estar libre de interferencias debidas a color, turbiedad, material coloidal, oxidantes, reductores o alta salinidad, excepto para interferencias del ion sodio en soluciones de pH > 10.

Las capas de materiales aceitosos presentes en algunos tipos de aguas pueden disminuir la respuesta del electrodo. Se limpian suavemente con un paño o mediante lavado con detergente y enjuague con agua destilada.

Las mediciones de pH varían con la temperatura en dos formas: por efectos mecánicos causados por el cambio en las propiedades de los electrodos o por los efectos químicos producidos por alteración en las constantes de equilibrio. En el primer caso, se incrementa la pendiente de la ecuación de Nernst con el

aumento de temperatura y los electrodos requieren mayor tiempo para lograr equilibrio térmico. Este efecto provoca cambios significativos del pH. Debido a que los equilibrios químicos afectan el pH, los estándares para preparar las soluciones tampón tienen pH específico a la temperatura indicada.

Reportar siempre la temperatura a la cual se mide el pH.

#### Toma y Preservación de muestras

Las muestras deben ser analizadas lo antes posible, preferiblemente en el campo después de tomar la muestra. Las aguas de alta pureza y las aguas que no están en equilibrio con la atmósfera están sujetas a cambios cuando se exponen a la atmósfera, por lo cual los frascos de la muestra deben llenarse completamente y mantenerse sellados hasta el análisis.

#### **7.2.5 EQUIPOS**

- ❖ Potenciómetro o pH metro CG842 de Schott, con sensor,
- ❖ Vasos de precipitado de 250 mL
- ❖ Agitador.

#### **7.2.6 INFORMACIÓN DE EQUIPOS:** Material de vidrio, insumos

Equipo: SCHOTT GLAS Mainz

# Serie: 99231091/0046

Tipo: C6842

Electrodo: Vidrio

Exactitud: +/- 0.164%

### 7.2.7 REACTIVOS

- ❖ solución patron de pH 7.0
- ❖ solución patron de pH 4.0
- ❖ solución KCl 3.5M.

### 7.2.8 INFORMACIÓN DE PATRONES – CERTIFICADOS

- Solución Buffer pH: 7.0 → (di-sodium hydrogen phosphate/potassium dihydrogen phosphate).

Color verde

Lote patron: OC300235

Certeza de la medida: +/- 0.015

- Solución Buffer pH: 4.0 → (citric acid/ sodium hydroxide / hydrogen chloride)

color rojo

Lote patron: OC293078

Certeza en la medida: +/- 0.015

### **7.2.9 PROCEDIMIENTO**

- Prender el pH-metro oprimiendo la tecla ON, asegurándose que en la pantalla aparezca pH.
- Retirar el electrodo de la solución de almacenamiento
- Enjuagarlo con agua destilada y secarlo con un paño suave
- Sumergir el electrodo en la muestra de agua y dejar estabilizar la lectura
- Tomar el valor del pH junto con la temperatura de la muestra de agua
- después de cada 20 determinaciones
- Medir muestras patrones de pH 7 y verificar su valor real
- Calibrar el pH-metro de acuerdo a las instrucciones del manual de funcionamiento de equipos o del fabricante
- Apagar el equipo, enjuagar el electrodo con agua destilada, secarlo con un papel o paño suave
- Guardarlo en la solución de almacenamiento de KCl 3.5 M.

### **7.2.10 CALCULOS Y RESULTADOS**

Reportar el valor de pH de la muestra junto con la temperatura

### 7.2.11 VALIDACIÓN DEL ENSAYO

PATRONES	VALOR TEORICO	LECTURA
1	7.00	6.98
2	4.00	4.02

**Tabla Nº 1: Lecturas antes de calibrar pH- metro**

Lecturas después de Calibración:

Patrones	Valor teórico	Lectura 1	Lectura 2	T (°C)
1	4.0	4.0	4.0	20
		4.01	3.99	
		4.01	4.0	
<b>Reproducibilidad (%)</b>		0.00577	0.00707	
<b>Reproducibilidad interarea</b>		0.000033	0.00005	
2	7.0	7.0	7.01	20
		7.01	7.01	
		7.0	7.02	
<b>Reproducibilidad (%)</b>		0.00707	0.00707	
<b>Reproducibilidad interarea</b>		0.00005	0.00005	

**Tabla N° 2: Lecturas Después de calibrar pH-metro**

**7.2.12 CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE**

		<b>Patrón 1</b>	<b>Patrón 2</b>
<b>U xi</b>	0.00466	0.000	
<b>U exp.</b>		0.00932	0.000
<b>U exp. (%)</b>		0.50000	0.000
<b>U aleatoria</b>		0.95	0.95
<b>U<sub>B1</sub> exactitud equipo</b>		0.95	0.95
<b>U<sub>B2</sub> Resolución equipo</b>		0.0008	0.0008

**Tabla N° 3: Resultados de incertidumbre en Determinación de pH**

**7.2.13 PRECISION**

La precisión del método se evaluó de acuerdo a los valores obtenidos de las desviaciones estándar, provenientes de cada respuesta para las tomas hechas de cada patron

### **7.3 VALIDACION EN LA DETERMINACIÓN DE ACIDEZ**

Basado en NTC 17025:05 (C-GGC-LAB-TEC-15-9111-11-00-00)

#### **7.31 OBJETIVO**

Determinar las distintas formas de acidez en las diferentes clases de aguas utilizando métodos volumétricos.

#### **7.3.2 ALCANCE**

Aplica aguas potables, superficiales, mineras y salinas; aguas residuales domesticas e industriales y aguas lluvias.

#### **7.3.3 PRINCIPIO**

La acidez de un agua es su capacidad cuantitativa de reaccionar con una base fuerte a un pH dado. El valor medido puede variar significativamente según el punto final del pH o el indicador utilizado en la determinación. La acidez es una medida de una propiedad agregada del agua y solamente se puede interpretar en términos de sustancias específicas, cuando se conoce la composición Química de la muestra. Los ácidos minerales fuertes, los ácidos débiles como el carbónico y el acético, y las sales hidrolizantes como sulfato de aluminio o hierro pueden contribuir a la acidez.

El CO<sub>2</sub> disuelto es el compuesto ácido más común en las aguas naturales superficiales. En lagos estratificados las aguas de filtración con un cierto contenido de carbonato no permiten la existencia de CO<sub>2</sub>, ya que se efectúa la producción de bicarbonatos.



En algunos desechos industriales la acidez se debe a la presencia de ácidos minerales, principalmente en la industria metalúrgica. Las aguas ácidas poseen propiedades corrosivas por lo que atacan cualquier tipo de tubería utilizada, además alteran el pH del cuerpo de agua receptor produciendo reacciones secundarias que rompen su ciclo ecológico.

Los iones hidrógeno presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de los solutos, reaccionan con adiciones de álcalis estándar. La acidez depende entonces del pH o del indicador utilizado. Trazar una curva de titulación, registrando el pH de la muestra después de pequeñas

adiciones sucesivas de titulante medidas permite la identificación de los puntos de inflexión y permite identificar la acidez con respecto a cualquier pH de interés. En la titulación de una sola especie de ácido, como en la normalización de reactivos, el punto final más exacto se obtiene del punto de inflexión de una curva de titulación. El punto de inflexión es el pH en el cual la curvatura cambia de convexo a cóncavo o viceversa. Para titulaciones de control o de rutina, se puede utilizar el cambio de color de un indicador como punto final.

La acidez de la muestra se determina a partir del volumen de álcali estándar requerido para titular una porción a un pH de 8.3 (acidez a la fenolftaleína) o 3.7 (acidez al naranja de metilo). Se pueden utilizar indicadores de color para las titulaciones de control de rutina, cuando no haya interferencia de color o turbidez y para titulaciones preliminares.

#### **7.3.4 EQUIPOS Y ELEMENTOS**

- Pipetas volumétricas
- Buretas de 25 ml,
- Probetas de 100 ml,
- Vasos de precipitado de 1000 ml
- Balones volumétricos de 1000 ml.

#### **7.3.5 INFORMACIÓN DE EQUIPOS:** Material de vidrio, insumos

Equipo: titulador- calibración externa (volumétrico)

Bureta Automática: vidrio

Reactivos: El laboratorio utiliza: Solución NaOH 0.01N

Solución valorada de NaOH aprox. 0.02 N

Solución de Talato hidrógeno de potasio aprox  
0.05 N

Solución Indicadora de fenoftaleina

Se utiliza agua destilada producida en el laboratorio

### 7.3.6 REACTIVOS

- Agua exenta de CO<sub>2</sub>: Preparar todas las soluciones para el proceso de estandarización con el agua destilada o desionizada que haya sido hervida recientemente por 15 minutos y enfriarla a Temp. ambiente.
- solución de talato hidrogeno de potasio aprox 0.05N: Pesar de 15 a 20 g de KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> y secar a 120°C durante 2 horas, enfriar en desecador, pesar 10+/- 0.5 g y transferirlos a un balón volumétrico de 1000 ml. Llenar hasta la marca con agua destilada.
- solución de Hidróxido de sodio 0.1N: Disolver 4 g de NaOH en agua exenta de CO<sub>2</sub> y completar a un litro en un balón volumétrico, almacenar en una botella bien tapada con tapa rosca. Esta solución se valora titulando 40 ml de la solución de KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> usando una bureta de 25 ml.

Se titula hasta el punto de inflexión, que debe ser cercano a pH 8.7 o usando como indicador fenolftaleína; calcule la Normalidad de NaOH así:

$$\text{Normalidad NaOH} = \frac{A \cdot B}{204.2 \cdot C}$$

A: g de  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  pesados y llevados al balón volumétrico de 1L.

B: ml de  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  tomados para la titulación.

C: ml de NaOH usados en la titulación.

204.2: peso equivalente del  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

Tomar esta normalidad o ajustar a 0.1 N agregando NaOH o agua destilada exenta de  $\text{CO}_2$ .

- solución Valorada de NaOH 0.02 N: Diluir 200 ml de la solución valorada de NaOH 0.1 a 1000 ml con agua exenta de  $\text{CO}_2$  y llevarla al frasco de la bureta automática, valorar esta solución titulando 15 ml de  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  usando una bureta de 25 ml. Se titula hasta el punto de inflexión, que debe ser cercano a pH 8.7 o usando indicador fenolftaleína, ajustar a 0.02 N si es necesario; calcule la Normalidad de NaOH.
- Peroxido de Hidrogeno al 30%
- solución indicadora de naranja de Metilo: Disolver 0.5 g de naranja de metilo en agua y diluir a un litro con agua destilada.

- solución indicadora de fenolftaleína: Disolver 5 g de FF en 500 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95% y se añaden 500 ml de agua destilada.
- solución de tiosulfato de Sodio 0.1M: Disolver 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y diluir a 1000 ml con agua exenta de  $\text{CO}_2$ .

### 7.3.7 INTERFERENCIAS

Los gases disueltos que constituyen la acidez, como el  $\text{CO}_2$ , sulfuro de Hidrogeno o amoniaco se pueden perder o ganar durante el muestreo, almacenamiento o titulación. Tales efectos se minimizan titulando hasta el punto final, rápidamente, después de abrir el contenedor de la muestra, evitando agitar o mezclar vigorosamente, protegiendo la muestra de la atmósfera durante la titulación y no dejando que la muestra alcance mas temperatura de la que tenia al recogerla.

En la titulación potenciométrica, la materia aceitosa, los sólidos suspendidos, los precipitados u otra materia de desecho pueden recubrir el electrodo de vidrio y causar una respuesta lenta. Las interferencias no se deben retirar porque pueden contribuir a su acidez. Se debe hacer una breve pausa entre adiciones de titulante para dejar que el electrodo alcance el equilibrio o limpiar los electrodos ocasionalmente.

En muestras que contienen iones oxidables o hidrolizables, como el hierro, aluminio y manganeso ferroso y ferrico, la velocidad de reacción a temperatura ambiente puede ser lo bastante baja como para causar puntos finales a la deriva. En este caso se mide el pH, si es mayor de 4, se añaden incrementos de 5 ml de ácido sulfúrico 0.02N para reducir el pH a 4.0 o menos. Se retiran los electrodos, se añaden 5 gotas de peróxido de hidrógeno al 30% y se lleva a ebullición por un periodo de 3 a 5 min. Se enfría a temperatura ambiente y se titula con álcali estándar hasta pH 8.3 de acuerdo con el procedimiento indicado.

No se deben hacer titulaciones con indicador en muestras coloreadas o turbias que pueden oscurecer el cambio en el punto final. El cloro residual libre en la muestra puede blanquear el indicador.

Tamaño de la muestra: Para muestras cuya acidez sea menor de 1000 mg/L, como el carbonato de calcio, se selecciona un volumen con menos de 50 mg de  $\text{CaCO}_3$  de acidez equivalente y se titula con hidróxido de sodio 0.02N. Para muestras con acidez mayor de 1000 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  se usa una porción que contenga acidez equivalente a menos de 250 mg de  $\text{CaCO}_3$  y se titula con NaOH 0.1N. Si es necesario se hace una titulación preliminar para determinar el tamaño de la muestra y la normalidad del titulante.

Muestreo y almacenamiento: Las muestra se recogen en frascos de vidrio de borosilicato, o polietileno y se almacenan a temperatura de 4°C, los frascos se llenan completamente y se tapan herméticamente. Las muestras de desecho

se deben analizar sin demora preferiblemente en un día, debido a que pueden ser objeto de la acción microbiana y a la pérdida de CO<sub>2</sub> u otros gases.

### **7.3.8 PROCEDIMIENTO**

*7.3.8.1 Curva de calibración:* Se enjuagan los electrodos y el recipiente de titulación con agua destilada, se elige el tamaño de la muestra y la normalidad del titulante, se mide el pH de la muestra. Se añade el álcali estándar en incrementos de 0.5 ml o menos, de manera que ocurra un cambio de menos de 0.2 unidades de pH por incremento. Se mezcla y se mide el pH. Se continúa añadiendo titulante y se mide el pH hasta 9.0. La curva de titulación se traza con los valores de pH contra los ml acumulados del titulante añadido.

Para la titulación potenciométrica a un pH de 3.7 u 8.3 se prepara la muestra y se titula hasta el pH del punto final preseleccionado sin registrar valores intermedios de pH.

*7.3.8.2 Acidez al Naranja de Metilo:* Medir 100 ml o menos de la muestra de agua a analizar en una probeta y pasarla a un erlenmeyer de 250 ml, si la muestra esta refrigerada ajustar la temperatura a Temp. Ambiente. Si la muestra contiene cloro residual libre, adicione una gota de solución Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O 0.1M, adicione 2 gotas de naranja de metilo. Coloque el

erlenmeyer con la muestra sobre una superficie blanca y titule con la solución de NaOH 0.02N hasta cambio de color característico del punto de equivalencia a pH = 3.7. El cambio de color debe ser de rojo o rojizo a un débil tono anaranjado o canela. Si la muestra adquiere un color amarillo al agregar el indicador no es necesario titular y la acidez al naranja de metilo se toma como cero mg/L CaCO<sub>3</sub>. Anotar el volumen gastado de NaOH.

**7.3.8.3 Acidez a la Fenolftaleina o acidez total:** Medir 100 ml de la muestra de agua a analizar en una probeta y pasarla a un erlenmeyer de 250 ml, si la muestra esta refrigerada ajustar su temperatura; si la muestra contiene cloro residual libre, adicione una gota de solución Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O 0.1M, adicione 2 gotas de fenolftaleina. Coloque el erlenmeyer con la muestra sobre una superficie blanca y titule con la solución de NaOH 0.02N hasta cambio de incoloro a un rosa tenue característico de un pH = 8.3 aprox. Si la muestra se torna morada o roja violeta al adicionar el indicador no es necesario titular y la acidez a la fenolftaleina se toma como cero mg/L CaCO<sub>3</sub>. Anotar el volumen gastado de NaOH.

### **7.3.9 CALCULOS Y RESULTADOS:**

Para cualquiera de los procedimientos indicados:

$$\text{Acidez en mg/L CaCO}_3 = \frac{(A*B) 50.000}{\text{ml de muestra}}$$

A: ml de NaOH gastado

B: Normalidad del NaOH

### 7.3.10 VALIDACION DEL ENSAYO

7.3.10.1 Lecturas para iniciar preparación de estándares:

Se toma la solución de NaOH 0.02N aproximadamente, preparada con anterioridad y lista para valoración con alícuota de 25.0 mL de solución de biftalato ácido de potasio 0.05N y 2 gotas de fenolftaleina.

MUESTRA	VOLUMEN GASTADO (mL)
1	37.6
2	37.7
3	38.0

**Tabla Nº 4: Volúmenes gastados en estandarización del NaOH**

$$N_1 = 0.019535 \text{ N}$$

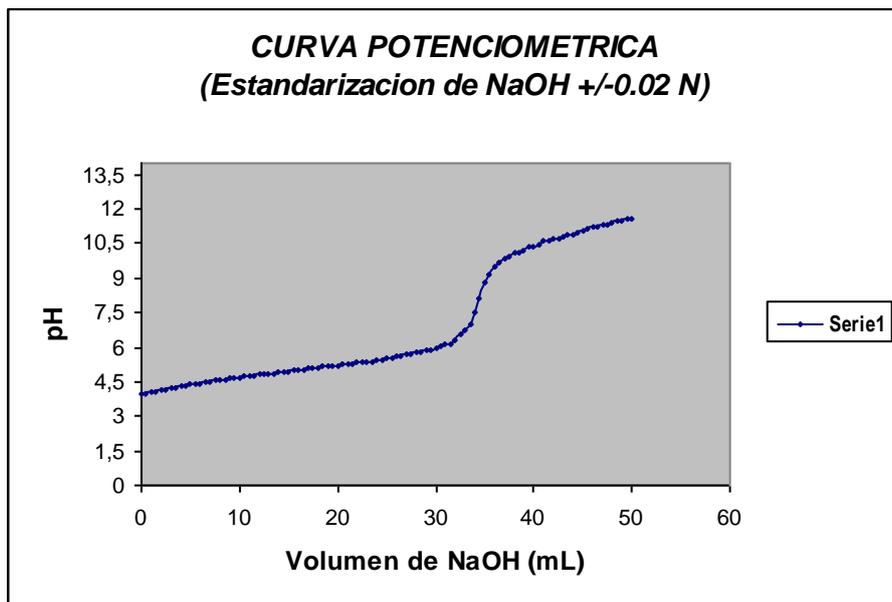
$$N_2 = 0.019484 \text{ N}$$

$$N_3 = 0.019330 \text{ N}$$

$$\bar{x} = 0.0194497 \text{ N}$$

Por medio de cálculos se halló su verdadera concentración, dando así una Normalidad de 0.0194497 N, posteriormente se hallan los mg/L de  $\text{CaCO}_3$  presentes en la solución de biftalato y así preparar los patrones

mg/L  $\text{CaCO}_3$  en biftalato: 2448 mg/L  $\text{CaCO}_3$



Gráfica N° 1: Curva potenciométrica (Estandarización del NaOH +/- 0.02N)

7.3.10.2 Lecturas después de valoración:

✓ 20 mg/L:

<b>Estándar</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura2</b>
20 mg /L	1.20	
	1.25	
	1.20	
		1.25
		1.25
		1.25
<b>Reproducibilidad</b>	0.02887	0.02887
<b>Reproducibilidad interaera</b>	0.00083	0.00083

**Tabla N° 5: Patron de 20 mg/L para el NaOH**

✓ 50 mg/L:

<b>Estándar</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
50 mg /L	3.0	
	3.2	
	3.2	
		3.20
		3.15
		3.15
<b>Reproducibilidad</b>	0.11547	0.02887
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.0133	0.00083

**Tabla N° 6: Patron de 50 mg/L para el NaOH**

✓ 80 mg/L:

<b>Estándar</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
80 mg /L	4.5	
	4.55	
	4.5	
		4.25
		4.3
		4.3
<b>Reproducibilidad</b>	0.02887	0.02887
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00083	0.00083

**Tabla N° 7: Patron de 80 mg/L para el NaOH**

✓ 200 mg/L:

<b>Estándar</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
200 mg /L	11.15	
	11.15	
	11.20	
		10.85
		10.80
		10.90
<b>Reproducibilidad</b>	0.02887	0.05
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00083	0.0025

**Tabla N° 8: Patron de 200 mg/L para el NaOH**

✓ 500 mg/L

Estándar	Lectura 1	Lectura 2	
500 mg /L	25.6		
	25.7		
	25.5		
			24.4
			24.6
			24.9
<b>Reproducibilidad</b>	0.1	0.25166	
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.01	0.0633	

**Tabla N° 9: Patron de 500 mg/L para el NaOH**

✓ 800 mg/L

Estándar	Lectura 1	Lectura 2	
800 mg /L	38.45		
	38.50		
	38.70		
			36.6
			38.05
			38.05
<b>Reproducibilidad</b>	0.1323	$5.8 \times 10^{-3}$	
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.0175	$3.3 \times 10^{-5}$	

**Tabla N° 10: Patron de 800 mg/L para el NaOH**

### 7.3.11 CALCULO DE INCERTIDUMBRE:

	<b>P 1</b>	<b>P 2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>
<b>U xi</b>	0.023887	0.025496	0.164997	0.24001	0.68456	
0.497829						
<b>U exp.</b>	0.047774	0.050992	0.329994	0.48002	1.36912	0.995658
<b>U exp. (%)</b>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<b>U aleatoria</b>	0.023887	0.025496	0.164997	0.24001	0.68456	0.497829

**Tabla N° 11: Resultados incertidumbre en Determinación de Acidez**

### 7.3.12 PRECISION

Como bien es conocido el parámetro de precisión se define como el grado de concordancia entre los resultados de un ensayo individual aplicado en repetidas a veces a una muestra homogénea.

La precisión de la acidez Total es expresada por medio de la desviación estándar o reproducibilidad y de la varianza o reproducibilidad interarea de la muestra, es así como se tomaron 6 patrones de distintas concentraciones en mg/L. Estos arrojaron resultados relativamente bajos lo que nos indica una buena precisión del método validado.

## **7.4 VALIDACION EN LA DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD**

Basado en NTC 17025:05 (C-GGC-LAB-TEC-12-9111-12-00-00)

### **7.4.1 OBJETIVO**

Determinar las distintas formas de acidez en las diferentes clases de aguas utilizando métodos volumétricos.

### **7.4.2 ALCANCE**

Aplica aguas potables, superficiales, mineras y salinas; aguas residuales domesticas e industriales y aguas lluvias.

### **7.4.3 PRINCIPIO**

La alcalinidad del agua es una medida de su capacidad para reaccionar con ácidos fuertes a un pH determinado, esto es una medida de su capacidad para neutralizar ácidos y se debe principalmente a la presencia de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos. Los iones hidróxido presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de solutos reaccionan con adiciones de ácido estándar. La alcalinidad entonces depende del pH y del punto final utilizado.

Puntos finales: Cuando la causa de la alcalinidad es únicamente el contenido de carbonato o bicarbonato, el pH en el punto de equivalencia de la titulación se determina por la concentración de dióxido de carbono en esta etapa. La concentración de  $\text{CO}_2$  depende, a su vez, del total de especies de carbonato originalmente presentes y cualquier pérdida que pueda haber ocurrido durante la titulación.

### **7.4.4 EQUIPOS Y ELEMENTOS**

- Pipetas volumétricas
- Vasos de precipitado de 250 ml
- Erlenmeyers de 250 ml
- Buretas de 25 ml,
- Balones volumétricos de 1000, 100 ml.

#### **7.4.5 INFORMACIÓN DE EQUIPOS:** Material de vidrio, insumos

Equipo: titulador- calibración externa (volumétrico)

Bureta Automática: vidrio marca Brand

Se utiliza agua destilada producida en el laboratorio

#### **7.4.6 REACTIVOS**

- solución de carbonato de sodio aprox 0.05N: Secar entre 3 y 5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  estándar primario a  $250^\circ\text{C}$  durante 4 horas, enfriar en desecador y pesar 2.5 g +/- 0.2, transferirlos a un vaso de precipitado de 250 ml, disolver y llevar a un balón volumétrico de 1000 ml, llenar con agua destilada hasta la marca. No debe conservarse más de una semana.
- Acido sulfúrico o clorhídrico 0.1N: Diluir 3 ml de acido sulfúrico concentrado u 8.3 ml de acido clorhídrico concentrado a 1000 ml con agua destilada o desionizada. Valorar contra 40 ml de la solución de carbonato de sodio 0.05N mas 60ml de agua destilada titulando potenciométricamente hasta un pH aproximado de 5, sacar los electrodos enjuagarlos en el mismo vaso y hervir durante 3 a 5 minutos cubriendo el vaso con un vidrio de reloj. Enfriar a temperatura ambiente, enjuagar el vidrio de reloj dentro del vaso y seguir la titulación hasta  $\text{pH}=5$ .

$$\text{Normalidad N} = \frac{A \cdot B}{53 \cdot C}$$

A: Gramos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pesados y llevados a un litro.

B: Mililitros de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  usados en la valoración.

C: Mililitros de ácido gastados.

- Ácido sulfúrico o Clorhídrico estándar 0.02N: Dilúyanse 200 ml del ácido estándar 0.1 N hasta 1000 ml con agua destilada, estandarice mediante titulación potenciométrica de 15 ml de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.05N hasta  $\text{pH} = 5$  y siguiendo el procedimiento anterior para estandarizar el ácido 0.1N.
- solución indicadora de naranja de Metilo: Disolver 0.5 g de naranja de metilo en agua y diluir a un litro con agua destilada.
- solución indicadora de fenolftaleína: Disolver 5 g de FF en 500 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95% y se añaden 500 ml de agua destilada.
- solución de tiosulfato de Sodio 0.1N: Disolver 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y diluir a 1000 ml con agua exenta de  $\text{CO}_2$ .

- solución indicadora de verde de bromocresol: solución indicadora de pH 4.5; se disuelven 100 mg de verde de bromocresol en 100 ml de agua destilada.
- solución mezclada de verde de bromocresol – rojo de metilo: Se disuelven 100 mg de verde de bromocresol y 20 mg de rojo de metilo en 100 ml de agua destilada o en 100 ml de alcohol etílico al 95% o alcohol isopropílico.

#### **7.4.7 INTERFERENCIAS**

Los jabones, materias aceitosas y sólidos suspendidos o precipitados pueden recubrir el electrodo de vidrio y causar una respuesta lenta. Se debe dejar un tiempo adicional entre las adiciones del titulante para permitir que el electrodo alcance el equilibrio o limpiar los electrodos ocasionalmente. La muestra no se debe filtrar, diluir ni concentrar.

No se deben hacer titulaciones con indicador en muestras coloridas o turbias que oscurecen el cambio de color en el punto final.

El cloro residual libre en la muestra puede blanquear el indicador.

Tamaño de la muestra: Para muestras cuya alcalinidad sea menor de 1000 mg/L, como el carbonato de calcio, se selecciona un volumen con menos de 50 mg de  $\text{CaCO}_3$  de alcalinidad equivalente y se titula con ácido sulfúrico o

clorhídrico 0.02N. Para muestras con alcalinidad mayor de 1000 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  se usa una proporción que contenga alcalinidad equivalente a menos de 250 mg de  $\text{CaCO}_3$  y se titula con ácido sulfúrico o clorhídrico 0.1N. Si es necesario se hace una titulación preliminar para determinar el tamaño de la muestra y la normalidad del titulante.

Muestreo y almacenamiento: Las muestra se recogen en frascos de vidrio de borosilicato, o polietileno y se almacenan a temperatura de 4°C, los frascos se llenan completamente y se tapan herméticamente. Las muestras de desecho se deben analizar sin demora preferiblemente en un día, debido a que pueden ser objeto de la acción microbiana y a la pérdida de  $\text{CO}_2$  u otros gases.

#### **7.4.8 PROCEDIMIENTO**

7.4.8.1 Curva de calibración: Se enjuagan los electrodos y el recipiente de titulación con agua destilada, se elige el tamaño de la muestra y la normalidad del titulante, se mide el pH de la muestra. Se añade el ácido estándar en incrementos de 0.5 ml o menos, de manera que ocurra un cambio de menos de 0.2 unidades de pH por incremento. Se mezcla y se mide el pH. Se continúa añadiendo titulante y se mide el pH hasta 4.5. La curva de titulación se traza con los valores de pH contra los ml acumulados del titulante añadido.

Para la titulación potenciométrica a un pH de 3.7 u 8.3 se prepara la muestra y se titula hasta el pH del punto final preseleccionado sin registrar valores intermedios de pH.

7.4.8.2 Alcalinidad a la Fenolftaleina: Medir 100 ml de la muestra o menos y pasarla a un erlenmeyer de 250 ml, si la muestra esta refrigerada ajustar su temperatura; si la muestra contiene cloro residual libre, adicione una gota de solución  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.1N, adicione 2 gotas de fenolftaleina. Coloque el erlenmeyer con la muestra sobre una superficie blanca y titule con la solución de acida hasta cambio de color característico del punto de equivalencia pH = 8.3 aprox. El color cambia de un rojizo violeta o rosa a incoloro Si al agregar la fenolftaleina la muestra permanece incolora no es necesario titular y su alcalinidad a la fenolftaleina se toma como cero mg/L  $\text{CaCO}_3$ . Anotar el volumen gastado como F.

7.4.8.3 Alcalinidad al Naranja de Metilo: Agregar 2 gotas de naranja de metilo a la misma muestra que se titulo, hasta el vire de la fenolftaleina, Si hay alcalinidad al naranja de metilo la muestra se torna amarilla y si no la muestra se torna roja o rojiza; si la muestra se torna amarilla agregar gota agota y agitando el acido hasta el cambio de color amarillo a canela. Característico de pH 3.7. Anotar el volumen gastado de Acido como M.

#### **7.4.9 CALCULOS Y RESULTADOS:**

Alcalinidad a la Fenolftaleina:

$$\text{mg/L CaCO}_3 = \frac{F \cdot N \cdot 50.000}{V_m}$$

Alcalinidad al naranja de metilo:

$$\text{mg/L CaCO}_3 = \frac{M \cdot N \cdot 50.000}{V_m}$$

Alcalinidad Total:

$$\text{mg/L CaCO}_3 = \frac{(F+M) \cdot N \cdot 50.000}{V_m}$$

Alcalinidad al indicador Mixto o alcalinidad Total

$$\text{mg/L CaCO}_3 = \frac{V_a \cdot N \cdot 50.000}{V_m}$$

F: ml de acido gastado en titulación con fenolftaleina

M: ml de acido gastado en la titulación con N.M

N: Normalidad del Acido utilizado.

V<sub>m</sub>: volumen de la muestra

V<sub>a</sub>: Volumen de acido gastado con indicador mixto.

Para calcular hidróxidos carbonatos y bicarbonatos se tiene en cuenta el resultado de la titulación.

Resultado de la titulación	hidróxidos mg/L CaCO <sub>3</sub>	Carbonatos mg/L CaCO <sub>3</sub>	Bicarbonatos mg/L CaCO <sub>3</sub>
F = 0	0	0	M
F < M/2	0	2F	M - 2F
F = M/2	0	2F	0
F > M/2	2F - M	2 (M - F)	0
F = M	M	0	0

**Tabla Nº 12: Resultados de titulación para obtención de especies químicas**

Conociendo el resultado de la titulación por ejemplo  $F > M/2$  se calculan los hidróxidos de la siguiente forma:

$$\text{hidróxidos, mg/L CaCO}_3 = \frac{(2F - M)N \cdot 50.000}{V_m}$$

#### 7.4.10 VALIDACIÓN DEL ENSAYO

7.4.10.1 Lecturas para iniciar preparación de estándares:

Se toma la solución de HCl 0.02N aproximadamente, preparada con anterioridad y lista para valoración con alícuota de 25.0 mL de solución de carbonato de sodio 0.05N y 2 gotas de naranja de metilo.

MUESTRA	VOLUMEN GASTADO (mL)
1	37.9
2	38.0
3	37.8

$$N_1 = 0.0197889 \text{ N}$$

$$N_2 = 0.0197368 \text{ N}$$

$$N_3 = 0.0198412 \text{ N}$$

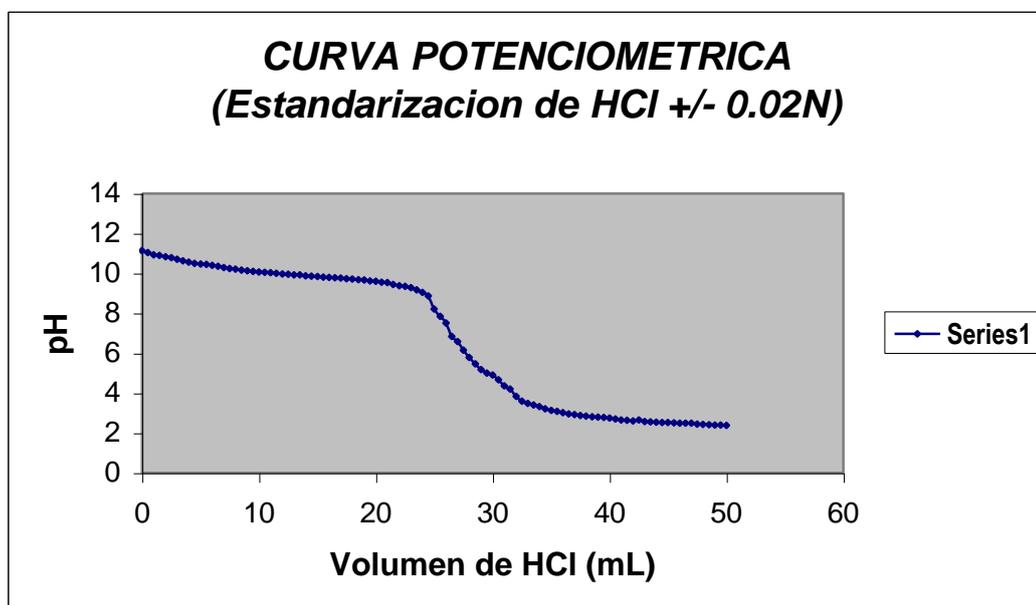
$$\bar{x} = 0.0197889 \text{ N}$$

**Tabla N° 13:**

**Volúmenes gastados en estandarización de HCl**

Por medio de cálculos se halló su verdadera concentración, dando así una Normalidad de 0.0197889 N, posteriormente se hallan los mg/L de  $\text{CaCO}_3$  presentes en la solución y así preparar los patrones.

Carbonato : 2499.9 mg/L  $\text{CaCO}_3$



**Grafica N° 2: Curva Potenciometrica  
(Estandarizacion HCl +/- 0.02N)**

7.4.10.2 Lecturas después de valoración:

✓ 20 mg/L

<b>Estándar</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
20 mg /L	1.1	
	1.2	
	1.1	
		1.1
		1.15
		1.1
<b>Reproducibilidad</b>	0.05773	0.02887
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00333	0.00083

**Tabla N° 14: Patron de 20 mg/L para el HCl**

✓ 50 mg/L

<b>Estándar</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
50 mg /L	3.0	
	3.1	
	3.0	
		2.8
		2.7
		2.75
<b>Reproducibilidad</b>	0.05773	0.05
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00333	0.0025

**Tabla N° 15: Patron de 50 mg/L para el HCl**

✓ 80 mg/L

<b>Estándar</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
80 mg /L	4.5	
	4.5	
	4.55	
		4.15
		4.2
		4.2
<b>Reproducibilidad</b>	0.02887	0.02886
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00083	0.00083

**Tabla N° 16: Patron de 80 mg/L para el HCl**

✓ 200 mg/L

<b>Estándar</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
200 mg /L	10.6	
	10.4	
	10.35	
		10.25
		10.15
		10.15
<b>Reproducibilidad</b>	0.132288	0.05773
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.0175	0.00333

**Tabla N° 17: Patron de 200 mg/L para el HCl**

✓ 500 mg/L

<b>Estándar</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>	
500 mg /L	24.7		
	24.65		
	24.7		
			24.7
			24.65
			24.7
<b>Reproducibilidad</b>	0.02887	0.05773	
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00083	0.00333	

**Tabla N° 18: Patron de 500 mg/L para el HCl**

✓ 800 mg/L

<b>Estándar</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>	
800 mg /L	39.05		
	39.0		
	39.05		
			39.0
			39.0
			39.05
<b>Reproducibilidad</b>	0.02887	0.02887	
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00083	0.00083	

**Tabla N° 19: Patron de 800 mg/L para el HCl**

#### 7.4.11 CALCULO DE INCERTIDUMBRE:

	<b>P 1</b>	<b>P 2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>
<b>U xi</b>	0.03431	0.20026	0.23571	0.18793	0.10602	0.01178
<b>U exp.</b>	0.06862	0.40052	0.47142	0.37586	0.21204	0.02356
<b>U exp. (%)</b>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<b>U aleatoria</b>	0.03431	0.20026	0.23571	0.18793	0.10602	0.01178

**Tabla N° 20: Resultados Incertidumbre en Determinación de Alcalinidad**

#### 7.4.12 PRECISION

Como bien es conocido el parámetro de precisión se define como el grado de concordancia entre los resultados de un ensayo individual aplicado en repetidas a veces a una muestra homogénea.

La precisión de la alcalinidad Total es expresada por medio de la desviación estándar o reproducibilidad y de la varianza o reproducibilidad interarea de la muestra, es así como se tomaron 6 patrones de distintas concentraciones en mg/L. Estos arrojaron resultados relativamente bajos lo que nos indica una buena precisión del método validado.

## **7.5 VALIDACIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD**

Basado en NTC17025:05 (C-GGC-LAB-TEC-15-9111-13-00-00)

### **7.5.1 OBJETIVO**

Determinar la conductividad de una muestra de agua por el método del electrodo.

### **7.5.2 ALCANCE**

Aplica aguas potables, superficiales, mineras y salinas; aguas residuales domésticas e industriales y aguas lluvias.

### 7.5.3 GENERALIDADES

La conductividad K, es una medida de la capacidad de una solución acuosa, para transportar la corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones en su concentración total, movilidad, volumen y temperatura medida. Todas las soluciones de los compuestos inorgánicos, son relativamente buenos conductores, contrariamente moléculas de compuestos orgánicos que disocian en solución acuosa conducen pobremente la corriente.

La conductividad G, se define como el recíproco de la resistencia:

$$G = \frac{1}{R}$$

Donde:

R: Resistencia, dada en ohmios

G: Conductividad dada en Ohmios<sup>-1</sup> algunas veces escrito como mhos

La conductancia de una solución G, es directamente proporcional al área superficial de los electrodos, A (cm<sup>2</sup>) e inversamente proporcional a la distancia, L, entre los electrodos en cm, tal que:

$$G = K \left( \frac{A}{L} \right)$$

Donde:

K es la cte de proporcionalidad y es llamada conductividad (referida a la conductancia específica)

Las unidades de K son: 1/ ohmio – cm ò mho/cm

La conductividad usualmente se reporta en µmhos/cm. En el sistema internacional de unidades, el reciproco de ohmio es el siemens (S) y la conductividad es reportada como mili siemens por metro:

$$1\text{mS} / \text{m} = 10 \mu\text{mhos}/\text{cm} \text{ y } 1\mu\text{S}/\text{cm} = \mu\text{mhos}/\text{cm}.$$

La conductividad equivalente  $\Lambda$  de una solución, es la conductividad por unidad de concentración, como la concentración decrece a aproximadamente cero, la conductividad equivalente toma un valor cte designado por  $\Lambda^0$  Donde es necesario tener las unidades de K en µmhos, para convertir la concentración a unidades de equivalente por cm<sup>3</sup>, por lo tanto:

$$\Lambda = \frac{0.001K}{\text{Concentración}}$$

Donde las unidades de  $\Lambda$ , K y concentración son: mho – cm<sup>2</sup> / Equivalente, µmho / cm y Equivalente /L

La cte de la celda C, es medida en el laboratorio a partir de los datos de conductividad y conductancia o resistencia dados para soluciones estándar de KCl, de la siguiente forma:

$$C = \frac{K}{G}$$

El agua destilada recién preparada tiene una conductividad de 0.5 a 2  $\mu$  mho / cm que se puede incrementar después de una semana de almacenamiento de 2 a 4  $\mu$  mho / cm. Este aumento se produce fundamentalmente por absorción de CO<sub>2</sub> del agua pura.

#### **7.5.4 ELEMENTOS Y EQUIPOS**

- Conductímetro CG 855
- Celda LF 5100T, con K = 1.04
- Vasos de precipitado de 250 ml
- Erlenmeyers de 250 ml
- Termómetro de precisión de 0.1°C.

#### **7.5.5 INFORMACIÓN DE EQUIPOS:** Material de vidrio, insumos

Equipo: SCHOTT GERATE

# Serie: 319120

Tipo: CG 855

Electrodo: 1-Vidrio

115V $\sim$ ; 50-60 Hz

Celda LF 5100T, con k=1.04

<b>Escalas: Conductividad</b>	<b>Tensión de Salida</b>	<b>Exactitud</b>	<b>Constante de celda</b>
0.0 a " 200 $\mu$ S/cm	1 mV/0.1 $\mu$ S/cm	$\leq$ (15 mS): 0.2 % +/- 1 dígito	1.04
0.0 a " 2000 $\mu$ S/cm	1 mV/1 $\mu$ S/cm		1.04
0.0 a " 20 mS/cm	1mV/ 0.01 mS/cm		1.04

**Tabla N° 21: Información Técnica del Conductímetro**

#### **7.5.6 REACTIVOS:**

- Agua de conductividad: Se prepara haciendo pasar agua destilada a través de un desionizador, descartando el primer litro. La conductividad debe ser menor a 1 $\mu$  mho / cm o 1 $\mu$ S / cm.
- solución estándar de KCl 0.01M: Disolver 745.6 g de KCl anhidro en agua de conductividad, diluyendo a 100 ml a 25°C, en un balón volumétrico de 100 ml clase A y almacenar en una atmósfera libre de CO<sub>2</sub>. Esta solución estándar de referencia a 25 °C tiene una conductividad de 1412.0  $\mu$  mho / cm ò 1412.0  $\mu$  S / cm. Esta solución es

satisfactoria para muestras de agua que se analizan con celdas de constante entre 1 y 2  $\text{cm}^{-1}$ , para otras ctes de celdas se utilizan soluciones de KCl de mayor concentración. Se debe tener cuidado cuando se utilicen soluciones de KCl de concentración menor a 0.01 M, debido a que son inestables por la influencia del  $\text{CO}_2$  del agua pura.

- Soluciones estándar de diferente concentración: Prepárense las siguientes soluciones estándar de KCl anhidro, las cuales poseen una conductividad cte.

KCl anhidro (25°C) M o N	Conductividad equivalente $\Lambda$ (mho – cm <sup>2</sup> /Equivalente)	Conductividad Ks ( $\mu$ mho / cm )
0	149.9	
0.0001	148.9	14.9
0.0005	147.7	73.9
0.001	146.9	146.9
0.005	143.6	717.5
0.01	141.2	1412.0
0.02	138.2	2765
0.05	133.3	6667.0
0.1	128.9	12890.0
0.2	124.0	24800.0
0.5	117.3	58670.0
1.0	111.9	111900.0

**Tabla N° 22: Conductividades de soluciones  
de diferente concentración**

Para este equipo se utiliza hasta el estándar de concentración de 0.1M de KCl, debido a que el rango del equipo es hasta 20000  $\mu$  S /cm.

### **7.5.7 PROCEDIMIENTO**

7.5.7.1 Curva de calibración: ajuste la temperatura de las soluciones estándar a 25°C, colocar la perilla del equipo en absoluto, colocar la perilla de la cte en 1.04 correspondiente a la cte del electrodo, colocar la perilla de medición de conductividad en 20  $\mu$  S/cm, inicialmente. Enjuagar el electrodo con agua de

conductividad, introducir el electrodo en cada una de las soluciones estándar, dejar estabilizar y leer el valor de cada una de ellas, construir una curva de calibración de valor real, contra valor leído de cada una de las soluciones estándar.

**7.5.7.2 medición en muestra:** Lavar el electrodo con agua de conductividad, enjuagar el electrodo 2 o 3 veces con el agua de muestra, ajustando la temperatura a 25°C, colocar la perilla de función del equipo en absoluto, y la perilla de la cte en 1.04 que corresponde a la cte del electrodo, introducir el electrodo en la muestra de agua y leer el valor de la conductividad empezando en el rango de 20 mS/cm; con el valor leído en el equipo, determinar el valor real en la curva de calibración, reportar los resultados de valor real de conductividad en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### **7.5.8 INFORMACIÓN DE PATRONES – CERTIFICADOS**

Ampolleta estándar KCl:  $112 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  (25°C) SCHOTT GERATE 1 mol/L KCl

Lote N°: 970528/A

Se utiliza agua destilada producida en el laboratorio

### **7.5.9 VALIDACION DEL ENSAYO**

### 7.5.9.1 Lecturas para elaborar curvas de calibración:

Se prepararon 9 soluciones de diferente concentración para cada escala del conductímetro, así:

#### **- Escala de 20 mS/cm**

<b>DATO REAL</b>	<b>DATO LEÍDO</b>
2.0	1.60
4.0	2.65
6.0	3.16
8.0	4.85
10.0	5.97
12.0	6.51
14.0	7.48
16.0	9.32
18.0	10.25

**Tabla N° 23:**  
**Lecturas de Conductividad**  
**en escala de 20 mS/cm**

#### **- Escala de 2000 $\mu$ S/cm**

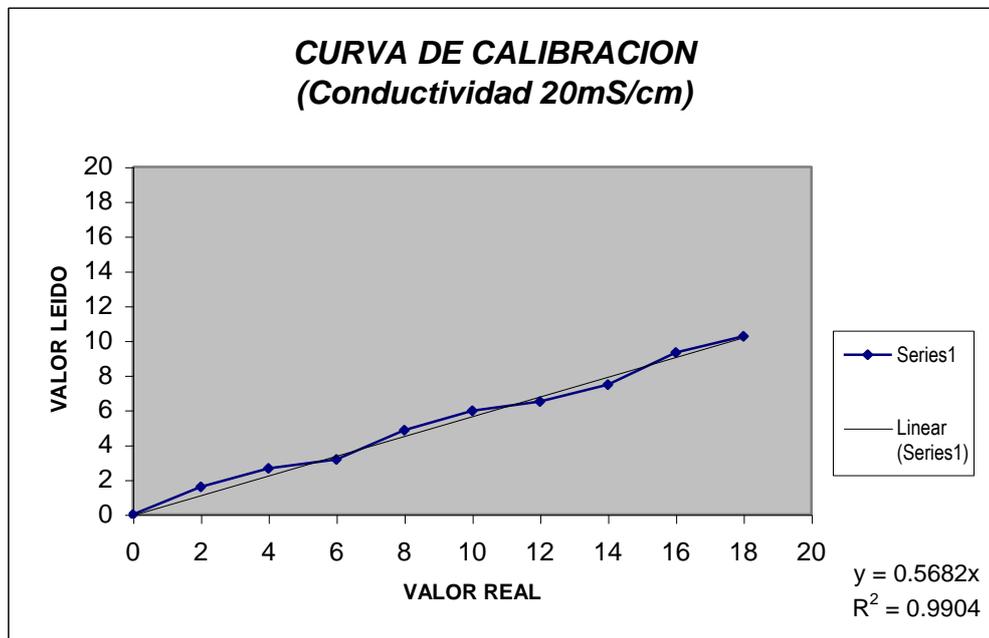
<b>DATO REAL</b>	<b>DATO LEÍDO</b>
200	150
400	285
600	381
800	503
1000	741
1200	876
1400	1025
1600	1132
1800	1304

**Tabla N° 24:**  
**Lecturas de Conductividad en**  
**Escala de 2000  $\mu$ S/cm**

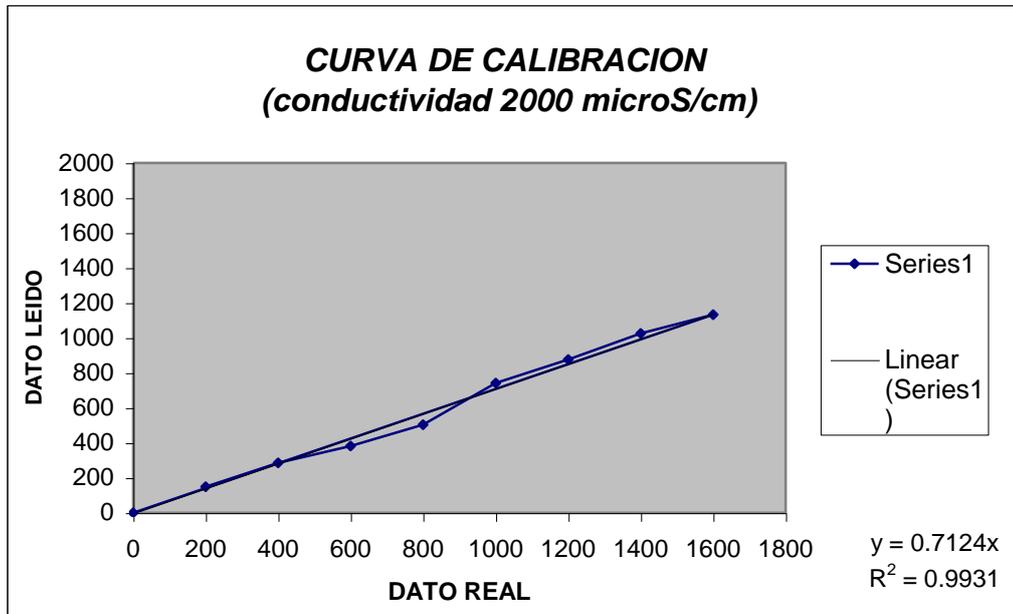
#### **- Escala de 200 $\mu$ S/cm:**

DATO REAL	DATO LEIDO
20	22.3
40	33.5
60	54.7
80	73.0
100	87.6
120	92.0
140	115.6
160	138.0
180	154.1

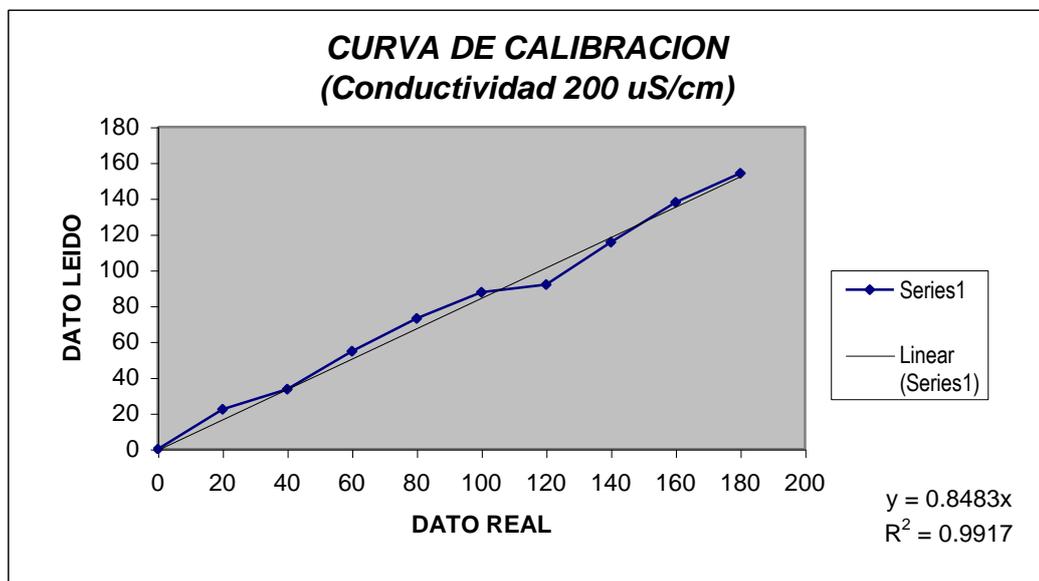
**Tabla Nº 25: Lecturas de conductividad en Escala de 200µS/cm:**



**Grafica Nº 3: Curva de Calibración – Escala de 20 mS/cm**



**Grafica N° 4: Curva de calibracion – Escala de 2000  $\mu$ S/cm**



**Grafica N° 5: Curva de calibracion – Escala de 200  $\mu$ S/cm**

7.5.9.2 Lecturas de estándares correspondientes a cada escala: Aquí se trabajo por cada estándar tres concentraciones diferentes dentro de su rango

- Escala 20 mS/cm

<b>Patrón</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
2.0 mS /cm	1.61	
	1.61	
	1.63	
		1.51
		1.56
		1.55
<b>Reproducibilidad</b>	0.011547	0.02645
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.000133	0.0007

**Tabla N° 26: Validación de estándar de 20 mS/cm en primera escala**

<b>Patrón</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
10 mS /cm	5.96	
	5.98	
	6.01	
		5.62
		6.04
		6.02
<b>Reproducibilidad</b>	0.02517	0.23692
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00063	0.05613

**Tabla N° 27: Validación de estándar de 10 mS/cm en primera escala**

<b>Patrón</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
18 mS /cm	11.98	
	12.27	
	12.51	
		9.52
		9.31
		8.57
<b>Reproducibilidad</b>	0.26539	0.49903
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.07043	0.24903

**Tabla Nº 28: validación de estándar de 18 mS/cm en primera escala**

- Escala de 2000  $\mu$ S/cm

<b>Patrón</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
200 $\mu$ S /cm	156	
	157	
	158	
		160
		161
		158
<b>Reproducibilidad</b>	1	1.52752
<b>Reproducibilidad interarea</b>	1	2.33333

**Tabla Nº 29: Validación de estándar de 200  $\mu$ S /cm en segunda escala**

<b>Patrón</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
1000 $\mu\text{S/cm}$	745	
	747	
	744	
		755
		744
		725
<b>Reproducibilidad</b>	1.52752	15.17674
<b>Reproducibilidad interarea</b>	2.33333	230.3333

**Tabla N° 30: Validación de estándar de 1000  $\mu\text{S/cm}$  en segunda escala**

<b>Patrón</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
1800 $\mu\text{S/cm}$	1325	
	1326	
	1328	
		1283
		1305
		1269
<b>Reproducibilidad</b>	1.52752	18.14754
<b>Reproducibilidad interarea</b>	2.33333	329.3333

**Tabla N° 31: Validación de estándar de 1800  $\mu\text{S/cm}$  en segunda escala**

- Escala 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$

<b>Patrón</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
20 $\mu\text{S}/\text{cm}$	24.1	
	24.4	
	24.9	
		25.2
		25.7
		28.5
<b>Reproducibilidad</b>	0.404145	1.77857
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.163333	3.16333

**Tabla N° 32: Validación de estándar de 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en tercera escala**

<b>Patrón</b>	<b>Lectura 1</b>	<b>Lectura 2</b>
100 $\mu\text{S}/\text{cm}$	90.5	
	91.7	
	90.0	
		85.2
		88.7
		87.4
<b>Reproducibilidad</b>	0.87369	1.7692
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.76333	3.13

**Tabla N° 33: Validación de estándar de 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en tercera escala**

Patrón	Lectura 1	Lectura 2
180 $\mu$ S /cm	168.1	
	168.8	
	168.5	
		152.2
		157.1
		157.7
<b>Reproducibilidad</b>	0.351189	3.01717
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.123333	9.10333

**Tabla N° 34: Validación de estándar de 180  $\mu$ S /cm en tercera escala**

#### 7.5.10 CALCULO DE INCERTIDUMBRE

Patrón N°	Concentración	Uxi	Uexp.	Uexp. (%)	U Aleatoria	U <sub>B1</sub> Ex. equipo	U <sub>B2</sub> Res. equipo
1	20 mS/cm	0.054	0.1075	0.5	1.16	1.16	0.0115
	10 mS/cm	0.064	0.1273	0.5	1.16	1.16	0.0115
	18 mS/cm	2.389	4.7786	0.5	1.16	1.16	0.0115
2	200 $\mu$ S/cm	1.881	3.7618	0.5	1.16	1.16	0.0115
	1000 $\mu$ S/cm	2.828	5.6568	0.5	1.16	1.16	0.0115
	1800 $\mu$ S/cm	28.76	57.516	0.5	1.16	1.16	0.0115
3	20 $\mu$ S/cm	1.418	2.8369	0.5	1.16	1.16	0.0115
	100 $\mu$ S/cm	2.569	5.1378	0.5	1.16	1.16	0.0115
	180 $\mu$ S/cm	9.051	18.103	0.5	1.16	1.16	0.0115

**Tabla N° 35: Resultados incertidumbre en Determinación de Conductividad**

### **7.5.11 PRECISIÓN**

Como bien es conocido el parámetro de precisión se define como el grado de concordancia entre los resultados de un ensayo individual aplicado en repetidas a veces a una muestra homogénea.

La precisión de la conductividad es expresada por medio de la desviación estándar o reproducibilidad y de la varianza o reproducibilidad interarea de la muestra, es así como se tomaron 3 diferentes rangos para los cuales se realizó el análisis estadístico a 3 patrones de distintas concentraciones en mS /cm y  $\mu\text{S/cm}$ . Estos arrojaron resultados no muy buenos ya que algunos fueron muy altos, lo que nos indica que no hay una buena precisión del método validado. Para esto se realizarán posteriormente algunas recomendaciones.

## **7.6 VALIDACIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE DUREZA**

Basado en NTC 17025 (C-GGC-\*LAB-TEC-15-9111-09-00-00)

### **7.6.1 OBJETIVO**

Determinar la dureza total, calcica y magnesica por métodos volumétricos para aguas de diferentes clases

### **7.6.2 ALCANCE**

Aplica a aguas potables, superficiales, mineras y salinas; aguas residuales domesticas e industriales, aguas lluvias.

### **7.6.3 GENERALIDADES**

La dureza del agua es una propiedad causada por la presencia de cationes metálicos polivalentes y se manifiesta por su reacción con el jabón para formar precipitado y con ciertos aniones para formar incrustaciones. La dureza de aguas naturales se debe principalmente a los iones de calcio y magnesio ( $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ ). Otros cationes polivalentes también pueden estar presentes en pequeñas cantidades usualmente insignificantes.

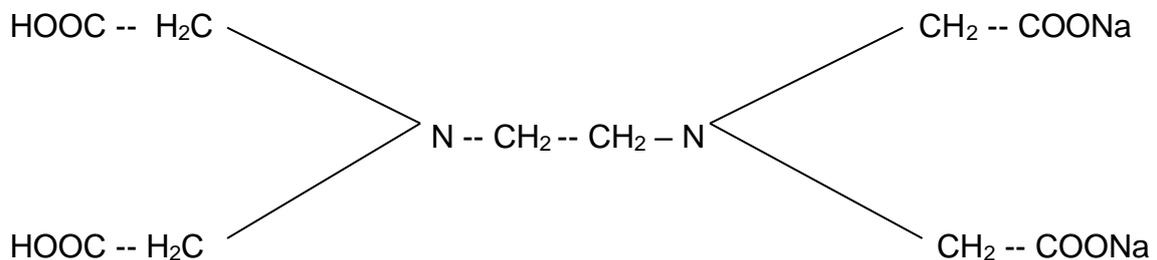
La dureza se clasifica en 2 forma: según el ion metálico y según los iones asociados a los iones metálicos. Cuando el agua dura se pone en contacto con

el jabón, los iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  reaccionan con los ácidos grasos para precipitar jabones de calcio y magnesio casi insolubles. Destruyendo el jabón. La ropa lavada con agua blanda tiene mejor apariencia es mas suave y tiene mayor duración.

El principal problema que ocasiona la dureza en la industria es el provocar incrustaciones en los equipos de contención y conducción de agua caliente. La dureza total es igual a la dureza calcica más no a la dureza magnesica o no carbonatada.

### 7.6.3.1 Dureza Total

Principio del método: Se emplea una solución valorada de ácido etilendiaminotetracético y sus sales de sodio (EDTA) que forma un complejo soluble quelatado cuando se adiciona a una solución de ciertos cationes metálicos.



**Figura N° 3: Estructura de EDTA**

El ácido etilendiaminotetracético y sus sales de sodio (EDTA) forman un complejo de quelato soluble al añadirse a las soluciones de algunos cationes metálicos. Si una solución acuosa que contenga iones de calcio y magnesio a un pH de 10.0  $\pm$  0.1 se añade una pequeña cantidad de colorante, como negro de ericromoT, la solución toma un color vinotinto. Si se añade EDTA como reactivo titulante, los iones de calcio y magnesio formarán un complejo y cuando la totalidad de estos ha sido acomplejada la solución cambia de vinotinto a azul, señalando el punto final de la titulación. El ion magnesio debe estar presente para producir un punto final satisfactorio. Para asegurar esta presencia se añade una pequeña cantidad de sal de magnesio de EDTA a la solución reguladora o tampón, esto automáticamente introduce suficiente magnesio y elimina la necesidad de una corrección con blanco.

La definición del punto final aumenta al aumentar el pH. Sin embargo, el pH no se puede aumentar indefinidamente debido al peligro de precipitación del carbonato de calcio, o del hidróxido de magnesio y por los cambios de color del tinte ante los valores altos de pH. El valor de pH especificado de 10.0  $\pm$  0.1 constituye una solución satisfactoria. Se fija el límite de 15 min. de duración para la titulación, al fin de reducir al mínimo la tendencia a la precipitación de carbonato de calcio.

La solución buffer de amonio que se utiliza en la determinación, ayuda en la prevención de la precipitación de los iones metálicos puesto que el amonio puede formar complejos débiles con ellos.

### **7.6.3.2 INTERFERENCIAS:**

Algunos iones metálicos interfieren, bien sea haciendo que los puntos finales se vean decolorados o imposibles de definir, o por consumo estequiométrico de EDTA. Esta interferencia se reduce añadiendo ciertos inhibidores antes de la titulación. El Mg-EDTA secuestra selectivamente metales pesados, libera magnesio en la muestra y puede utilizarse como sustituto de inhibidores tóxicos o malolientes. Solamente es útil cuando el magnesio sustituido por los metales pesados no contribuye significativamente en la dureza total. Con concentraciones de metales pesados o polifosfato menores, se usa inhibidor 1 o 2. Cuando existen concentraciones mas altas de metales pesados, el calcio y el magnesio se determinan por un método que no emplee EDTA y la dureza se obtiene mediante cálculo. Las cifras de la tabla deben interpretarse como una orientación aproximada y se basan en el empleo de muestras de 25 ml diluida a 50 ml.

La materia orgánica coloidal o en suspensión también puede interferir en el punto final. Esta interferencia se elimina evaporando la muestra hasta que se seque en un baño y calentándola en la mufla a 550°C hasta que la materia orgánica este completamente oxidada. Se disuelve el residuo en 20 ml de HCl 1N se neutraliza a un pH de 7 con NaOH 1N y se completa a 50 ml con agua destilada; se deja enfriar a temperatura ambiente y se continua con el procedimiento general.

#### 7.6.3.2.1 Precauciones de titulación:

Las titulaciones se realizan a temperatura ambiente o cerca de ella. El cambio de color se hace demasiado lento a medida que la muestra se aproxima a la temperatura de congelación, con el agua caliente, la descomposición del indicador se convierte en un problema.

El pH especificado puede producir un ambiente propicio para la precipitación de carbonato de calcio, aunque el titulante disuelve de nuevo lentamente tales precipitados, una desviación en el punto final con frecuencia produce resultados bajos. Al completar la titulación en 5 minutos se reduce al mínimo la tendencia del carbonato de calcio a precipitarse. Los siguientes tres métodos también reducen la pérdida por precipitación.

Se diluye la muestra con agua destilada para reducir la concentración de carbonato. Si se utiliza una muestra demasiado pequeña se produce error sistemático debido al error de lectura de la bureta.

Si se conoce la dureza aproximada o se determina mediante una titulación preliminar, se añade 90% o más del titulante a la muestra antes de ajustar el pH con solución reguladora.

Se acidifica la muestra y se agita por 2 minutos para expeler el  $\text{CO}_2$ , antes de ajustar el pH. Se determina la alcalinidad para indicar la cantidad de ácido que se debe añadir.

### 7.6.3.3 EQUIPOS

- Buretas de 25 ml
- Pipetas 10 ml
- Erlenmeyers de 250 ml
- Vasos de precipitado de 250 ml
- Balones volumétricos de 1L.

### 7.6.3.4 REACTIVOS

- solución amortiguadora de dureza: Disolver 16.9 g de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) en 143 ml de hidróxido de amonio concentrado ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Adicione 1.25 g de la sal de magnesio EDTA y diluya a 250 ml con agua destilada. Almacene la solución en un recipiente de plástico o vidrio, estable por no más de un mes.
- Inhibidor 1: Par muchas aguas, no se requiere agente complejante, sin embargo, ocasionalmente, aguas que contienen iones requieren la adición de un agente complejante apropiado para dar un cambio de color (vire) claro y preciso en el punto final de la titulación como el siguiente:  
  
Ajuste las muestras acidas a pH 6 o mayor con suficiente solución amortiguadora o con NaOH 0.1 N. Adicione 250 mg de cianuro de sodio

en forma pulverizada a la muestra, adicione suficiente cantidad amortiguadora para ajustar el pH a  $10 \pm 0.1$ .

- Inhibidor 2: Se disuelven 5.0 g de sulfuro de sodio nonahidratado o 3.7 g de sulfuro de amonio pentahidratado en 100ml de agua destilada. Se impide la entrada de aire con un tapón de caucho que quede muy bien ajustado. Este inhibidor se deteriora a través de oxidación debida al aire. Esto produce un precipitado de sulfuro que oscurece el punto final cuando se encuentran concentraciones apreciables de metales pesados.
- Mg-EDTA: sal de magnesio de el ácido 1.2- ciclohexanquinotetracético, Se añaden 250mg por 100 ml de muestra y se disuelven completamente antes de añadir la solución reguladora. Este agente complejante se usa para evitar el uso de solución reguladora. Este agente complejante se usa para evitar el uso de inhibidores tóxicos y olorosos cuando las sustancias que interfieren están presentes en concentraciones que afectan el punto final pero no contribuyen significativamente al valor de la dureza.
- Indicador Negro de ericromo T: Pesar 0.5g del indicador y 100 g de NaCl. Colocar ambas reactivos en un mortero y pulverizar hasta distribuir uniformemente el colorante en la sal.

- solución valorada de EDTA 0.01M: Pesar 3.723 g del reactivo EDTA de sodio hidrato disolver en agua destilada y diluir a 1000 ml; titular con la solución valorada de calcio.
- solución valorada de calcio: secar 2.0 g de carbonato de calcio pulverizado a 105°C durante la noche, pesar 1.0 g de carbonato de calcio y pasarlo a un vaso de precipitado de 250 ml. Agregar poco a poco HCL 1+1 hasta dilución completa. Agregar 100 ml de agua destilada y hervir por unos pocos minutos para expulsar el CO<sub>2</sub>. Enfriar y adicionar dos gotas de naranja de metilo y ajustar a un color intermedio anaranjado, agregando según requiera NH<sub>4</sub>OH 3N o HCl 1+1. Pasar a un balón volumétrico de 1000 ml y diluir con agua destilada hasta la marca.

#### **7.6.3.5 PROCEDIMIENTO**

Seleccione un volumen de muestra normalmente de 50 ml o 100 ml y pasarla a un erlenmeyer de 250 ml, Agregar 1 ml de solución buffer, la ausencia de un cambio de color definido en el punto final de la titulación usualmente significa que un inhibidor debe ser utilizado, En el caso de necesitar el inhibidor agregue 0.25 g de cristales de NaCN o el inhibidor indicado. Agregue 0.2 g de mezcla indicadora de negro de ericromo T. Si la coloración obtenida es vinotinto, agregue solución tituladora EDTA 0.01M hasta obtener el color azul, la

titulación no debe durar mas de 5 minutos, contados a partir de la adición de la solución buffer. Por ultimo se determina el volumen en ml de EDTA gastado.

#### 7.6.3.6 CALCULOS Y RESULTADOS:

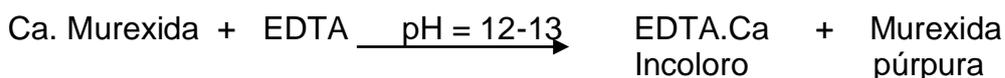
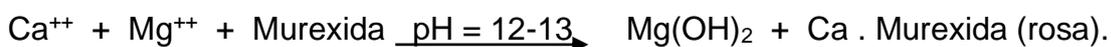
$$\text{Dureza total, mg/L CaCO}_3 = \frac{\text{A*B*100.000}}{\text{ml de la muestra}}$$

A: ml de solución de EDTA agregados

B: Molaridad de EDTA 0.01

#### 7.6.4 Dureza calcica

Cuando se añade EDTA a una muestra que contenga calcio y magnesio, este se combina primero con el calcio. El calcio puede determinarse directamente con EDTA, si se incrementa el pH para favorecer la precipitación del magnesio como hidróxido y se utiliza un indicador que se combine únicamente con el calcio, como murexida.



#### **7.6.4.1 EQUIPOS Y ELEMENTOS**

- Bureta de 25 ml
- Erlenmeyers de 250 ml
- Pipetas de 10 ml
- Vasos de precipitado de 250 ml.

#### **7.6.4.2 REACTIVOS**

- Hidróxido de sodio 1N
- Murexida: Mezclar 200 mg de murexida con 100 mg de NaCl, colocarlos en un mortero y pulverizarlos hasta que el colorante rojo este uniformemente distribuido a través de la sal blanca. Este indicador cambia de color de rosado a un color púrpura en el punto final.
- solución de EDTA 0.01M

#### **7.6.4.3 PROCEDIMIENTO**

Seleccione un volumen de muestra normalmente de 50 ml de tal manera que el contenido de calcio sea de 100 a 200 mg/L o 100 ml de muestra si es menor y pasarla a un erlenmeyer de 250 ml, agregar 2 ml de NaOH 1N o un volumen suficiente para producir un pH de 12-13, agitar; agregar 0.2 g de mezcla indicadora de murexida, mezclar para disolver el indicador, Si la solución se

torna rosada agregue agitando solución tituladora de EDTA 0.01 M hasta obtener un color púrpura permanente.

#### 7.6.4.4 CALCULOS Y RESULTADOS

$$\text{Dureza Calcica, mg/L CaCO}_3 = \frac{A \cdot B \cdot 100.000}{\text{ml de muestra}}$$

A: Volumen en ml de EDTA gastado

B: Molaridad del EDTA.

#### 7.6.5 Dureza Magnesica

$$\text{Dureza Magnesica, mg/L CaCO}_3 = \text{Dureza Total} - \text{Dureza Calcica}$$

#### **Calcio**

$$\text{Calcio, mg/L CaCO}_3 = 0.4 * \text{Dureza Calcica}$$

#### **Magnesio**

$$\text{Magnesio, mg/L CaCO}_3 = 0.243 * \text{Dureza Magnesica}$$

## 7.6.6 VALIDACIÓN DEL ENSAYO

### 7.6.6.1 Lecturas para iniciar preparación de estándares:

Se toma la solución de EDTA, preparada con anterioridad y lista para valoración con alícuota de 25.0 mL de solución de carbonato de Calcio 0.01M y 2 gotas de naranja de metilo.

MUESTRA	VOLUMEN GASTADO (mL)
1	15.10
2	15.20
3	15.15

$$M_1 = 0.00993374 \text{ M}$$

$$M_2 = 0.00986841 \text{ M}$$

$$M_3 = 0.00990099 \text{ M}$$

$$\bar{x} = 0.00990105 \text{ M}$$

**Tabla N° 36: Volúmenes gastados en Estandarización de EDTA**

Por medio de cálculos se halló su verdadera concentración, dando así una Molaridad de 0.00990105 M, posteriormente se hallan los mg/L de  $\text{CaCO}_3$  presentes en la solución y así preparar los patrones.

$$\text{EDTA} = 1008.66 \text{ mg/L CaCO}_3$$

- 20 mg/L CaCO<sub>3</sub>

<b>Estándar</b>	<b>Total</b>	<b>Calcica</b>	<b>Total</b>	<b>Calcica</b>
<b>20 mg /L</b>	1.15	0.85		
	1.20	0.90		
	1.20	0.85		
			1.25	0.90
			1.20	0.95
			1.25	0.90
<b>Resultados</b>	1.183	0.866	1.233	0.9166
<b>Reproducibilidad</b>	0.02887	0.02887	0.02887	0.01732
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00083	0.00083	0.00083	0.00030

**Tabla N° 37: Validación del primer Estándar (20 mg/L CaCO<sub>3</sub>)**

Dureza Magnésica 0.63448 mg /L CaCO<sub>3</sub>

Cantidad de Calcio= 0.70633 mg/L Ca

Cantidad de Magnesio= 0.1542 mg/L Mg

- 50 mg/L CaCO<sub>3</sub>

<b>Estándar</b>	<b>Total</b>	<b>Calcica</b>	<b>Total</b>	<b>Calcica</b>
<b>50 mg /L</b>	2.75	1.80		
	2.80	1.85		
	2.75	1.85		
			2.60	1.90
			2.70	1.85
			2.70	1.90
<b>Resultados</b>	2.7666	1.8333	2.6666	1.8833
<b>Reproducibilidad</b>	0.02887	0.02887	0.0577	0.02887
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00083	0.00083	0.0033	0.00083

**Tabla N° 38: Validación del segundo**

**Estándar (50 mg/L CaCO<sub>3</sub>)**

Dureza Magnesica = 1.7056 mg/L CaCO<sub>3</sub>

Cantidad de Calcio= 1.4767 mg/L Ca

Cantidad de Magnesio= 0.4145 mg/L Mg

- 80 mg/L CaCO<sub>3</sub>:

Estándar	Total	Calcica	Total	Calcica
80 mg /L	4.10	2.85		
	4.20	2.90		
	4.20	2.95		
			4.30	2.80
			4.25	2.80
			4.30	2.80
<b>Resultados</b>	4.1666	2.9000	4.28333	2.8000
<b>Reproducibilidad</b>	0.0577	0.0707	0.02887	0.0000
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00033	0.00500	0.00083	0.0000

**Tabla N° 39: Validación de tercer**

**Estándar (80 mg/L CaCO<sub>3</sub>)**

Dureza Magnésica 2.73167 mg/L CaCO<sub>3</sub>

Cantidad de Calcio= 2.26489 mg/L Ca

Cantidad de Magnesio= 0.6638 mg/L Mg

- 200 mg/L CaCO<sub>3</sub>

Estándar	Total	Calcica	Total	Calcica
200 mg /L	9.85	5.35		
	9.80	5.40		
	9.85	5.35		
			10.1	5.45
			10.2	5.50
			10.15	5.00
<b>Resultados</b>	9.8333	5.3666	10.1500	5.4500
<b>Reproducibilidad</b>	0.02887	0.02887	0.05000	0.0500
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00083	0.00083	0.00250	0.00250

**Tabla N° 40: Validación de cuarto**

**Estándar (200 mg/L CaCO<sub>3</sub>)**

Dureza Magnesica = 9.1067 mg/L CaCO<sub>3</sub>

Cantidad de Calcio= 4.2977 mg/L Ca

Cantidad de Magnesio= 2.21293 mg/L Mg

- 500 mg/L CaCO<sub>3</sub>

Estándar	Total	Calcica	Total	Calcica
500 mg /L	24.30	12.60		
	24.25	12.60		
	24.30	12.60		
			24.30	12.70
			24.35	12.75
			24.25	12.75
<b>Resultados</b>	24.283	12.600	24.300	12.733
<b>Reproducibilidad</b>	0.02887	0.00000	0.05000	0.02886
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.00083	0.00000	0.00250	0.00083

**Tabla N° 41: Validación de quinto**

**Estándar (500 mg/L CaCO<sub>3</sub>)**

Dureza Magnesica = 23.096 mg/L CaCO<sub>3</sub>

Cantidad de Calcio= 10.066 mg/L Ca

Cantidad de Magnesio= 5.61233 mg/L Mg

**NOTA:** para el cálculo de la incertidumbre se utilizaron los datos de Dureza

Total

### 7.6.7 CALCULO DE INCERTIDUMBRE:

	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6
<b>U xi</b>	0.03514	0.07166	0.08252	0.2239	0.01202	
0.5939						
<b>U exp</b>	0.07028	0.14332	0.16504	0.4478	0.02404	1.1878
<b>U exp. (%)</b>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<b>U aleatoria</b>	0.03514	0.07166	0.08252	0.2239	0.01202	0.5939

**Tabla Nº 42: Resultados Incertidumbre en  
Determinación de Dureza**

### 7.6.7 PRECISIÓN

Como bien es conocido el parámetro de precisión se define como el grado de concordancia entre los resultados de un ensayo individual aplicado en repetidas a veces a una muestra homogénea.

La precisión de la dureza total es expresada por medio de la desviación estándar o reproducibilidad y de la varianza o reproducibilidad interarea de la muestra, es así como se tomaron 6 patrones de distintas concentraciones en

mg/L. Estos arrojaron resultados en órdenes demasiado bajos, lo que nos indica que hay una buena precisión del método validado.

## **7.7 VALIDACION EN LA DETERMINACIÓN DE HIERRO**

Basado en NTC 17025 (C-GGC-LAB-TEC-15-9111-10-00-00)

### **7.7.1 OBJETIVO**

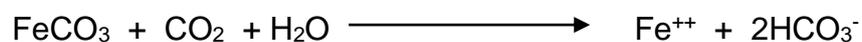
Determinar cuantitativamente la concentración de hierro en una muestra de agua, por el método de la fenantrolina.

### **7.7.2 ALCANCE**

Aplica aguas potables, superficiales, mineras y salinas; aguas residuales domesticas e industriales y aguas lluvias.

### **7.7.3 PRINCIPIO**

El hierro existe en el suelo principalmente como oxido ferrico, que es insoluble. En algunas partes se encuentra como carbonato ferroso, que es ligeramente soluble. Como las aguas subterráneas frecuentemente contienen cantidades considerables de CO<sub>2</sub>, pueden disolver gran cantidad de carbonato ferroso.



El agua que contiene hierro al entrar en contacto con el aire y absorber oxígeno se vuelve turbia e inaceptable desde el punto de vista estético debido a la oxidación de este de  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ , que forma precipitados coloidales; además el hierro imparte sabor al agua, que se percibe aun en concentraciones muy bajas.

Se disuelve el hierro, se reduce a estado ferroso mediante ebullición con ácido e hidroxilamina y se trata con 1.10 – fenantrolina a un valor de pH de 3.2 a 3.3. Tres moléculas de fenantrolina producen la quelación de cada átomo de hierro ferroso para formar un complejo anaranjado-rojo. La solución coloreada obedece a la ley de Beer; su intensidad es independiente del pH entre 3 y 9. Un pH entre 2.9 y 3.5 asegura el rápido desarrollo del color en presencia de un exceso de fenantrolina. Los patrones de color son estables por lo menos durante seis meses. Las concentraciones de hierro disuelto o total tan bajas como 10 mg/L, se pueden determinar con un espectrofotómetro provisto de celdas con una longitud de 5 cm o más. Se debe correr un blanco durante todo el procedimiento para permitir la corrección.

#### 7.7.4 INTERFERENCIAS

Entre las sustancias que interfieren están los agentes oxidantes fuertes; cianuros, nitritos, fosfatos, cromo y Zinc en concentraciones 10 veces mayores que el hierro, cobalto y cobre en exceso de 5 mg/L y níquel en exceso de 2 mg/L. El bismuto, cadmio, mercurio, molibdato y plata precipitan la fenantrolina.

La ebullición inicial con ácido convierte los polifosfatos en ortofosfatos y retira, el cianuro y el nitrito, de otra manera crearían interferencia. La adición de la hidroxilamina en exceso elimina los errores causados por las excesivas concentraciones de oxidantes fuertes. Con presencia de iones de metales interferentes se debe añadir fenantrolina en exceso, para sustituir a la complejada por los metales que interfieren. Cuando hay presencia de concentraciones excesivas de iones metálicos que interfieran, se puede emplear el método de la extracción.

Ante cantidades evidentes de color o materia orgánica puede ser necesario evaporar la muestra, incinerar el residuo y redissolver en ácido. La incineración se puede llevar a cabo en crisoles de porcelana, sílice o platino que hayan sido hervidos por varias horas en HCl 6N. La presencia de cantidades excesivas de materia orgánica puede requerir digestión antes de emplear el procedimiento de extracción.

#### **7.7.5 EQUIPOS**

- ✓ espectrofotómetro UV-Vis 1601PC con celda de 1 cm de cuarzo
- ✓ Erlenmeyers de 250 ml
- ✓ Probeta de 100 ml
- ✓ Balones aforados
- ✓ Vasos de precipitado

- ✓ Los objetos de vidrio se lavan con HCl y antes de usarlos se enjuagan con agua destilada.

### 7.7.6 INFORMACIÓN DE EQUIPOS: Material de vidrio, insumos

Equipo: Espectrofotómetro UV-VIS SHIMADZU

CAT N°: 206-67502-92

# Serie: A10773780372 SM

Tipo: 1601 PC

Potencia 160VA, 50/60 Hz

tipo de fusible: (100-120) 4A

(220-240) 2A

2 Celdas: 1.0 cm (Cuarzo)

<b>Rango de longitud: UV-VIS</b>	<b>Exactitud de longitud</b>	<b>Repetibilidad de longitud</b>	<b>Resolución</b>
190-1100 nm	+/- 0.5 nm	+/-0.1 nm	2.0 nm
<b>Rango fotométrico</b>	<b>Rango de registro</b>	<b>Exactitud fotométrica</b>	<b>Repetibilidad fotométrica</b>
Absorbancia: -0.5 ~ 3.99 Abs Transmitancia: 0 ~ 300.0 T%	Absorbancia: -3.99 ~ 3.99 Abs Transmitancia: -399 ~ 399 T%	+/- 0.002 Abs a 0.5 Abs +/- 0.004 Abs a 1.0 Abs	+/- 0.001 Abs a 0.5 Abs +/- 0.002 Abs a 1.0 Abs

## Tabla N° 43: Información Técnica de Espectrofotómetro UV-Vis

### 7.7.7 REACTIVOS

Se usan reactivos bajos en hierro. Para la preparación de soluciones como para el procedimiento se usa agua destilada. Las soluciones de HCl y acetato de amonio son estables indefinidamente si se tapan bien ajustadas. La hidroxilamina, la fenantrolina y solución madre de hierro son estables por varios meses. Las soluciones patrón de hierro no son estables se preparan diariamente, según sea necesario, diluyendo la solución madre.

- ✓ Acido Clorhídrico Concentrado: El HCl debe contener menos 0.5 ppm de hierro
  
- ✓ solución de hidroxilamina: Disolver 10 g de  $\text{NH}_2\text{OH HCl}$  en 100 ml de agua destilada.
  
- ✓ solución amortiguadora de acetato de Amonio: Disolver 250 g de  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  en 150 ml de agua destilada. Añadir 700 ml de Acido acético Glacial. Se preparan nuevos patrones de referencia con cada preparación de esta solución, debido a que el acetato de buen grado contienen una cantidad significativa de hierro.
  
- ✓ solución de fenantrolina: Disolver 100 mg de 1.10 fenatrolina monohidratada  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de agua destilada con agitación

y calentamiento a 80°C, pero evítese la ebullición. No es necesario el calentamiento se agregan 2 gotas de HCl concentrado al agua destilada. La solución se desecha si se oscurece. Un ml de esta solución es suficiente para una cantidad menor a 0.1 mg de hierro.

- ✓ solución de permanganato de potasio 0.1N: Se disuelven 0.316 g de  $\text{KmnO}_4$  en agua destilada y se diluye a 100 ml.
  
- ✓ solución madre de hierro: Se agregan lentamente 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a 50ml de agua destilada y se disuelven 1.404 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se agrega gota a gota  $\text{KmnO}_4$  0.1N hasta que persista un débil color rosa. Se diluye hasta 1000 ml con agua destilada y se mezcla. En esta solución 1 ml = 0.2 mg de Fe.
  
- ✓ solución patron de Hierro: Estas soluciones se preparan el día que se van a usar. Con la pipeta volumétrica de 50 ml, se transfieren 50 ml de solución madre de Hierro a un balón volumétrico de 1000 ml y se completa hasta la marca con agua destilada, en esta solución 1 ml = 0.01 mg de Fe.
  
- ✓ Con una pipeta volumétrica de 5 ml, se transfieren 5 ml de solución madre de Hierro a un balón volumétrico de 1000 ml y se completa hasta la marca con agua destilada, en esta solución 1 ml = 0.001 mg de Fe.

### 7.7.8 PROCEDIMIENTO

Prepare la siguiente serie de patrones de Hierro midiendo los volúmenes indicados de solución patron de hierro en balones volumétricos de 100 ml.

ml de solución patron de Fe	mg de Fe
0	0
2	0.02
4	0.04
6	0.06
8	0.08
10	0.1
12	0.12

**Tabla N° 44: Volúmenes de solución patron de Hierro necesarios para medición cuantitativa de Absorbancia**

Agregue 1 ml de solución de hidroxilamina  $\text{NH}_2\text{OH HCl}$  y 1 ml de solución de acetato de sodio a cada balón y diluir hasta +/- 75 ml con agua destilada.

Agregue 10 ml de la solución de fenantrolina y diluir hasta la marca de 100 ml con agua destilada, mezclar y dejar en reposo por 10 min. Medir la absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis a 510 nm, en medición cuantitativa de estándares, según procedimiento de operación del equipo.

7.7.8.1 **Determinación de Hierro Total en Muestras:** Mezclar vigorosamente la muestra y medir 50 ml en un erlenmeyer de 250 ml, si el volumen de muestra contiene mas de 0.2 mg se usa una porción mas pequeña medida con exactitud y se diluye hasta 50.0 ml con agua destilada. Agregar 2 ml de HCl concentrado y 1 ml de hidroxilamina y se agregan 3 perlas de vidrio, se calienta a ebullición hasta que el volumen se reduzca a 15 o 20 ml. Si la muestra se incinera el residuo se recoge sobre 2 ml de HCl concentrado y 5 ml de agua. Enfriar a la temperatura ambiente, transferir a un balón volumétrico de 100 ml; agregar 10 ml de la solución amortiguadora de acetato de amonio y 4 ml de solución de fenantrolina, se diluye hasta aforo con agua destilada, se mezcla muy bien y deja en reposa por 10 o 15 minutos para lograr el máximo desarrollo del color. Leer en el espectrofotómetro UV-Vis 1601PC a 510 nm en desconocido la concentración como mg de Fe.

**Nota:** Si las muestras están coloridas o turbias se prepara como blanco o testigo la muestra a la cual se le adicionan todos los reactivos menos la fenantrolina y se coloca con esta el cero en el equipo.

Muestras de materia orgánica: Muestras que contienen interferencias orgánicas, se digieren de acuerdo con las instrucciones que se dan en estándar methods 3030G o 3030H.

Si se ha preparado una muestra digerida de acuerdo con las instrucciones indicadas, con una pipeta se transfieren 10 ml u otra porción conveniente que contenga de 0.02 a 0.5 mg de Fe, a un embudo de separación de 250 ml. Si el volumen tomado es menor de 10 ml, se adiciona agua destilada para obtener 10 ml. Se adiciona 15 ml de HCl concentrado al embudo, para obtener un volumen acuoso de 10 ml o si la porción tomada fue mayor de 10 ml se adicionan 1.5 ml de HCl concentrado por ml de muestra. Se mezcla, se enfría y se procede como se indica mas adelante.

Para preparar una muestra con el único fin de determinar el hierro, se mide un volumen adecuado que contenga de 0.02 a 0.5 mg de Fe y se somete a todo el procedimiento de digestión descrito anteriormente. Sin embargo se usa solamente 5 ml de ácido sulfúrico o ácido perclórico y se omite el agua oxigenada. Cuando se ha completado la digestión, se enfría, se diluye con 10 ml de agua, se calienta casi hasta la ebullición para disolver las sales solubles y si la muestra esta turbia aun, se pasa por un filtro de fibra de vidrio, vidrio sintetizado o porcelana, lavando con 2 o 3 ml de agua. Se transfiere cuantitativamente el filtrado o la solución clara a un balón volumétrico de 25 ml y se completa con agua. Se vacía el balón a un embudo de separación de 125 ml se enjuaga con 5 ml de HCl concentrado y se adiciona al embudo. Se añaden 25 ml de HCl concentrado medidos con el mismo balón. Se mezcla y se enfría a Temp. Ambiente.

Se extrae el Fe de la solución de HCl en el embudo de separación por 30 seg. con 25 ml de éter isopropílico, se pasa la capa inferior de ácido a un segundo

embudo de separación. Se extrae la solución acida nuevamente con 25 ml de éter, se drena la capa de ácido a un recipiente limpio adecuado y se adiciona la capa de éter al que está en el primer embudo. La persistencia de un color amarillo no significa incompleta de Fe debido a que el cobre, que no se extrae, da un color amarillo similar.

Se agitan los extractos de éter combinados con 25 ml de agua para volver el Fe a su estado acuoso y se transfiere la capa inferior acuosa a un balón volumétrico de 100 ml. Se repite la extracción con la segunda porción de 25 ml de agua, que se adiciona al primer extracto acuoso. Se desecha la capa de éter.

Se adiciona 1 ml de solución de hidroxilamina, 10 ml de fenatrolina y 10 ml de solución de acetato de sodio. Se diluye hasta 100 ml con agua, se mezcla completamente y se deja en reposo como mínimo 10 min. Se mide la absorbancia a 510 nm. Como referencia se usa agua o un blanco de muestra que se prepara sometiendo cantidades especificadas de ácidos a todo el proceso analítico. Si se usa como referencia, se corrige la absorbancia de la muestra sustrayendo la absorbancia de un blanco de muestra.

Los mg de Fe en la muestra se determinan a partir de la absorbancia por referencia a la curva de calibración preparada utilizando un rango adecuado de soluciones patrón de Fe que contengan las mismas cantidades de fenantrolina, hidroxilamina y acetato de Sodio que la muestra.

### 7.7.9 CÁLCULOS Y RESULTADOS

Calcular la concentración de Fe en mg /L mediante la siguiente relación:

$$\text{mg/L Fe} = \frac{\text{mg Fe leídos} * 1000}{\text{ml de muestra}}$$

### 7.7.10 VALIDACIÓN DEL ENSAYO

7.7.10.1 Preparación de estándares:

<b>mL de Sin patrón de Fe</b>	<b>mg de Fe</b>
0.0	0.00
2.0	0.02
4.0	0.04
6.0	0.06
8.0	0.08
10.0	0.10

**Tabla Nº 45: Volúmenes necesarios para Preparación de Estándares**

- 0.02 mg de Fe

Estándar	Concentración	Abs	Concentración	Abs
0.02 mg Fe	0.01678	0.040		
	0.01683	0.040		
	0.01683	0.040		
			0.01712	0.041
			0.01700	0.041
			0.01961	0.046
	<b>Resultados</b>	0.01681	0.040	0.01791
<b>Reproducibilidad</b>	0.000029	0.000	0.00147	0.003
<b>Reproducibilidad interarea</b>	$8.5 \times 10^{-10}$	0.000	$2.12 \times 10^{-6}$	$8.5 \times 10^{-6}$

**Tabla N° 46: Validación de estándar 0.02 mg de Fe**

- 0.05 mg de Fe:

Estándar	Concentración	Abs	Concentración	Abs
0.05 mg de Fe	0.04759	0.107		
	0.04776	0.107		
	0.04759	0.107		
			0.04833	0.108
			0.04838	0.108
			0.04872	0.109
	<b>Resultados</b>	0.04765	0.107	0.04848
<b>Reproducibilidad</b>	$9.82 \times 10^{-5}$	0.000	$2.12 \times 10^{-4}$	$5.79 \times 10^{-4}$
<b>Reproducibilidad interarea</b>	$9.0 \times 10^{-9}$	0.000	$4.5 \times 10^{-8}$	$3.35 \times 10^{-7}$

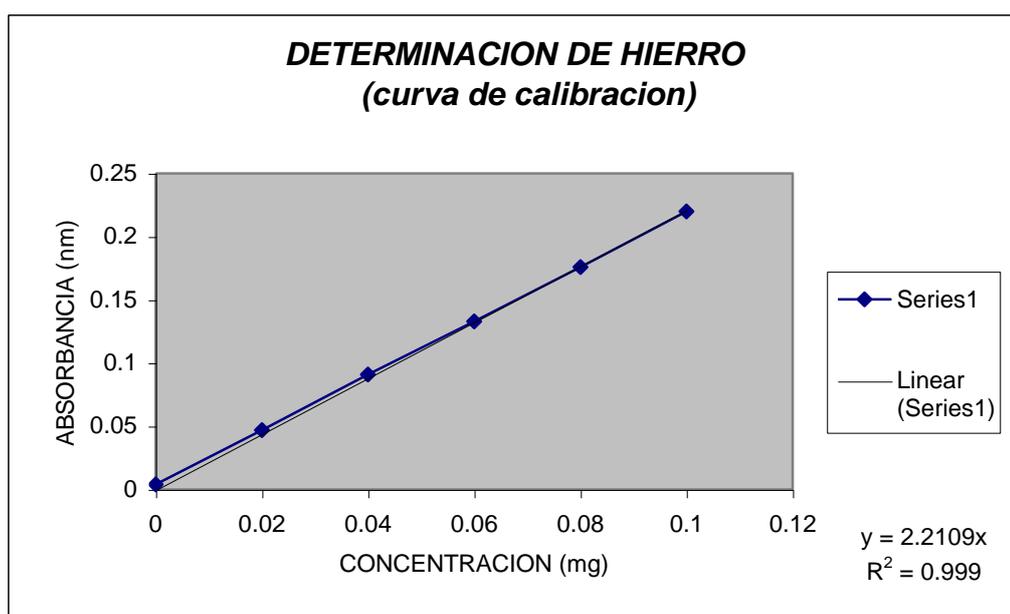
**Tabla Nº 47: Validación de estándar 0.05 mg de Fe**

- 0.08 mg de Fe:

Estándar	Concentración	Abs	Concentración	Abs
0.08 mg de Fe	0.07948	0.175		
	0.07960	0.176		
	0.07948	0.175		
			0.07960	0.176
			0.07897	0.174
			0.07863	0.173
<b>Resultados</b>	0.07952	0.1753	0.079066	0.1743
<b>Reproducibilidad</b>	$6.93 \times 10^{-5}$	$5.79 \times 10^{-4}$	0.000492	0.00153
<b>Reproducibilidad interarea</b>	$4.0 \times 10^{-9}$	$3.35 \times 10^{-7}$	$2.42 \times 10^{-7}$	$2.33 \times 10^{-6}$

**Tabla Nº 48: Validación estándar 0.08 mg de Fe**

**NOTA:** Para el cálculo de la incertidumbre solamente se trabajan con los datos de concentración de cada uno de los estándares definidos.



Grafica N° 6: Curva de calibración – Determinación de Fe

7.7.11 CALCULO DE INCERTIDUMBRE:

	P 1	P2	P3
<b>U xi</b>	0.000777	0.00092	0.000707
<b>U exp.</b>	0.001554	0.00184	0.000140
<b>U exp. (%)</b>	0.5	0.5	0.5
<b>U aleatoria</b>	2.89	2.89	2.89
<b>U<sub>B1</sub> ex. Equipo</b>	2.89	2.89	2.89
<b>U<sub>B2</sub> Res. Equipo</b>	0.029	0.029	0.029

Tabla N°49: Resultados de Incertidumbre  
en Determinación de Hierro

### **7.7.12 PRECISION**

Como bien es conocido el parámetro de precisión se define como el grado de concordancia entre los resultados de un ensayo individual aplicado en repetidas a veces a una muestra homogénea.

La precisión del Hierro total es expresada por medio de la desviación estándar o reproducibilidad y de la varianza o reproducibilidad interarea de la muestra, es así como se tomaron 3 patrones de distintas concentraciones en mg de Fe. Estos arrojaron resultados en órdenes demasiado bajos, lo que nos indica que hay una buena precisión del método validado.

## **7.8 VALIDACION EN LA DETERMINACIÓN DE SULFATOS**

Basado en NTC 17025 (C-GGC-LAB-TEC-15-9111-07-00-00)

### **7.8.1 OBJETIVO**

Determinar la concentración del ion sulfato en una determinada muestra de agua por el método espectrofotométrico.

### **7.8.2 ALCANCE**

Aplica aguas potables, superficiales, mineras y salinas; aguas residuales domésticas e industriales y aguas lluvias.

### **7.8.3 PRINCIPIO**

El ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) es ampliamente distribuido en la naturaleza y se encuentra presente en las aguas naturales en concentraciones que van desde los rangos de unos pocos miligramos por litro a miles de miligramos por litro. Los residuos de los desagües de la minería pueden contribuir en una gran cantidad de iones

de sulfato ( $\text{SO}_4^{=}$ ) por la oxidación de la pirita. Los sulfatos de sodio y de magnesio ejercen una acción purgante.

La evaluación del contenido de sulfatos en una muestra de agua se puede realizar mediante un método gravimétrico, turbidimétrico o espectrofotométrico.

El ion sulfato ( $\text{SO}_4^{=}$ ) se precipita en un medio de ácido acético o de ácido clorhídrico con cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) para formar cristales de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) de tamaño uniforme. La absorbancia de la luz en la suspensión de  $\text{BaSO}_4$  se mide con un fotómetro a 420 nm y la concentración de  $\text{SO}_4^{=}$  se determina mediante comparación de la lectura con una curva estándar.

#### **7.8.4 INTERFERENCIAS**

Interfieren el color y la excesiva cantidad de materia suspendida, algunas materias suspendidas se pueden retirar por filtración. Si ambos (color y materia) son pequeños en comparación con la concentración de  $\text{SO}_4^{=}$  la interferencia se corrige corriendo testigos de todo el procedimiento, pero sin adicionar el reactivo  $\text{BaCl}_2$ .

La sílice en concentraciones mayores de 500 mg/L causará interferencia en aguas que contienen grandes cantidades de materia orgánica y es posible que el de  $\text{BaSO}_4$  no se pueda precipitar satisfactoriamente.

El sulfuro puede ser oxidado a sulfato durante el análisis, ocasionando error positivo. Enjuagar la vidriería perfectamente después de utilizar la solución limpiadora de ácido crómico, para remover todas las trazas de sulfato.

En aguas potables no hay otros iones diferentes del sulfato, que formen compuestos insolubles con el bario bajo condiciones fuertemente acidas. La determinación se hace a temperatura ambiente; una variación en un rango de 10°C no es causa de errores apreciables.

#### **7.8.5 ELEMENTOS Y EQUIPOS**

- Agitador magnético
- espectrofotómetro UV-VIS 1601 PC
- Cronometro o reloj cronometro
- Espátula
- Vasos de precipitado
- Erlenmeyer
- Probeta.

#### **7.8.6 INFORMACIÓN DE EQUIPOS:** Material de vidrio, insumos

Equipo: Espectrofotómetro UV-VIS SHIMADZU                      CAT N°: 206-67502-92

# Serie: A10773780372 SM

Tipo: 1601 PC

Potencia 160VA, 50/60 Hz

tipo de fusible: (100-120) 4A

(220-240) 2A

2 Celdas: 1.0 cm (Cuarzo)

### 7.8.7 REACTIVOS

- Reactivo acondicionador: mezclar 50 ml de glicerol con una solución que contenga 30ml de HCl concentrado, 300 ml de agua destilada, 100 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95% y 75 g de NaCl.
  
- solución Reguladora A: Se disuelven 30g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; 5g de  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ; 1g de  $KNO_3$ ; 0.111g de  $NaSO_4$  Y 20ml de ácido acético al 99%, en 500ml de agua destilada y se completa el volumen hasta 1000 ml.
  
- solución reguladora B: Se requiere cuando la concentración de  $SO_4^{=}$  en la muestra es menor de 10 mg/L; se disuelven 30g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; 5g de  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ; 1g de  $KNO_3$ ; 0.111g de  $NaSO_4$  Y 20ml de ácido acético al 99%, en 500ml de agua destilada y se completa el volumen hasta 1000 ml.
  
- Cloruro de Bario ( $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ )
  
- solución patrón de sulfatos: Disolver 147.9 mg de  $NaSO_4$  anhidro en agua destilada y diluir a 1000 ml; 1ml = 0.1 mg  $SO_4$ ., Se diluyen 10.4 ml de solución patrón de  $H_2SO_4$  0.02N y se completa 100ml con agua destilada.

### 7.8.8 PROCEDIMIENTO

Curva de calibración: se prepara la siguiente serie de patrones de sulfato mediante la dilución de los volúmenes indicados de solución patron de sulfatos (1 ml = 0.1 mg SO<sub>4</sub>) a 100ml con agua destilada.

ml de solución patron	mg SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>
0	0.0
5	0.5
10	1.0
15	1.5
20	2.0
25	2.5
30	3.0
35	3.5
40	4.0

**Tabla N° 50: Volúmenes para curva de calibración de sulfatos**

Complete cada hasta 100ml con agua destilad, agregue 5 ml de reactivo acondicionador o 20 ml de solución reguladora, adicionar 0.2g de cloruro de bario y mezcle en el agitador magnético. Contabilizar el tiempo desde la adición del cloruro de bario, agitar por un minuto a velocidad constante, inmediatamente después de que haya terminado el periodo de agitación,

colocar la solución en la celda de absorción del espectrofotómetro UV-Vis 1601PC y medir la absorbancia según procedimiento de operación del equipo.

Determinación de sulfatos en muestras: Medir 100 ml de muestra o una porción adecuada diluida a 100 ml en un erlenmeyer de 250 ml, Adicionar 5 ml de reactivo acondicionador o 20 ml de solución reguladora, adicionar una cucharada (0.2 g) de cloruro de bario) y mezclar en el agitador magnético; Contabilizar el tiempo desde la adición del cloruro de bario, agitar por un minuto a velocidad constante. Inmediatamente después de que haya terminado el periodo de agitación, colocar la muestra en el espectrofotómetro y leer en muestra desconocida después de 5 min.

El efecto de color y turbiedad en las lecturas se corrige, corriendo testigos a través de todo el procedimiento, pero sin adicionar el cloruro de bario. Por ultimo se toma el valor en mg de  $\text{SO}_4^{=}$  directamente de la curva de calibración después de sustraer la absorbancia de la muestra antes de adicionar el  $\text{BaCl}_2$ . Si se uso la solución reguladora B, la concentración del  $\text{SO}_4^{=}$  del blanco se sustrae de la concentración aparente de  $\text{SO}_4^{=}$  tal como se determino anteriormente; como la curva de calibración no es una línea recta, esto no es equivalente a sustraer absorbancia del blanco de la absorbancia de la muestra.

### **7.8.9 RESULTADOS Y CÁLCULOS**

$$\text{mg/L SO}_4^{=} = \frac{\text{mg de SO}_4^{=} \text{leídos} * 1.000}{\text{Volumen de muestra}}$$

Los mg del ion sulfato se obtienen de la curva de calibración.

Reactivos: El laboratorio utiliza: Solución Patrón de Sulfatos

Solución de Reactivo Acondicionador

Cloruro de Bario ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Se utiliza agua destilada producida en el laboratorio

### 7.8.10 VALIDACION DEL ENSAYO

7.8.11.1 Preparación de estándares:

mL de Sln patrón	mg de $\text{SO}_4^{=}$
0.0	0.0
5.0	0.5
10.0	1.0
15.0	1.5
20.0	2.0
25.0	2.5
30.0	3.0
35.0	3.5
40.0	4.0

Tabla Nº 51: Volúmenes de Solución patrón de sulfatos Vs mg de  $\text{SO}_4^{=}$

- 0.5 mg de  $\text{SO}_4^{=}$

Estándar	Concentración	Abs	Concentración	Abs
0.5 mg $\text{SO}_4^{=}$	0.4017	0.039		
	0.3906	0.039		
	0.3906	0.037		
			0.3973	0.038
			0.3995	0.038
			0.3884	0.037
<b>Resultados</b>	0.3943	0.0376	0.3951	0.0376
<b>Reproducibilidad</b>	0.00641	0.00115	0.005877	0.00057
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.000041	$1.33 \times 10^{-6}$	0.0000345	$3.33 \times 10^{-7}$

**Tabla N° 52: Lecturas de Validación de estándar 0.5 mg de SO<sub>4</sub><sup>=</sup>**

- 2.0 mg SO<sub>4</sub><sup>=</sup>:

<b>Estándar</b>	<b>Concentración</b>	<b>Abs</b>	<b>Concentración</b>	<b>Abs</b>
2.0 mg SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1.7801	0.190		
	1.7601	0.188		
	1.7445	0.186		
			1.7234	0.184
			1.7445	0.183
			1.7156	0.183
<b>Resultados</b>	1.7616	0.188	1.7278	0.1833
<b>Reproducibilidad</b>	0.01784	0.00283	0.02114	0.000577
<b>Reproducibilidad interarea</b>	0.000318	8.0 x 10 <sup>-6</sup>	4.5 x 10 <sup>-4</sup>	3.33 x 10 <sup>-7</sup>

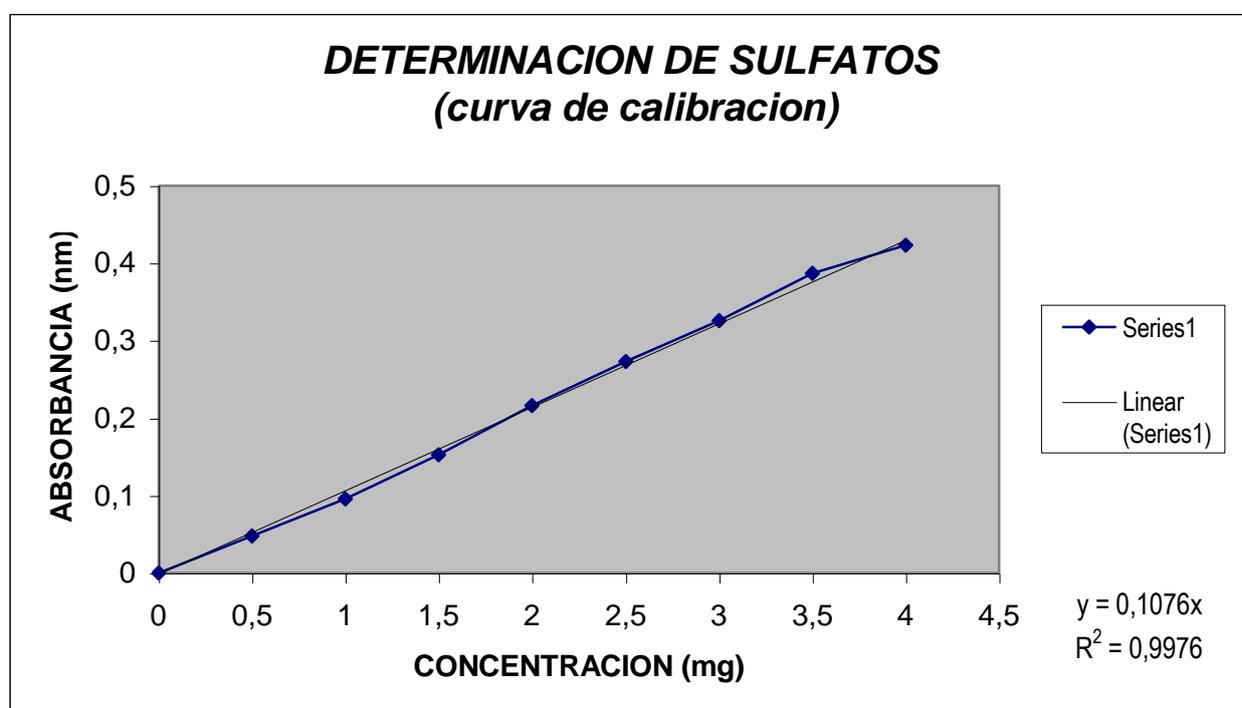
**Tabla N°53: Lecturas de Validación de estándar 2.0 mg de SO<sub>4</sub><sup>=</sup>**

- 3.5 mg de SO<sub>4</sub><sup>=</sup>:

<b>Estándar</b>	<b>Concentración</b>	<b>Abs</b>	<b>Concentración</b>	<b>Abs</b>
3.5 mg de SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	2.8915	0.312		
	2.8937	0.312		
	2.8904	0.312		
			2.9004	0.313
			2.8882	0.311
			2.9026	0.313
<b>Resultados</b>	2.8919	0.312	2.871	0.3123
<b>Reproducibilidad</b>	0.00168	0.000	0.007757	0.001155
<b>Reproducibilidad interarea</b>	2.82 x 10 <sup>-6</sup>	0.000	6.02 x 10 <sup>-5</sup>	1.33 x 10 <sup>-6</sup>

**Tabla N°54: Lecturas de Validación de estándar 3.5 mg de  $\text{SO}_4^{=}$**

**NOTA:** Para el cálculo de la incertidumbre solamente se trabajan con los datos de concentración de cada uno de los estándares definidos.



**Figura N° 7: Curva de Calibracion de Sulfatos**

### 7.8.11 CALCULO DE INCERTIDUMBRE:

	<b>P 1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>
<b>U xi</b>	0.00057	0.02390	0.00368
<b>U exp.</b>	0.00114	0.04780	0.00736
<b>U exp. (%)</b>	0.5	0.5	0.5
<b>U aleatoria</b>	2.89	2.89	2.89
<b>U<sub>B1</sub> ex. Equipo</b>	2.89	2.89	2.89
<b>U<sub>B2</sub> Res. Equipo</b>	0.029	0.029	0.029

**Tabla Nº 55: Resultados de Incertidumbre  
en Determinación de Sulfatos**

### 7.8.13 PRECISIÓN

Como bien es conocido el parámetro de precisión se define como el grado de concordancia entre los resultados de un ensayo individual aplicado en repetidas a veces a una muestra homogénea.

La precisión de Sulfatos es expresada por medio de la desviación estándar o reproducibilidad y de la varianza o reproducibilidad interarea de la muestra, es así como se tomaron 3 patrones de distintas concentraciones en mg de  $\text{SO}_4^-$  Estos arrojaron resultados en ordenes demasiado bajos, lo que nos indica que hay una buena precisión del método validado.

## **7.9 VALIDACION EN LA DETERMINACIÓN DE FÓSFORO TOTAL**

Basado en NTC 17025 (C-GGC-LAB-TEC-15-9111-14-00-00)

### **7.9.1 OBJETIVO**

Determinar de manera experimental los valores de fósforo total en una determinada muestra de agua por el método espectrofotométrico.

### **7.9.2 ALCANCE**

Aplica aguas potables, superficiales, mineras y salinas; aguas residuales domésticas e industriales y aguas lluvias.

Elementos y equipos:

### **7.9.3 PRINCIPIO**

El fósforo puede existir en las aguas en solución o suspensión, en estado mineral y orgánico, y bajo forma de diferentes compuestos

En una solución diluida de ortofosfatos, el molibdato de amonio reacciona en condiciones ácidas para formar el ácido molibdofosfórico. En presencia de vanadio se forma el ácido vanadomolibdofosfórico que es de color amarillo. La

intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fosfatos en la muestra. Es aplicable a aguas residuales.

#### 7.9.4 ELEMENTOS Y EQUIPOS

- Espectrofotómetro UV-Vis 1601 PC
- Balones aforados de 100ml
- Erlenmeyers de 250 ml
- Probeta de 100 ml.

#### 7.9.5 INFORMACIÓN DE EQUIPOS: Material de vidrio, insumos

Equipo: Espectrofotómetro U V-VIS SHIMADZU CAT N°: 206-67502-92

# Serie: A10773780372 SM

Tipo: 1601 PC

Potencia 160VA, 50/60 Hz

tipo de fusible: (100-120) 4<sup>a</sup>

(220-240) 2<sup>a</sup>

2 Celdas: 1.0 cm (Cuarzo)

### 7.9.6 REACTIVOS

- Acido nítrico concentrado 60-63%, acido perclórico concentrado 70-72%
- Reactivo de molibdovanadato: Se disuelven 40 g de molibdato de amonio tetrahidratado en 400 ml de agua destilada, se calienta y se enfría. Se disuelven 2 g de metavanadato de amonio en 250 ml de agua caliente, se enfría y adiciona 450 ml de ácido perclórico del 70-72%. Lentamente se adiciona la solución de molibdato a la solución de vanadato con agitación y se disuelve a 2 L.
- solución estándar de fósforo: Se seca por 2 horas a 105°C el fosfato diácido de potasio puro y se toman los siguientes pesos de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , se diluye cada uno a 100 ml con agua destilada.

<b>g <math>\text{KH}_2\text{PO}_4</math>,</b>	<b>g <math>\text{P}_2\text{O}_5</math></b>	<b>mg <math>\text{P}_2\text{O}_5</math></b>	<b>mg <math>\text{P}_2\text{O}_5</math> /ml</b>
0.0767	0.040	40	0.40
0.0959	0.050	50	0.50
0.1151	0.060	60	0.60
0.1342	0.070	70	0.70
0.1534	0.080	80	0.80
0.1726	0.090	90	0.90
0.1918	0.10	100	1.0

**Tabla Nº 56: Relación de pesos y concentraciones para determinación de fósforo**

Se preparan soluciones frescas de 0.40 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /ml y 0.70 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /ml semanalmente.

- solución de nitrato de magnesio
- Acido sulfúrico concentrado 96-98%
- Acido clorhídrico concentrado 35-37%
- Nitrato de sodio o potasio.

### **7.9.7 PROCEDIMIENTO**

7.9.7.1 Curva de calibración: Se toma con una pipeta 5 ml de cada uno de los siete estándares en balones de 100 ml, Se adiciona a cada uno 45 ml de agua destilada y se espera por 5 min, se adiciona a cada uno de los balones 20 ml del reactivo de molibdovanadato de amonio, desde una pipeta o bureta, se diluye a 100 ml con agua destilada se mezcla y se deja en reposo por 10min, se ajusta la longitud de onda a 400 nm en el espectrofotómetro y se lee cada estándar, ajustando el cero de absorbancia con el estándar de 2.0 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y con estos datos se construye la curva de calibración.

### **7.9.8 INFORMACIÓN DEL ENSAYO**

Soluciones Estándar de Fósforo: No se registra su preparación

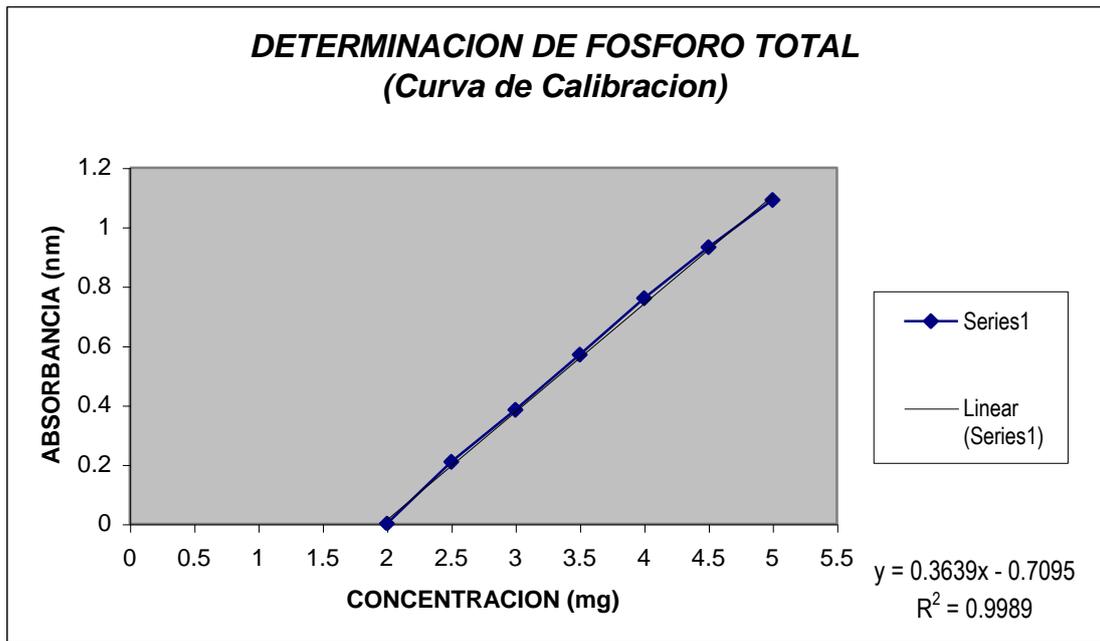
m, pesaje los siguientes gramos de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y diluir a 100 mL con agua destilada:

### 7.9.9 VALIDACIÓN DEL ENSAYO

7.9.9.1 Preparación de estándares para curva de calibración:

<b>ml de Sins patrón</b>	<b>mg de <math>\text{P}_2\text{O}_5</math></b>
5.0	2.0
5.0	2.5
5.0	3.0
5.0	3.5
5.0	4.0
5.0	4.5
5.0	5.0

**Tabla N° 57: Miligramos de  $\text{P}_2\text{O}_5$  necesarios para curva de Determinación**



**Gráfica Nº 8: Determinación de Fósforo Total- Curva de Calibración**

7.9.9.2 Lecturas de 3 estándares definidos para validación

❖ 2.3 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Estándar	Concentración	Abs	Concentración	Abs
2.3 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.3913	0.889		
	4.3799	0.885		
	4.3678	0.880		
			4.3715	0.882
			4.3702	0.881
			4.3735	0.882
<b>Resultados</b>	4.3799	0.885	4.3715	0.882
<b>Reproducibilidad</b>	0.01175	4.25 x 10 <sup>-3</sup>	1.69 x 10 <sup>-3</sup>	7.07 x 10 <sup>-4</sup>
<b>Reproducibilidad interarea</b>	1.38 x 10 <sup>-4</sup>	2.05 x 10 <sup>-5</sup>	2.8 x 10 <sup>-6</sup>	5.0 x 10 <sup>-7</sup>

**Tabla N° 58: Resultados de Determinación en estándar (2.3 mg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

❖ 3.5 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

<b>Estándar</b>	<b>Concentración</b>	<b>Abs</b>	<b>Concentración</b>	<b>Abs</b>
3.5 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.5542	1.312		
	5.5421	1.308		
	5.5421	1.308		
			5.5391	1.307
			5.5361	1.306
			5.5361	1.306
<b>Resultados</b>	5.5421	1.308	5.5361	1.306
<b>Reproducibilidad</b>	8.55 x 10 <sup>-3</sup>	2.83 x 10 <sup>3</sup>	2.12 x 10 <sup>-3</sup>	7.07 x 10 <sup>-4</sup>
<b>Reproducibilidad interarea</b>	7.3 x 10 <sup>-5</sup>	8.0 x 10 <sup>-6</sup>	4.5 x 10 <sup>-6</sup>	5.0 x 10 <sup>-7</sup>

**Tabla N° 59: Resultados de Determinación de estándar (3.5 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

❖ 4.7 mg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:

Estándar	Concentración	Abs	Concentración	Abs
4.7 mg de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.6088	1.696		
	6.6088	1.696		
	6.6235	1.702		
			6.6235	1.702
			6.6235	1.702
			6.6235	1.702
<b>Resultados</b>	6.6088	1.696	6.6235	1.702
<b>Reproducibilidad</b>	0.01039	4.24 x 10 <sup>-3</sup>	0.00	0.00
<b>Reproducibilidad interarea</b>	1.08 x 10 <sup>-4</sup>	1.8 x 10 <sup>-5</sup>	0.00	0.00

**Tabla N° 60: Resultados de Determinación de estándar (4.7 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

**NOTA:** Para el cálculo de la incertidumbre solamente se trabajan con los datos de concentración de cada uno de los estándares definidos.

#### 7.9.10 CALCULO DE INCERTIDUMBRE

P 1

P 2

P 3

<b>U xi</b>	0.00594	0.00424	0.01039
<b>U exp.</b>	0.01188	0.00848	0.02079
<b>U exp. (%)</b>	0.5	0.5	0.5
<b>U aleatoria</b>	2.89	2.89	2.89
<b>U<sub>B1</sub> ex. Equipo</b>	2.89	2.89	2.89
<b>U<sub>B2</sub> Res. Equipo</b>	0.029	0.029	0.029

**Tabla N° 61: Resultados de Incertidumbre  
en determinación de Fósforo Total**

### 7.9.11 PRECISION

Como bien es conocido el parámetro de precisión se define como el grado de concordancia entre los resultados de un ensayo individual aplicado en repetidas a veces a una muestra homogénea.

La precisión del fósforo Total es expresada por medio de la desviación estándar o reproducibilidad y de la varianza o reproducibilidad interarea de la muestra, es así como se tomaron 3 patrones de distintas concentraciones en mg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Estos arrojaron resultados en órdenes demasiado bajos y casi nulos, lo que nos indica que hay una buena precisión del método validado.

### 7.10 VALIDACION EN LA DETERMINACIÓN

## **DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA**

Basado en NTC 17025 (C-GGC-LAB-TEC-16-9111-16-00-00)

### **7.10.1 OBJETIVO**

Determinar de manera experimental los metales presentes en muestras de agua residual, aguas mineras y aguas para el consumo humano, así como a rocas por el método de absorción atómica.

### **7.10.2 ALCANCE**

Aplica diferentes clases de aguas y suelos

### **7.10.3 PRINCIPIO**

En la espectroscopia de absorción atómica de llama una muestra se aspira hasta una llama y se atomiza. Un rayo de luz se dirige a través de la llama a un monocromador y un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama. Para algunos metales la absorción atómica presenta mayor sensibilidad en la emisión de la llama. Debido a que cada metal tiene su propia longitud de onda de absorción característica; para cada elemento se emplea como fuente una lámpara compuesta por dicho elemento; esto permite que el método sea relativamente libre de interferencias espectrales o de radiación. La cantidad de energía a la longitud de onda característica absorbida en la llama es proporcional a la concentración del elemento en la muestra en un rango de concentración limitado.

### **7.10.4 MÉTODOS DE ENSAYO**

#### **7.10.4.1 MÉTODO DE DETERMINACIÓN DIRECTA CON LLAMA DE AIRE ACETILENO:**

Este método se aplica en la determinación de Sb, Bi, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Au, Ir, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, Pd, K, Rh, Ru, Ag, Na, Sr, Ta, Sn y Zn.

#### **7.10.4.2 MÉTODO DE DETERMINACIÓN DIRECTA CON LLAMA DE OXIDO NITROSO ACETILENO:**

Este método se aplica en la determinación de Al, Ba, Be, Ca, Mo, Os, Re, Si, Th, Ti y V.

#### **7.10.5 MATERIALES Y EQUIPOS**

- ✓ espectrofotómetro de Absorción atómica A6650
- ✓ Quemador de gas premezclado aire acetileno
- ✓ Lámparas de longitud de onda para elementos determinados
- ✓ Balones aforados de 100 y de 1000 mL.
- ✓ Vasos de precipitado
- ✓ Pipetas volumétricas y graduadas.

#### **7.10.6 INFORMACIÓN DE EQUIPOS:** Material de vidrio, insumos

Equipo: Espectrofotómetro de Absorción Atómica SHIMADZU

CAT N°: 206-512000-92

# Serie: A30483800207 S3

Tipo: AA- 6650

Potencia 120V ~ 50/60 Hz, 600VA

Tipo de gas: acetileno-Aire

Oxido nitroso-acetileno

<b>Rango de medida en longitud de onda</b>	<b>Amplitud de banda</b>	<b>Numero de casquillos para lámparas</b>	<b>Rango de temperatura</b>
190 ~ 900 nm	0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 nm (6-pasos automáticos de cambio)	8 casquillos para cada lámpara	10 ~ 35 °C
<b>Rango de Humedad</b>	Rango de temperatura de calentamiento	<b>Exactitud</b>	<b>Quemador</b>
45 % ~ 80 %	~ 3000 °C	+/- 0.99	Titanio

**Tabla N° 62: Información Técnica de  
Espectrofotómetro de Absorción Atómica**

### **7.10.7 REACTIVOS**

El laboratorio utiliza:

Solución Patron de Silicio: 1000 mg/L, MERCK    Lote N°: OC 105234

Solución Patron de Aluminio: 1000 mg/L, MERCK Lote N°: OC 121270

Solución patron de Calcio: 1000 mg/L, MERCK Lote N°: OC 133118

Se utiliza agua destilada producida en el laboratorio

### **7.10.8 VALIDACIÓN DEL ENSAYO**

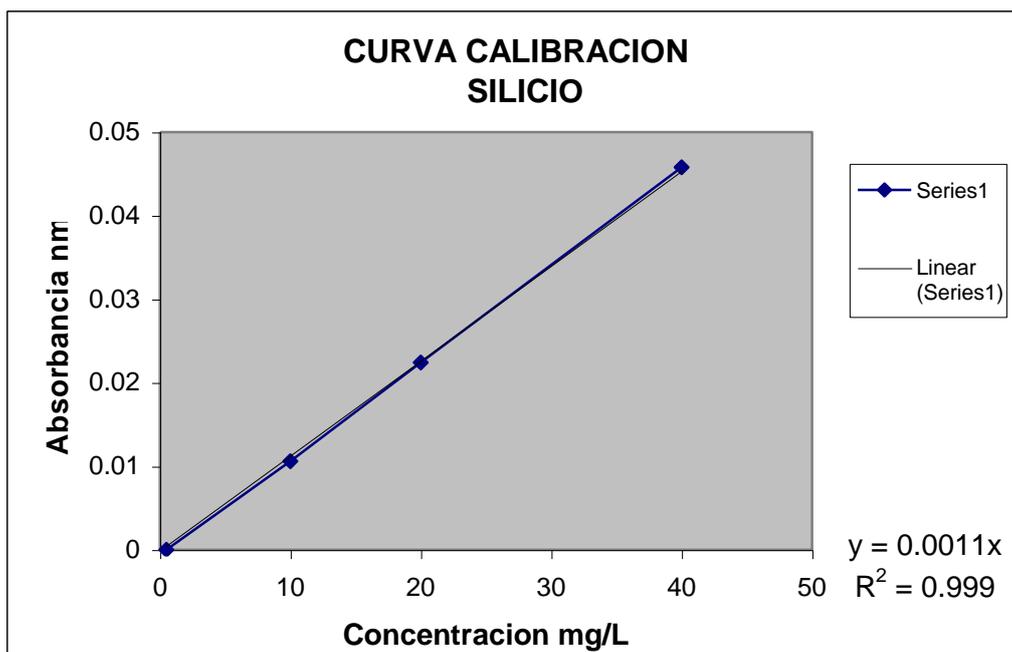
Para realizar la validación de este método se traba con ambos gases:

#### **7.10.8.1 Con Oxido Nitroso – Acetileno**

- Determinación de Silicio:

<b>Concentración mg/L</b>
10.0
20.0
40.0

**Tabla N° 63: Concentración de estándares para curva de calibración**



Grafica N° 9: Curva de Calibración de Silicio

#### 7.10.8.1.1 Estándares definidos para validación

- 10.0 mg/L de Si

Estándar	Concentración	Concentración
10 mg/L Si	0.9875	
	0.9868	
	0.9881	
		0.9782
		0.9791
		0.9784
<b>Resultados</b>	0.98746	0.97856
<b>Reproducibilidad</b>	$6.507 \times 10^{-4}$	$4.726 \times 10^{-4}$
<b>Reproducibilidad interarea</b>	$4.234 \times 10^{-7}$	$2.233 \times 10^{-7}$

Tabla N° 64: Resultados validados en estándar (10.0 mg/L Si)

- 20.0 mg/L Si

<b>Estándar</b>	<b>Concentración</b>	<b>Concentración</b>
20 mg/L Si	19.5790	
	19.5674	
	19.5545	
		19.5080
		19.4921
		19.5146
<b>Resultados</b>	19.5669	19.5049
<b>Reproducibilidad</b>	0.01225	0.011566
<b>Reproducibilidad interarea</b>	$1.5020 \times 10^{-4}$	$1.337 \times 10^{-4}$

**Tabla N° 65: Resultados validados en estándar (20.0 mg/L Si)**

- 40.0 mg/L de Si:

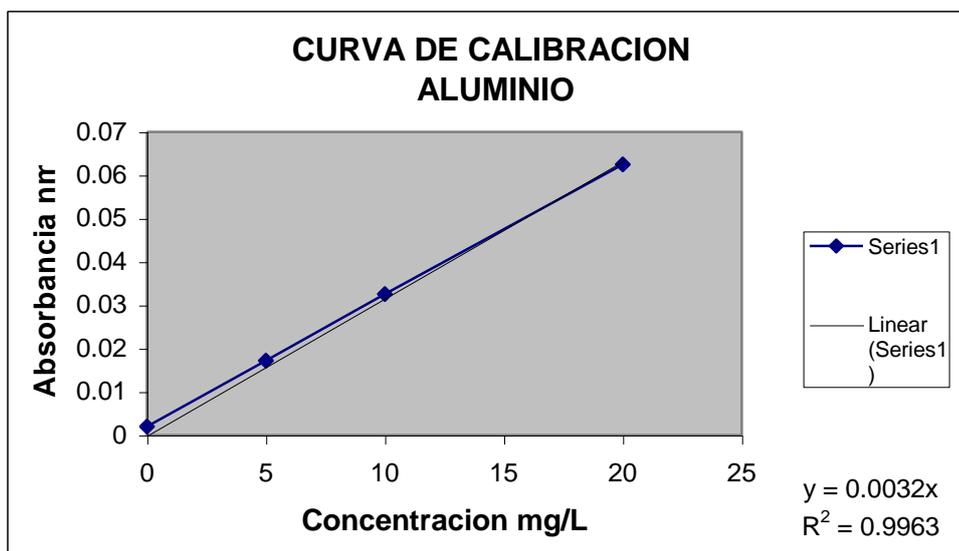
<b>Estándar</b>	<b>Concentración</b>	<b>Concentración</b>
40 mg/L Si	41.0125	
	41.0216	
	41.0134	
		41.1548
		41.1478
		41.1895
<b>Resultados</b>	41.01583	41.16403
<b>Reproducibilidad</b>	$5.014 \times 10^{-3}$	0.022331
<b>Reproducibilidad interarea</b>	$2.514 \times 10^{-5}$	$4.986 \times 10^{-4}$

**Tabla N° 66: Resultados validados en estándar (40.0 mg/L Si)**

- Determinación de Aluminio

Concentración mg/L
5.0
10.0
20.0

Tabla N° 67: Concentración de estándares para curva de calibración



Grafica N° 10: Curva de Calibración de Aluminio

### 7.10.8.1.2 Lecturas de 3 estándares definidos para validación

- 5.0 mg/L de Al

Estándar	Concentración	Concentración
5 mg/L Al	4.9957	
	4.9921	
	4.9978	
		4.9975
		4.9977
		4.9969
<b>Resultados</b>	4.9952	4.99736
<b>Reproducibilidad</b>	$4.0768 \times 10^{-3}$	$4.163 \times 10^{-4}$
<b>Reproducibilidad interarea</b>	$1.662 \times 10^{-5}$	$1.733 \times 10^{-7}$

**Tabla N° 68: Resultados validados en estándar (5.0 mg/L Al)**

- 10.0 mg/L Al

Estándar	Concentración	Concentración
10 mg/L Al	9.9948	
	9.9954	
	9.9962	
		9.9915
		9.9924
		9.9916
<b>Resultados</b>	9.99546	9.99183
<b>Reproducibilidad</b>	$7.024 \times 10^{-4}$	$4.933 \times 10^{-4}$
<b>Reproducibilidad interarea</b>	$4.933 \times 10^{-7}$	$2.433 \times 10^{-7}$

**Tabla N° 69: Resultados validados en estándar (10.0 mg/L Al)**

- 20.0 mg/L de Al:

Estándar	Concentración	Concentración
20 mg/L Al	20.0221	
	20.0214	
	20.0231	
		20.0102
		20.0145
		20.0116
<b>Resultados</b>	20.0222	20.0121
<b>Reproducibilidad</b>	$8.544 \times 10^{-4}$	$2.1932 \times 10^{-3}$
<b>Reproducibilidad interarea</b>	$7.30 \times 10^{-7}$	$4.81 \times 10^{-6}$

**Tabla N° 70: Resultados validados en estándar (20.0 mg/L Al)**

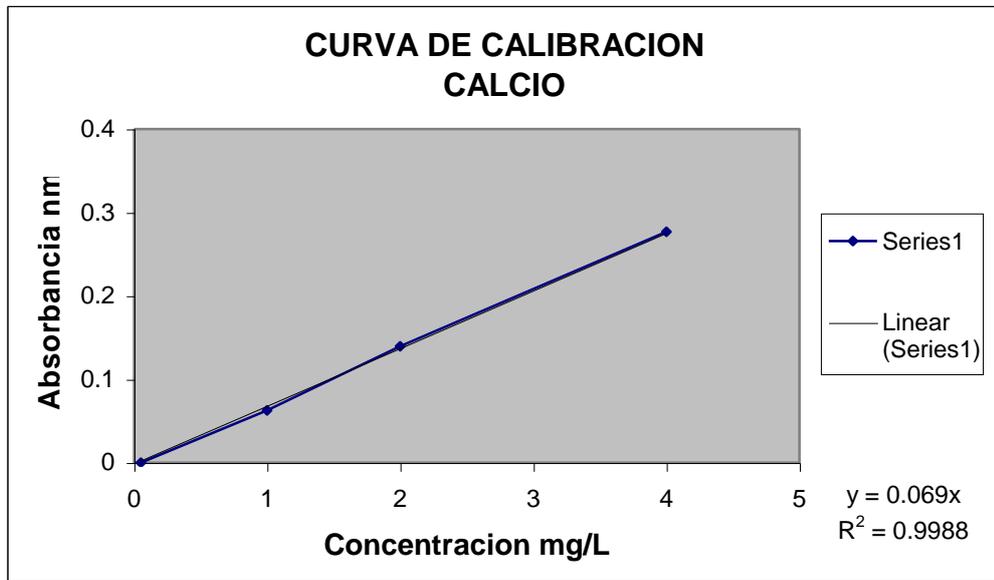
**Nota:** la incertidumbre se trabajara al final con los datos del otro gas

#### 7.10.8.2 Con Acetileno – Aire:

- Determinación de Calcio

Concentración mg/L
1.0
2.0
4.0

**Tabla N° 71: Concentración de estándares para curva de calibración**



**Grafica N° 11: Curva de Calibración de Calcio**

#### 7.10.8.2.1 Lecturas de 3 estándares definidos para validación

- 1.0 mg/L de Ca

Estándar	Concentración	Concentración
1 mg/L Ca	1.0006	
	1.0015	
	1.0047	
		1.0012
		1.0001
		1.0001
<b>Resultados</b>	1.00226	1.00046
<b>Reproducibilidad</b>	$2.155 \times 10^{-3}$	$6.351 \times 10^{-4}$
<b>Reproducibilidad interarea</b>	$4.643 \times 10^{-6}$	$4.033 \times 10^{-7}$

**Tabla N° 72: Resultados validados en estándar (1.0 mg/L Ca)**

- 2.0 mg/L Ca

<b>Estándar</b>	<b>Concentración</b>	<b>Concentración</b>
2 mg/L Ca	1.9951	
	1.9956	
	1.9984	
		1.9987
		1.9984
		1.9986
<b>Resultados</b>	1.99636	1.99856
<b>Reproducibilidad</b>	$1.778 \times 10^{-3}$	$1.527 \times 10^{-4}$
<b>Reproducibilidad interarea</b>	$3.163 \times 10^{-6}$	$2.333 \times 10^{-8}$

**Tabla N° 73: Resultados validados en estándar (2.0 mg/L Ca)**

- 4.0 mg/L de Ca:

<b>Estándar</b>	<b>Concentración</b>	<b>Concentración</b>
4 mg/L Ca	3.9975	
	3.9978	
	3.9987	
		3.9964
		3.9984
		3.9988
<b>Resultados</b>	3.998	3.99786
<b>Reproducibilidad</b>	$6.245 \times 10^{-4}$	$1.286 \times 10^{-3}$
<b>Reproducibilidad interarea</b>	$3.9 \times 10^{-7}$	$1.653 \times 10^{-6}$

**Tabla N° 74: Resultados validados en estándar (4.0 mg/L Ca)**

### 7.10.9 CALCULO DE INCERTIDUMBRE:

7.10.9.1 Para Silicio:

<b>U xi</b>	<b>P 1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>
	0.00629	0.04384	0.10479
<b>U exp.</b>	0.01259	0.08768	0.20958
<b>U exp. (%)</b>	0.5	0.5	0.5
<b>U aleatoria</b>	0.57157	0.57157	0.57157
<b>U<sub>B1</sub> ex. Equipo</b>	0.57157	0.57157	0.57157
<b>U<sub>B2</sub> Res. Equipo</b>	0.0058	0.0058	0.0058

**Tabla N° 75: Resultados de Incertidumbre en  
Determinación de Silicio**

7.10.9.2 Para Aluminio:

<b>U xi</b>	<b>P 1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>
	0.00152	0.00257	0.00714
<b>U exp.</b>	0.00304	0.00513	0.01428
<b>U exp. (%)</b>	0.5	0.5	0.5
<b>U aleatoria</b>	0.57157	0.57157	0.57157
<b>U<sub>B1</sub> ex. Equipo</b>	0.57157	0.57157	0.57157
<b>U<sub>B2</sub> Res. Equipo</b>	0.0058	0.0058	0.0058

**Tabla N° 76: Resultados de Incertidumbre en  
Determinación de Aluminio**

7.10.9.3 Para Calcio:

<b>U xi</b>	<b>P 1</b> 0.00127	<b>P2</b> 0.00155	<b>P3</b> 0.00014
<b>U exp.</b>	0.00254	0.00311	0.00028
<b>U exp. (%)</b>	0.5	0.5	0.5
<b>U aleatoria</b>	0.57157	0.57157	0.57157
<b>U<sub>B1</sub> ex. Equipo</b>	0.57157	0.57157	0.57157
<b>U<sub>B2</sub> Res. Equipo</b>	0.0058	0.0058	0.0058

**Tabla N° 77: Resultados de Incertidumbre en  
Determinación de Calcio**

#### **7.10.10 PRECISION**

La precisión de este método es expresado por medio de la desviación estándar o reproducibilidad y de la varianza o reproducibilidad interarea de la muestra, es así como se tomaron solamente 3 patrones correspondientes a (Aluminio, Calcio y Silicio) ya que son los estándares mas utilizados en el laboratorio, en 3 concentraciones expresadas en mg del elemento. Estos arrojaron resultados en órdenes demasiado bajos y casi nulos, lo que nos indica que hay una muy buena precisión del método validado.

## CONCLUSIONES

- ✚ Al tener en cuenta los requisitos específicos para los laboratorios de ensayo y calibración según la Norma ISO/17025 y la necesidad del laboratorio Minero-Ambiental del Centro Nacional Minero SENA Regional Boyacá, de acreditarse como un ente prestador de servicios ante la Superintendencia de Industria y Comercio, se llevaron a cabo las validaciones requeridas de cada uno de los métodos de ensayo analíticos e instrumentales de manera exitosa, confirmando así que este cuenta con toda la infraestructura requerida para un laboratorio de las características mencionadas por el sistema de calidad.
- ✚ Para llevar a cabo la validación de cada una de las técnicas desarrolladas a lo largo de este trabajo se requirió de una serie de equipos con que el Laboratorio Minero Ambiental cuenta, los cuales mostraron un funcionamiento satisfactorio en cada parámetro realizado durante el periodo de trabajo.
- ✚ Al diseñar e implementar el sistema de calidad para el laboratorio Minero Ambiental durante el periodo de la practica empresarial, se llego a concluir que este debe seguir siendo de vital importancia para su

desarrollo como ente prestador de servicios de ensayo y calibración en periodo de certificación.

- ✚ El seguimiento de toda la metodología y los protocolos implementados en el proceso de validación, evidencio que estos están acorde con los diseños teóricos que conllevan a la ejecución de buenas prácticas de laboratorio.
  
- ✚ Analizando cada uno de los resultados obtenidos en las determinaciones mencionadas, se pudieron observar parámetros de precisión, exactitud y sensibilidad relativamente buenos, cabe resaltar que solamente una de las determinaciones mostró altos rangos en las variables estadísticas posiblemente debido a errores sistemáticos producidos por el equipo.
  
- ✚ Por ultimo, finalizada la práctica empresarial se confirmo de manera personal que el Centro Nacional Minero SENA, es una institución idónea con un personal de excelente calidad humana y profesional que esta dispuesto a la prestación de servicios educativos y tecnológicos de la comunidad en general.

## RECOMENDACIONES

- ✚ Sería importante tener en cuenta por parte de las autoridades del C.N.M que el laboratorio Minero – Ambiental al entrar en proceso de acreditación debería ser dotado de algunos equipos de mejor calidad, por ejemplo (conductímetro, planchas calefactores, entre otros) así como de mas materiales para el análisis volumétrico.
- ✚ Para dar un manejo adecuado al laboratorio tal como se dicta en los sistemas de calidad y en los protocolos que se iniciaron, es necesario que este recinto sea de uso exclusivo únicamente del personal correspondiente así como sus equipos y materiales, los cuales deben estar en perfectas condiciones para el análisis de muestras solicitadas y para dar la confiabilidad de un laboratorio certificado.
- ✚ Tener en cuenta de aquí en adelante las Actualizaciones de las Normas Técnicas Colombianas correspondientes a los laboratorios de ensayo y calibración, y de los demás protocolos de análisis químicos para así poder contar constantemente con procedimientos a la orden del día que brinden la confiabilidad necesaria para la prestación de servicios.

## BIBLIOGRAFIA

- ✚ R. A. Day Jr. y A. L. Underwood: Química Analítica Cualitativa, Quinta edición. México: Prentice Hall Hispanoamericana S.A. 1989: Cáp. 2, Cáp. 3 y Cáp. 14.
  
- ✚ AYRES, G H. Análisis Químico Cuantitativo: México: Harla: 1987.
  
- ✚ RUBINSON Judith F. y RUBINSON Kenneth A. Química Analítica Contemporánea: Primera Edición: Pearson Educación. 1998.
  
- ✚ HARRIA Daniel. Análisis Químico Cuantitativo. Grupo Editorial Iberoamericano. 1992
  
- ✚ HARNLY J.M. Analytical Chemistry. 1986, 58,933<sup>a</sup>.
  
- ✚ R Bock: A Handbook of decomposition Methods in Analytical Chemistry. New York: Wiley, 1979.
  
- ✚ PETRUCCI Ralph y HARWOOD William S: Química General, principios y aplicaciones modernas. Séptima edición. España: Prentice may, 1999.

- ✚ PRAND M y ZIMMERMANN L: Validación y Control Interno de Calidad. Universidad Nacional de Entre Ríos. Paraná.
  
- ✚ DERRÉGIBUS M y FUENTES J. Facultades de Ingeniería y Química. Udela R Uruguay. Acerca de la incertidumbre de medición en los ensayos analíticos. [dregibus@fing.edu.uy](mailto:dregibus@fing.edu.uy), [jfuentes@bilbo.edu.uy](mailto:jfuentes@bilbo.edu.uy).
  
- ✚ GREENBERG Arnold E, CLESCERT Leonore S, EATON Andrew D. STÁNDAR METHODS FOR EXAMINATION OR WATER AND WASTERWATER, 20th Edición.
  
- ✚ ADKINS Homer y WILLIAMS Jack L. R. Contribution from the laboratory of organic chemistry of the University of Wisconsin. March 10, 1952.
  
- ✚ MILLAR J. C y MILLAR J.N . Estadística para química analítica, Segunda Edición: U.S.A: Addison-Wesley Iberoamericana 1993.
  
- ✚ PENNELA Robert . METROLOGIA, MANUAL DE IMPLEMENTACIÓN. 2002.
  
- ✚ NORMALIZACIÓN Y CONTROL DE CALIDAD ANSI/ISO/ASQC. México: Limusa. Noriega Editores, 2002.

- ✚ REQUERIMIENTOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE LABORATORIOS DE CALIBRACIÓN Y PRUEBA, ISO/IEC GUÍA 25, Cláusulas 1.1 y 1.2, 1.
  
- ✚ SKOOG Douglas A. y WEST, Donald M: Análisis Instrumental. Sexta Edición: 1998. Mc Graw Hill..
  
- ✚ SKOGG Douglas A, WEST Donald M, HOLLER James y CROUCH Stanley R: Química Análítica. Séptima edición. Mc Graw Hill 2000.
  
- ✚ CHANG Raymond, Química. Sexta Edición. México: Mc Graw Hill. 1999.
  
- ✚ ZULUAGA CORRALES Fabio, INSUASTY OBANDO Braulio YATES Brian, Análisis Orgánico Clásico y Espectral. Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Universidad del Valle. Mayo 2000.
  
- ✚ NORMA TECNICA COLOMBIANA NTC-ISO 17025. Requisitos Generales de Competencia de Laboratorios de Ensayo y Calibración.
  
- ✚ LUDWING Huber. Buenas Prácticas de Laboratorio y Buenas prácticas de fabricación actuales. Hewlett Packard.
  
- ✚ COMPENDIO DE NORMAS TECNICAS COLOMBIANAS. Determinaciones químicas para laboratorios de ensayo y calibración.

- ✚ MILLER, JC y MILLER, JN. Estadística y Quimiométrica para Química Analítica. 4ª Edición. México. Addison-Wesley Iberoamericana.1999.
  
- ✚ SHIMADZU. MANUAL DE INSTRUCCIONES PARA ESPECTROFOTÓMETRO DE UV-VIS 1601 PC y AA 6650
  
- ✚ [www.csh.es/download/pro.pdf](http://www.csh.es/download/pro.pdf).
  
- ✚ RUIZ Luís y PEREZ Maya: Metodología estadística para el análisis de datos cualitativos: Madrid España: Centro de Investigaciones Sociológicas en coedición con el banco de crédito local. 1990
  
- ✚ RUBINSON Judith F. y RUBINSON Kenneth A. análisis Instrumental: Tercera Edición: España: Prentice Hall: Pearson Educación S.A. 2000
  
- ✚ BERMEJO M. Francisco: Química Analítica, General e Instrumental. Volumen I: Madrid, España: Paraninfo S.A. 1990
  
- ✚ WATTTERS J.T: Treatise on Analytical Chemistry: Parte I Vol 2: New York: I. M Kolthoff y P. J Elvins Editores. 1997.

**ANEXOS**











## FORMACIÓN DESESCOLARIZADA

Técnico Profesional en Minas a Cielo Abierto, Técnico Profesional en Topografía de Minas y Obras Civiles.

## SERVICIOS TECNOLÓGICOS

Los Servicios Tecnológicos que ofrece el Centro Nacional Minero tienen un costo según la solicitud y se ofrecen en las diversas áreas: Minería, Mediciones Isocinéticas, Análisis de Minerales, Carbones, Levantamientos Topográficos, Aguas, Coque, Construcción de Hornos para Coquización.

## EMPRESARISMO Y EMPRESARISMO

Atención a Empresas, Comunidades, Asociaciones y Personas en general, en la Formulación de Proyectos Productivos, en las fases de: Sensibilización, Ideas de Negocios y Plan de Negocios.

## CENTRO DE FORMACIÓN VIRTUAL

Impulsa el uso de ambientes virtuales en la formación profesional, así como la capacitación del recurso humano en Nuevas Tecnologías de la Información y la Comunicación. Este Centro se dedica al desarrollo e implementación de la oferta educativa utilizando los beneficios de la desescolarización, el autoaprendizaje y el trabajo por proyectos, la consolidación de una nueva oferta educativa en el área de la Teleinformática y la ampliación de la cobertura de la formación que imparte el SENA, mediante el uso masivo de ambientes virtuales de aprendizaje.

### Cursos Disponibles

Introducción a la Tecnología Ambiental, Recuperación Ambiental en Minería, Básico en Salud Ocupacional, Aplicación de la Hoja Electrónica Excel en Levantamientos Topográficos Planimétricos, Informática Básica, Excel, **Empresarismo**, Tutoría Virtual en Ambiente Blackboard.

Puede visitar el servidor de formación virtual del SENA en la dirección [www.senavirtual.edu.co](http://www.senavirtual.edu.co)



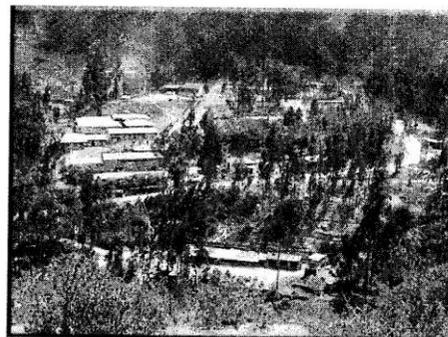
**Dario Montoya Mejía**  
Director General

**Samuel Antonio Gómez Crisanchó**  
Director Regional Boyacá

**Néstor Alfredo Barrera Mora**  
Subdirector Centro Nacional Minero

**Luis Alejandro Suárez Flórez**  
Coordinador Académico

*Km 7 Vereda Morcá (Sogamoso-Boyacá);  
Teléfonos (098) 7708091 - 7708006  
Fax (098) 7708086  
E - mail: [cnm@sena.edu.co](mailto:cnm@sena.edu.co)*



## HISTORIA – UBICACIÓN

El CNM fue creado mediante el decreto 126 del 23 de noviembre de 1970 emanado del Consejo Directivo Nacional del SENA. Inició labores el 23 de febrero de 1971 en respuesta a la necesidad de capacitación en el ramo minero, especialmente en Antioquia, Valle, Boyacá y Cundinamarca. En sus inicios tenía sus instalaciones en el sitio denominado Matayeguas, a 9 kms. de Sogamoso; actualmente cuenta con instalaciones propias e infraestructura adecuada en la Mina Didáctica ubicada en Morcá, a 7 kms. de Sogamoso.

## MISIÓN

El Servicio Nacional de Aprendizaje –SENA, está encargado de cumplir la función que corresponde al Estado de invertir en el desarrollo social y técnico de los trabajadores colombianos, ofreciendo y ejecutando la formación profesional integral, para la incorporación y el desarrollo de las personas en actividades productivas que contribuyan al progreso social, económico y tecnológico del país.

El **CENTRO NACIONAL MINERO del SENA Regional Boyacá** promueve el desarrollo técnico y social de las empresas dedicadas a la producción, procesamiento y comercialización de recursos naturales, mediante la Capacitación, Asistencia Técnica e Investigación Aplicada de nuevas y apropiadas tecnologías para lograr la competitividad del Sector Extractivo, dentro de un modelo económico global.

**SENA: CONOCIMIENTO PARA TODOS LOS COLOMBIANOS**

## ÁREAS FÍSICAS DEL CENTRO NACIONAL MINERO

Cuenta con una infraestructura física adecuada para el logro de sus objetivos:

- \* Mina Didáctica: única en Latinoamérica
- \* Estación Didáctica de Salvamento
- \* Centro de Información y Formación Virtual
- \* Gabinete de Topografía
- \* Complejo de Laboratorios para Investigación Aplicada y Servicios Tecnológicos: Arcillas, Carbones, Calizas, Química, Resistencia de Materiales, Aguas y Suelo
- \* Talleres: Gemología, Cristalografía
- \* Biblioteca
- \* Campos Deportivos
- \* Red Interna con acceso permanente a Internet
- \* Aula de Idiomas con el Software English Discoveries Network
- \* Laboratorio de Análisis de Minerales por Absorción Atómica y Luz Ultravioleta (en proceso de certificación).

### SERVICIOS AL ALUMNADO

- \* Atención Médica, Trabajo Social
- \* Promotoria de Aprendizices
- \* Orientación Ética y Psicológica
- \* Servicio de Cafetería y Transporte

### PERFIL DEL TRABAJADOR - ALUMNO DEL C.N.M.

Creativo, Innovador. Maneja Procesos. Resuelve problemas. Trabaja en Equipo. Polivalente. Autoformador. Maneja tecnologías transversales. Entiende otro idioma. Domina la informática. Capaz de aceptar el cambio como la norma permanente de su nueva realidad.

### ESPECIALIDADES DE FORMACIÓN

Todas con Registro ICFES

#### TÉCNICO PROFESIONAL EN:

- \* Minería Bajo Tierra
- \* Minería a Cielo Abierto
- \* Ambiental en Minería
- \* Topografía de Minas y Obras Civiles
- \* Salud Ocupacional
- \* Agua Potable y Saneamiento Básico
- \* Control Ambiental
- \* Química Industrial

### APRENDIZAJES

- \* Trabajador Calificado en Minería
- \* Operario Electromecánico de Minas
- \* Operador de Maquinaria Pesada en Minería
- \* Joyería
- \* Corte y Talla de Esmeraldas

### CURSOS ESPECIALES

Ventilación de Minas, Análisis de Carbones, Salvamento Minero, Control Ambiental en Minería, Informática para la Docencia, Sokkia, Manejo de Suelos y Calidad de Aire, Modelado y Moldeado en Cerámicas Rojas, Internet e Intranet, Ordenamiento Ambiental, Planeamiento Minero Ambiental, Sensibilidad Ambiental, Gestión Ambiental, Riesgos y Toxicología Ambiental e Impacto Ambiental, Beneficio de Minerales, Análisis de Minerales, Manejo de Sustancias Explosivas, Perforación, Sostenerimiento, Operación de Equipo Pesado, Transporte Bajo Tierra, Supervisión, Electricidad de Minas, Mecánica de Minas, Primeros Auxilios, Ventilación de Minas, Seguridad de Minas, Artesanías en Cerámica, Hidráulica, Manejo Integral de Residuos Sólidos, Muestreo Isocinético, Guías Ambientales Sector Extractivo, Diseño Paisajístico, Evaluaciones de Nivel de Ruido, Diseño de Redes de Calidad de Aire, Operación y Mantenimiento de Plantas de Tratamiento para Agua Potable, Análisis de Agua Potable y Agua Residual, Operación y Mantenimiento de Plantas de Tratamiento de Agua Residual, Cursos de Fontanería, Básico en Salud Ocupacional, Administración de Riesgos Profesionales, Señalización y Demarcación de Áreas de Trabajo, Estación Total de Topografía, AutoCAD.

### SALIDAS PARCIALES

En los Programas de: Topografía, Joyería, Lapidación de Piedras Preciosas y Trabajador Minero.

### MESA SECTORIAL DE MINERÍA

Ente de concertación por medio del cual el Centro Nacional Minero, busca elevar el nivel de calificación, desempeño y competencia de los trabajadores del sector minero, definiendo y estableciendo normas de competencia laboral.

### FORMACIÓN EN EMPRESA

Por su carácter nacional coordina y desarrolla las acciones de capacitación en las empresas que solicitan apoyo, junto con los Centros Intermedios y Básicos de la Red de Minería.

### FORMACIÓN BASADA EN COMPETENCIAS LABORALES

#### A Nivel Operario

Operación de Equipo Pesado en Minería, Voladura de Rocas, Preparación Física de Minerales, Operación de Plantas de Productos en Arcilla, Explotación Bajo Tierra.

#### A Nivel Supervisión

Supervisión de Explotaciones Mineras a Cielo Abierto y Bajo Tierra.

## **DOCUMENTOS TECNICOS MANUAL DEL LABORATORIO MINERO AMBIENTAL**

Todos los procedimientos aquí descritos son basados en el sistema de calidad ISO NTC 17025.

### **FUNCIONAMIENTO DE EQUIPOS ( C-GGC-LAB-TEC-15-9111-01-00-00)**

**Objetivo:** Tener el conocimiento sobre la puesta en marcha y funcionamiento de cada uno de los equipos del laboratorio minero ambiental del Centro Nacional Minero del SENA.

**Alcance:** Aplica a los equipos del laboratorio Minero ambiental del CNM del Sena como: Balanza Shimadzu AW 220, Conductímetro CG 855, pH-metro, Molino Retsch PM 400, Espectrofotómetro UV-Vis 1601 PC, Espectrofotómetro de AA 6650.

**Balanza:** Esta mide los pesos por compensación electrónica de la gravitación terrestre. Sin embargo la aceleración de la gravedad varía muy poco en diferentes lugares, una calibración es requerida cuando la balanza es instalada. La temperatura también afecta la exactitud, sin embargo la calibración será llevada a cabo con el significativo cambio que ocurre.

Aunque el coeficiente de sensibilidad de temperatura de la balanza es ajustado al menos  $\pm 2$  ppm. El error de medida puede ser causado fácilmente con un cambio significativo de temperatura.

**Placa calefactora Vitrocera Schott SLK6:** Aquí se hace el calentamiento de soluciones acuosas sin partes inflamables en recipientes de vidrio, esta vitrocera posee especiales características térmicas: no posee ninguna dilatación térmica y posee una resistencia a los choques térmicos desde  $-200^{\circ}\text{C}$  hasta  $700^{\circ}\text{C}$ .

**Conductímetro CG 855:** Se puede medir la conductividad entre  $0.1 \mu\text{s}/\text{cm}$  hasta  $19.99 \text{ ms}/\text{cm}$  y la temperatura entre  $-199.9^{\circ}\text{C}$  hasta  $199.9^{\circ}\text{C}$ .

**Espectrofotómetro UV-Vis 1601 PC SHIMADZU:** Posee un software personal operado bajo Microsoft Windows 3.1, además posee un compartimiento de muestras que opera con dos celdas sea de vidrio o cuarzo de 1 cm

**Espectrofotómetro de Absorción Atómica 6650 Shimadzu:** Puede operar bajo presión de tres gases diferentes o combinaciones: Aire  $0.35 \text{ Mpa}$  libre de aceite humedad y polvo, Oxido Nitroso a  $0.35 \text{ Mpa}$  mayor o igual al 98% de pureza y Acetileno a  $0.09 \text{ Mpa}$  mayor o igual al 98% de pureza. Tiene una torre de lámparas de cátodo Hueco en donde pueden ser instaladas 8 lámparas diferentes, para análisis de rutina, en los cuales los elementos a analizar son conocidos y es conveniente si todas las lámparas van a ser usadas en la medición, además posee una lámpara de deuterio de tipo de cátodo caliente que es usada en el rango de longitud de onda de 190-430 nm.

pH-metro SCHOTT: Posee un electrodo de vidrio el cual se mantiene en una solución de KCl 3.5 M cuando el Ph metro no esta en uso, se calibra con las soluciones patrón de pH 4.0 y 7.0 correspondientemente.

## PROCEDIMIENTO TOMA Y CONSERVACION DE MUESTRAS (C-GGC-LAB-TEC-15-9111-03-00-00)

Aplica a aguas potables, superficiales, mineras y salinas; aguas residuales, domesticas e industriales y aguas lluvias.

Generalidades: La obtención de una muestra que cumpla los requisitos del programa de toma y manipulación implica que aquella no debe deteriorarse o contaminarse antes de llegar al laboratorio.

Antes de llenar el envase con la muestra este debe ser lavado 2 o 3 veces con el agua que se va a recoger a menos que tenga un conservante o decolorante. Generalmente se debe dejar un espacio de 1% de la capacidad para permitir la expansión térmica.

### Tipos de Muestras

Simple: Son muestras recogidas en un lugar y en un momento determinado, solo pueden representar la composición de la fuente en ese momento o lugar. Cuando se sabe que una fuente es bastante constante en su composición durante un periodo considerable o a lo largo de distancias sustanciales en todas direcciones, puede decirse que una muestra de dicha fuente representara un periodo de tiempo mas o menos largo o un volumen mayor o ambas cosa, pero cuando se sabe que una fuente varia su composición con el tiempo las muestras simples recogidas solo representan el momento y lugar.

Compuestas: Se refiere a una mezcla de muestras simples recogidas en el mismo punto en distintos momentos y estas son útiles para determinar las concentraciones promedio.

No deben utilizarse muestras compuestas para determinar componentes o características sujetas a cambios importantes durante la conservación, como en el caso del análisis de gases disueltos, cloro residual, sulfuro soluble, temperatura y el pH, en este caso se utilizan muestras simples y los análisis se realizan lo mas rápido posible después de la toma de la muestra.

Integradas: En algunos casos la información necesaria puede obtenerse mejor analizando mezclas de muestras simples recogidas en distintos puntos al mismo tiempo. Es necesario en los ríos o corrientes cuya composición varía según su anchura y profundidad. Así se pueden hacer muestras integradas tomando muestras simples a diferente profundidad a diferentes distancias de la orilla.

## ETIQUETADO

Se deben utilizar etiquetas para evitar falsas identificaciones de la muestra, las cuales deben contener la siguiente información: Departamento, Municipio, Fuente, sitio de toma, día y hora, nombre de la persona que realizó la toma, número de muestra.

## VOLUMENES

Para análisis fisicoquímicos se necesitan muestras con un volumen de 2 litros como mínimo.

## CONSERVACION

Algunos análisis pueden verse afectados con mayor facilidad que otros por los efectos de conservación de la muestra. Algunos cationes se pierden por absorción en las paredes de los envases de vidrio o por intercambio iónico con ellas. Entre estos cationes se encuentran Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ag, Zn; en estos casos es mejor utilizar un envase diferente y limpio y acidificar a pH inferior de 2 para reducir al máximo la absorción y precipitación. La temperatura varía rápidamente y el pH puede cambiar de forma significativa en cuestión de minutos: los gases disueltos pueden perderse (Oxígeno, Dióxido de carbono), Hay que determinar la temperatura el pH y los gases disueltos en el momento de hacer la toma.

Los cambios biológicos que se producen en una muestra pueden modificar el estado de oxidación de alguno de sus componentes, los métodos de preservación se limitan usualmente al control de pH, adición de químicos, refrigeración y congelación.

## PROCEDIMIENTOS

El envase para la toma de la muestra debe estar completamente limpio, libre de sustancias extrañas, hay que lavarlo dos veces con el agua que se va a tomar, y se debe añadir el conservante según se requiera. En muestras que se han de transportar lo mejor es dar un espacio de 1 % de la capacidad del envase para permitir la expansión térmica, de lo contrario debe llenarse completamente.

Las muestras de agua se toman aproximadamente entre 10 y 15 cm por debajo de la superficie del agua y en contracorriente. Para la refrigeración se coloca la muestra en una caja o nevera de icopor con hielo molido o en cubos manteniendo la muestra a la menor temperatura posible, sin llegar al congelamiento. No debe utilizarse hielo seco pues este congelaría la muestra, lo que podría romper el envase de vidrio, el hielo seco puede además afectar el pH de la muestra. Las muestras deben mantenerse con hielo o con un sistema de refrigeración a temperatura de 4°C. Las muestras se analizarán lo antes posible una vez recibidas en el laboratorio.

## TOMA DE MUESTRAS

En ríos: Colocar el recipiente inicialmente con la boca hacia abajo, se sumerge el recipiente unos 15 cm por debajo de la superficie del agua, se voltea para que

quede con la boca hacia arriba y en dirección contraria a la corriente formando un Angulo de 45° con la horizontal, la botella deberá moverse lentamente en dirección contraria a la corriente mientras se llena, por ultimo se retira el recipiente se tapa, etiqueta y envía al laboratorio.

En Manantiales: La botella se colocara apuntando hacia el manantial, tan cerca del afloramiento como sea posible, se debe tener cuidado de no tocar el suelo o el fondo con la boca del recipiente, se procedo a llenar el recipiente y se tapa inmediatamente, se etiqueta y envía al laboratorio.

En Pozos con bomba: Dejar funcionar la bomba ininterrumpidamente por lo menos 30 min, colocar el recipiente opuesto al chorro de descarga y a cierta distancia a tal forma que la presión no lo tumbe, se procede a llenar y tapar inmediatamente, se etiqueta y envía al laboratorio lo antes posible.

En Pozos sin Bomba: Se Saca con un balde suficientemente agua almacenada de tal forma que se remueva con agua fresca, se espera que se recupere el nivel y se saca agua fresca con un balde, se procede a llevar el recipiente con el agua del balde, se etiqueta y se envía al laboratorio lo antes posible.

En muestras de un Grifo: Se abre el grifo o la llave completamente y se deja funcionando por 3 min, se procede a la toma, se etiqueta y envía al laboratorio lo antes posible.

En Embalses o Lagos: Se enjuaga el recipiente a utilizar 2 o tres veces con el agua a analizar, se coloca el recipiente boca abajo, se sumerge unos 15 cm a la profundidad que se requiera, se llena volteando lentamente el recipiente, etiqueta y envía al laboratorio.

#### ALMACENAMIENTO (C-GGC-LAB-TEC-15-9111-02-00-00)

En el caso del laboratorio minero ambiental del CNM SENA, aplica para muestras de agua de fertilizantes y muestras de suelos y arcillas. Aquí se tiene en cuenta una muestra testigo que es de la misma procedencia que la muestra de ensayo y que se conserva como recurso. Para almacenar se deben tener en cuenta las siguientes etapas:

1. Recepción de muestras para análisis: Las muestras para analizar en la oficina de recepción de muestras por parte del personal del laboratorio minero ambiental, por el coordinador del laboratorio o los analistas
2. Identificación: Las muestras son identificadas por rótulos adhesivos con el número consecutivo y tipo de muestra, información que se llevara en el control de recepción de muestras.
3. Almacenamiento: Las muestras son manipuladas de manera tal que no sufran ningún tipo de alteración en sus condiciones físico químicas. Se acopian en el área de almacenamiento de muestras sólidas, y las muestras

de agua si no se analizan al momento deben ser refrigeradas a una temperatura entre 2 y 10 °C, evitando un almacenamiento prolongado.

4. Preparación, ensayo y entrega de resultados: Las muestras son analizadas de acuerdo a lo establecido en el manual de procedimientos técnicos, luego se procesan los resultados y posteriormente son entregados en el formato por parte del coordinador del laboratorio.
5. manipulación de muestra testigo: Si el cliente lo especifica, junto al informe del análisis se entrega la muestra sometida a dicho análisis y se conserva la testigo. Este testigo se almacena por un periodo de 6 meses después de lo cual se desecha.

#### PROCEDIMIENTO PARA LAVADO Y ORGANIZACIÓN DEL MATERIAL DE LABORATORIO (C-GGC-LAB-TEC-15-9111-04-00-00)

Este procedimiento aplica a todo el personal técnico asignado al laboratorio minero ambiental del CNM.

El analista asignado para preparación de reactivos para análisis fisicoquímico es responsable de preparar las soluciones especiales de limpieza empleadas para el lavado de materiales. Además es responsable de realizar las actividades de limpieza, lavado y organización del material a lo establecido en el procedimiento, así mismo el ayudante debe mantener organizada la zona de lavado y supervisar que se realicen las actividades de aseo y limpieza por parte del personal de servicios generales, igualmente se debe hacer responsable de el empleo de materiales de limpieza apropiados y solicitar el cambio o reposición cuando sea necesario.

#### DEFINICIONES GENERALES:

Agua Destilada: Agua que se ha pasado por un destilador para retirar parte de las sales en solución que posee.

Análisis fisicoquímico de rutina: Son los análisis que diariamente se realizan a las muestras de agua, arcillas y fertilizantes que se reciben.

Descantillado: Material roto o quebrado.

Extran Alcalino: Líquido limpiador empleado para el lavado de material de laboratorio, el cual posee en pH mayor a 7.00.

Extran libre de fosfatos: Agente limpiador empleado para el lavado de material destinado para tomar muestra o realizar análisis de fosfatos y detergentes. Este limpiador no posee trazas de fosfatos en sus componentes.

Matraz Volumétrico: Frasco aforado de cuello largo, utilizado para contener volúmenes exactos.

Pipetas aforadas: Instrumentos de medida para volúmenes exactos.

Pipetas graduadas: Instrumentos empleados para medir diferentes volúmenes de acuerdo a la escala que tienen.

#### Equipos y Materiales

Horno, guantes, escobillas, cepillos, churruscos, papel kraft, cinta de enmascarar, frasco lavador, cubetas plásticas, esponjillas, bayetillas, detergente.

#### Reactivos utilizados

- Detergente en polvo LAB SOLUTIONS. Ref. 44220 LABCONCO.
- Extran alcalino
- Extran libre de fosfatos
- solución de HCl al 10%
- solución acida de HNO<sub>3</sub> al 10% y 50%
- Mezcla sulfocromica: Se pesa 2.5 g de dicromato de potasio y se disuelven en 5 mL de agua caliente. Se deja enfriar en baño Maria y se agregan 500mL de Acido Sulfúrico concentrado al 70%. Se utilizan gafas, gorro, guantes para evitar quemaduras.
- Acido etilendiamintetracetico 0.01 M
- solución desinfectante: Hipoclorito de sodio, Cloruro de Benzalkonio, Tego, Desinfectante de amonio cuaternario.
- Azul de bromotimol
- Agua potable
- Agua destilada.

#### Condiciones generales

La limpieza del material empleado es de suma importancia por la incidencia que pueden llegar a tener en la interferencia de los resultados de los análisis fisicoquímicos, El laboratorio dispone de zonas para lavado de material en las cuales se mantienen las condiciones e implementos que minimicen las fuentes de contaminación sobre el material limpio, además el material volumétrico esta organizado de forma que no se confunda con el resto de material de uso rutinario en ensayos. No se emplea material de vidrio roto, rayado, descantillado o desportillado.

#### Actividades y registros

Tan pronto como finalice el procedimiento analítico, el analista ubica en la zona de lavado el material con los sobrantes de las muestras y se encarga de verter los desechos aplicando los lineamientos establecidos en el instructivo de manejo, tratamiento y disposición de residuos C-GGC-LAB-TEC-15-54-01-00, dependiendo las características de inocuidad de los residuos obtenidos.

El analista de laboratorio debe mantener organizados, en buen estado y disponibles los materiales para lavado y almacenamiento así como la preparación de los reactivos para el lavado.

En el lavado del material empleado se emplean algunos tratamientos específicos para que no interfieran en posteriores ensayos o análisis:

1. **LAVADO PARA ANALISIS FISICOQUIMICO:** es aplicado en material que se utilice en ensayos de pH, Turbiedad, Color, Alcalinidad total y a la fenolftaleina, dureza total y cálcica, sulfatos, conductividad, hierro, acidez, análisis químico elemental de arcillas y demás que se realicen en el laboratorio Minero ambiental del CNM.

Se humedece el material a lavar con agua del grifo y se eliminan los residuos que contenían, con un paño se lava la parte exterior, de tal forma que se eliminan las marcas y la suciedad adherida; con un churrusco se lava la parte interna del recipiente si es necesario, se enjabona con una solución de extran alcalino al 10% (esta solución es preparada diariamente), se enjuaga el material con agua del grifo, teniendo en cuenta que no queden residuos de jabón, luego se realizan aproximadamente 3 enjuagues con agua destilada y se escurre el material para su posterior uso.

2. **LAVADO PARA ENSAYO DE FOSFORO:** Se humedece el material con agua del grifo y se eliminan los residuos contenidos, con un paño se lava la parte exterior eliminando marcas y suciedad adherida, se realiza un enjuague con solución al 10% de HCl, con un churrusco se lava por dentro del recipiente si necesita ser lavado; se enjabona con solución de extran libre de fosfatos al 10% (solución preparada a diario), se enjuaga con agua del grifo, teniendo en cuenta que no queden residuos y se lava aproximadamente 3 veces con agua destilada para luego escurrir y finalmente usar.

3. **LAVADO PARA ENSAYO DE METALES:** Se humedece con agua del grifo y se eliminan los residuos contenidos, con un paño se lava la parte exterior del recipiente quitando adherencias y marcas, se realiza un enjuague con solución al 10% de HCl, se lava con un churrusco la parte interna si es necesario, se enjabona con extran alcalino al 10% y por ultimo se enjuaga con agua del grifo quitando residuos para finalmente enjuagar por lo menos 3 veces con agua destilada, escurrir el material para su posterior uso.

4. **LAVADO PARA ENSAYO DE GRASAS Y ACEITES:** Se humedece con agua del grifo y se eliminan los residuos contenidos, con un paño se lava la parte exterior del recipiente quitando adherencias y marcas, se realiza un enjuague con solución al 10% de HCl, se lava con un churrusco la parte interna si es necesario, se enjabona con extran alcalino al 10% y por ultimo se enjuaga con agua del grifo quitando residuos para finalmente enjuagar por lo menos 3 veces con agua destilada, escurrir el material, finalmente se enjuaga con acetona y luego con ciclohexano, n-hexano o n-heptano y se escurre para su posterior uso.

5. **LAVADO PARA ENSAYOS DE CIANUROS, FENOLES, SÓLIDOS TOTALES:** Se humedece con agua del grifo y se eliminan los residuos contenidos, con un paño se lava la parte exterior del recipiente quitando

adherencias y marcas, se realiza un enjuague con solución al 10% de HCl, se lava con un churrusco la parte interna si es necesario, se enjabona con extran alcalino al 10% y por ultimo se enjuaga con agua del grifo quitando residuos para finalmente enjuagar por lo menos 3 veces con agua destilada, escurrir el material para su posterior uso.

6. LAVADO PARA ENSAYO DE TENSOACTIVOS: Se humedece con agua del grifo y se eliminan los residuos contenidos, con un paño se lava la parte exterior del recipiente quitando adherencias y marcas, se realiza un enjuague con solución al 10% de HCl, se lava con un churrusco la parte interna si es necesario, se enjuaga con agua del grifo quitando residuos para finalmente enjuagar por lo menos 3 veces con agua destilada y 3 veces mas con agua desionizada, escurrir el material para su posterior uso.
7. LAVADO PARA ENSAYO DE DBO: Se humedece con agua del grifo y se eliminan los residuos contenidos, con un paño se lava la parte exterior del recipiente quitando adherencias y marcas, se realiza un enjuague con solución al 10% de HCl, se lava con un churrusco la parte interna si es necesario, se enjabona con extran neutro al 10% y por ultimo se enjuaga con agua del grifo quitando residuos para finalmente enjuagar por lo menos 3 veces con agua destilada, escurrir el material; este se somete a tratamiento con la mezcla sulfocromica por una hora y se enjuaga con agua destilada dejando escurrir y secar para su posterior uso.
8. LAVADO PARA ENSAYO DE DQO: Se humedece con agua del grifo y se eliminan los residuos contenidos, con un paño se lava la parte exterior del recipiente quitando adherencias y marcas, se realiza un enjuague con solución al 10% de HCl, se lava con un churrusco la parte interna si es necesario, se enjabona con extran alcalino al 10% y por ultimo se enjuaga con agua del grifo quitando residuos para finalmente enjuagar por lo menos 3 veces con agua destilada, escurrir el material; este se sumerge en solución al 10% de  $H_2SO_4$  , se deja escurrir y se realizan 3 enjuague en agua destilada dejando escurrir para su posterior uso.
9. LAVADO PARA ENSAYO DE NITROGENO TOTAL, AMONIACAL, NITRITOS Y NITRATOS: Se humedece con agua del grifo y se eliminan los residuos contenidos, con un paño se lava la parte exterior del recipiente quitando adherencias y marcas, se realiza un enjuague con solución al 10% de  $H_2SO_4$ , se lava con un churrusco la parte interna si es necesario, se enjabona con extran alcalino al 10% y por ultimo se enjuaga con agua del grifo quitando residuos para finalmente enjuagar por lo menos 3 veces con agua destilada, escurrir el material para su posterior uso.
10. LAVADO DE MATERIAL PARA TOMA DE MUESTRAS: Se humedece con agua del grifo y se eliminan los residuos contenidos, con un paño se lava la parte exterior del recipiente quitando adherencias y marcas, se enjabona con extran alcalino al 10% se lava con un churrusco la parte interna si es necesario, y por ultimo se enjuaga con agua del grifo quitando residuos para finalmente enjuagar por lo menos 3 veces con agua destilada, escurrir el material para su posterior uso. Las neveras en las que se transportan los recipientes para la toma de

muestras deben ser limpiadas y desinfectadas ( interna y externamente), si se observa la presencia de grasa en las paredes internas del material, se puede hacer tratamiento con mezcla sulfocromica por un mínimo de tiempo de una hora, para contaminación específica con grasa; y en el caso extremo, utilice una solución de Anio al 10% con la condición de enjuagar rápidamente el material tratado para evitar el ataque al vidrio.

El material limpio se ubica en el laboratorio en la zona establecida y para su uso los analistas retiran el material limpio a usar y realizan la inspección para asegurar que esta adecuado para ser empleado en los análisis.

Aspectos de salud y seguridad ambiental:

Para el manejo de reactivos se debe tener en cuenta todas las indicaciones en la manipulación de estos sean ácidos, solventes orgánicos, mezclas, etc; además las soluciones acidas y básicas que se emplean para el enjuague se deben recolectar y reutilizar hasta que se completen cerca de 10 ciclos de uso, después de lo cual se dispone aplicando lo establecido en la guía para manejo, tratamiento y disposición de residuos en el laboratorio.

#### MANTENIMIENTO Y CALIBRACION (C-GGC-LAB-TEC-15-9111-05-00-00)

El presente procedimiento aplica a todos los equipos empleados en la realización de ensayos de aguas, arcillas, fertilizantes y muestreos de material particulado de chimeneas.

#### DEFINICIONES:

**Ajuste:** Operación destinada a hacer que un instrumento de medición tenga un desempeño compatible con su uso. Puede ser automático, semiautomático o manual.

**Calibración:** Conjunto de operaciones que se establecen en condiciones especificadas en relación entre los valores indicados por un instrumento de medición, un sistema de medición o los valores representados por una medida materializada y los correspondientes valores conocidos de una determinada magnitud medida.

**Calibración interna:** Calibración realizada por el personal del laboratorio idóneo para tal fin, empleando patrones de trabajo o de referencia.

**Calibración externa:** Calibración realizada por organismos especializados empleando patrones de referencia internacional o nacional.

**Mantenimiento:** Conjunto de actividades que tienen como fin la conservación de las características y condiciones de funcionamiento de un equipo o instrumento de medición.

patrón: Medida materializada, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o mas valores de una magnitud para servir como referencia.

Patrón de referencia: patrón generalmente de alta calidad metrologica, a partir de la cual se derivan las mediciones ejecutadas.

Patrón de trabajo: Patrón utilizado rutinariamente para calibrar o controlar medidas materializadas, instrumentos de medición o materiales de referencia.

Verificación: Confirmación por ensayo y evidencia de los requerimientos especificados han sido satisfecha. La verificación de los equipos se realiza para llevar el control del estado de los equipos después de la calibración

Para determinar la frecuencia de mantenimiento, calibración y verificación de los equipos se debe tener en cuenta el tipo de equipo o patrón, las recomendaciones del fabricante, la tendencia de los datos de mantenimiento, calibración y verificación anterior, la extensión y severidad de uso, la tendencia al desgaste e inestabilidad, la frecuencia de verificación cruzada contra otros equipos y patrones, las condiciones ambientales como temperatura, humedad, vibración, interferencia electromagnética, polvo, luminosidad, corrientes de aire, Precisión y exactitud requerida y pretendida para la medida. Las verificaciones se realizaran cada vez que se use el equipo. La fecha del mantenimiento y la calibración; así como la programación de los mismos se registra en el formato de hoja de vida C-GGC-LAB-TEC-15-9111-52-00-01 para cada uno de los equipos.

Mantenimiento y calibración externa: El laboratorio debe contratar el mantenimiento y calibración de los equipos e instrumentos de medición con empresas técnicamente competentes. Si el mantenimiento y la calibración se consideran validos esta información se consigna en el formato de hoja de vida del equipo C-GGC-LAB-TEC-15-9111-52-00-02, para el equipo respectivo, estas calibraciones deben estar respaldadas por un certificado de calibración

