



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**INTRODUCCIÓN DE CONCEPTOS METROLÓGICOS EN
LA APLICACIÓN DE LA NMX-AA-072-SCFI-2001
“DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN
AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES
TRATADAS”**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

**ROSALES ROSALES NORMA ELIZABETH
SERVÍN MEJÍA ISIS ALINKA**

DIRECTOR DE TESIS

I.Q. Juan Ángel Lugo Maldonado

CIUDAD DE MÉXICO, 30 DE NOVIEMBRE DEL 2018





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**INTRODUCCIÓN DE CONCEPTOS METROLÓGICOS
EN LA APLICACIÓN DE LA NMX-AA-072-SCFI-2001
“DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN
AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES
TRATADAS”**

Tesis presentada por:

**ROSALES ROSALES NORMA ELIZABETH
SERVÍN MEJÍA ISIS ALINKA**

**DIRECTOR DE TESIS
I.Q. Juan Ángel Lugo Maldonado**

La tesis fue desarrollada en la Facultad de Estudios Superiores
Zaragoza UNAM, con colaboración de grupo CENCON.

AGRADECIMIENTOS

Especialmente a nuestra máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México. Quien en la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, nos abrió las puertas y nos dio la oportunidad de poder concluir una licenciatura con responsabilidad y respeto

AL INGENIERO JUAN ANGEL LUGO MALDONADO

Por el enriquecimiento a esta tesis con sus valiosos conocimientos.

A LOS MIEMBROS DEL JURADO:

M, en I. Esteban Minor Pérez

IQ. Juan Ángel Lugo Maldonado

M. en C. Cesar Saúl Velasco Hernández

M. en C. Ana Lilia Maldonado Arellano

M, en I. María Estela de la Torre Gómez Tagle

Por su dedicación e importantes aportaciones, pero sobre todo por compartir sus conocimientos con nosotras durante la revisión de este trabajo de tesis, que lograron mejorar y enriquecer este estudio.

*A grupo **CENCON** por la confianza de habernos brindado el material de apoyo para poder concluir con este trabajo de tesis.*

A los compañeros que estuvieron con nosotras en el transcurso de esta carrera, por hacer los largos días de espera una verdadera aventura llena de alegría.

DEDICATORIAS

A Dios

Por guiarme por el camino correcto, porque nunca me ha abandonado, gracias por darme una excelente familia, por permitirme conocer excelentes profesores y amigos y porque has llenado mi corazón con la luz de tu espíritu dejando que cumpla esta meta. Cuando DIOS ocupa el primer lugar en tu vida, todas las piezas restantes de tu vida encajan alrededor de Él, en un orden perfecto.

A la UNAM FES Zaragoza

A mi hermosa Universidad Nacional Autónoma de México la cual llevo en el corazón siempre, que me dio todo y abrió sus puertas del conocimiento para mí. A mi maravillosa Facultad de Estudios Superiores Zaragoza nido de muchos que como yo eligieron esta extraordinaria carrera y que con mucho orgullo, amor, pasión y respeto ejerceré.

A mis padres Felipe y Socorro

Papá y Mamá, siempre han sido un ejemplo para mí, gracias a ello estoy alcanzado mis metas con mucho orgullo. Mis logros, mis triunfos, mi camino al éxito, todo se lo debo a ustedes. Gracias por confiar en mí pese a todos mis errores; Es una inmensa bendición tener tan buenos padres como ustedes, les doy infinitas gracias por ese amor tan puro que siempre me han demostrado. Creo que las palabras no alcanzan para agradecerles todo lo que han hecho por mí. Una vida entera me esforzaré para demostrarles mi gratitud pues ustedes son los mejores padres del mundo, es un enorme privilegio ser su hija.

A Chema †

Cuando una persona es amada jamás morirá, A ti que partiste al reino de los cielos gracias por tus enseñanzas, cariño y amor, gracias por ser un gran ejemplo e inspiración, tanto para mí como para mis hermanos, gracias por mostrarnos que no hay que darnos por vencidos ante la adversidad, que hay que trabajar duro para lograr lo que queremos, pero ante todo con honestidad y una sonrisa en el rostro, gracias por ser más que un tío... GRACIAS CHEMA.

A mis hermanos

Han sido mi apoyo fundamental en la vida, y de quienes me importa más su opinión antes de tomar una decisión. Son los amores más bellos que la vida pudo poner en mi camino y mantener en el tiempo. Porque si de algo estoy segura, es que son las personas más valiosas que tengo en mi vida. Nos retamos, nos protegemos, nos molestamos, nos queremos, y junto con mi papá y mamá, son mi todo. La vida sería aburrida sin ustedes, y yo no sería la misma sin tenerlos conmigo, gracias por su apoyo y comprensión GUIGO, BETY, LETI, ROSTY y KIKA.

A Papáís

Por ser ejemplo de fortaleza, por brindarme palabras de amor cada momento que lo he necesitado, quiero que sepa que fue un pilar muy importante en mi formación, tanto en inspiración como en fuerza para levantarme cada día con ganas de alcanzar el éxito y luchar por cada una de mis metas sueños y anhelos; gracias por permitirme vivir y disfrutar la vida a su lado, gracias por enseñarme a disfrutar cada detalle de la vida, gracias por creer en mí, gracias por ser mi abuelito.

A Isis

Probablemente debería de darte las gracias por todos los momentos que hemos vivido juntas, y este parece ser el momento indicado para hacerlo, Gracias por seguir siendo mi mejor amiga, incluso después de conocer mi personalidad tan extraña (y me animaste a quedarme a tu lado después de que supe que eres incluso más extraña que yo). Gracias por no abandonarme cuando todo el mundo lo hizo. Hemos pasado por este camino tan largo tu yo, risas, alegrías y también lágrimas han estado presentes superando los obstáculos y saliendo adelante juntas, ningún "gracias" podría describir lo agradecida que me siento de tener a una mejor amiga como tú. Te amodoro.

A Ana Lilia Maldonado Arellano

Estoy realmente agradecida por todo lo que usted ha hecho por mí, por entenderme y sobre todo enseñarme tantas cosas. Gracias por su paciencia y apoyo, por su ayuda durante todo este tiempo. Gracias por escucharme, gracias por ser más que una profesora, gracias por ser mi amiga. Mi gratitud y cariño por su infinita paciencia y profesionalidad. Su presencia ha sido muy importante en mi vida. Tiene todo mi respeto querida profesora.

A mis amigos Sandra, Ana, Marlene, Rosa y Alberto

Son muy pocas las personas a quienes puedo llamar amigos y ustedes sin duda lo son, gracias por permitirme conocerlos y recorrer juntos este camino universitario, por esos días interminables de estudio, por los momentos de nervios vividos antes de algún examen, por su apoyo incondicional y ánimos brindados, gracia amigos porque sin pedir nada a cambio me ayudaron a darme cuenta que el amor y la amistad no son solo un concepto sino una entrega noble y desinteresada.

"Una lección sin dolor no tiene sentido, eso es porque no se puede ganar nada sin sacrificar algo a cambio, sin embargo una vez que hayas soportado el dolor y lo hayas superado ganarás un corazón que es más fuerte que todo lo demás... así es un corazón de acero".

No es una carrera fácil pero no se está nunca solo, la vida la conforman muchas personas a tu alrededor, algunas de ellas se van para no volver y algunas se quedan para ser tu apoyo.

Después de este camino y gran esfuerzo, concluí con un trabajo de tesis, un aporte que quiero dedicar a un sinfín de grandes seres:

A DIOS; POR QUIEN TENGO A QUIÉNES DEDICARLE ESTE TRABAJO; POR QUE SIN SU VOLUNTAD NADA DE ESTO SUCEDERÍA...

A mis padres principalmente, por ser quienes a pesar de las tempestades, jamás soltaron mi mano y fueron el apoyo incondicional en la vida; quienes también se desvelaron, lloraron, rieron, sufrieron, gozaron y mucho más conmigo; quienes me dieron la vida, el techo, el vestido y el sustento para no preocuparme por nada más que no fuese luchar por mi meta, meta que ahora estamos a punto de alcanzar.

A mis hermanos quienes me dieron una infancia de alegría y desarrollo; quienes a pesar de los cambios de la vida siguen siendo uno de mis impulsos para mejorar día con día; quienes a pesar de la poca fe, puedo demostrarles que "si se puede".

A papá Jesús; quien fue firme y estricto, y gracias a ello aprendí que la vida no es fácil, que debo pelear, ser perseverante y constante para llegar tan lejos como me lo proponga; de quien deje de saber hace mucho tiempo y que no importa donde estés, sé que te sientes orgulloso de mi.

A doña Lucí † y a don Ciro† ; con quienes aprendí la importancia del amor, de la sencillez, la humildad, la honestidad y la bondad para ser feliz; quienes con un abrazo me hicieron sentir que no existía nada que pudiera dañarme, los brazos más cálidos que jamás haya sentido fueron los suyos...

Al Ganso †; quién en vida propició que concluyera con mi bachillerato; quien con sus palabras generó en mí, esa ambición por llegar hasta donde he llegado hoy en día...

A mi familia materna; quienes siempre han tenido las palabras de aliento y demostraciones de cariño en los momentos oportunos para no ceder ante la desesperación y dejarme vencer por las circunstancias de la vida.

A TODAS AQUELLAS PERSONAS QUE CONTRIBUYERON CON SU GRANITO DE ARENA, QUE DIOS LES BENDIGA

A Norma; quien hace que mis malas rachas sean cortas porque está a mi lado, hace que las buenas sean todavía mucho más buenas y divertidas; quien ha sido un enorme regalo que la vida me dio; a quien he fallado y aun así siempre tiene un “te quiero mucho amiga”; a quien agradezco por no soltar mi mano en ningún momento, aún siendo que ella no podía más. Ella es, mi hermana...

A mi Yus; quien no para de hablar y de enojarse pero ha sabido, amarme, respetarme y protegerme; a quién amo por no ser perfecto, porque a su lado aprendí que yo tampoco lo soy y que a pesar de ello podemos salir adelante con nuestra familia; con quién aprendí a ver, aceptar y mejorar la cantidad enorme de errores que tengo; quien también tiene un mundo enorme de errores pero hace el esfuerzo por hacerme feliz...

*A la personita más importante de mi vida, al ser que es parte de mí; quién con una sonrisa me levanta del más terrible sentimiento, con una lagrima suya me causa el más grande dolor; quien es mi más grande orgullo, por ser la estrella más brillante que bajo desde lo alto para darle luz a mi vida; por quién no deserte de este trabajo para poder ser su ejemplo; por quién rezo a diario para que sea un hombre de bien y no de bienes; quién espero algún día entienda que nada ni nadie es completamente bueno, pero tampoco malo. **A TI HIJO MÍO, TE DEDICO ESTE TRABAJO, CON EL CORAZÓN EN LAS MANOS... ¡TE AMO!***

Isis Alinka Servín Mejía.

ÍNDICE

	Pág.
ÍNDICE DE TABLAS, IMÁGENES, FIGURAS Y GRAFICAS	II
GLOSARIO DE SIGLAS	III
RESUMEN	1
ABSTRAC	2
INTRODUCCIÓN	4
OBJETIVOS	5
JUSTIFICACIÓN	6
1. METROLOGÍA	7
1.1 Antecedentes históricos	7
1.2 Definición	11
1.3 Importancia y Beneficios	11
1.4 Clasificación	13
1.5 Metrología Química	15
1.6 Normatividad	20
2 TERMINOLOGIA (CONCEPTOS FUNDAMENTALES)	24
2.1 Mensurando	24
2.2 Magnitud	25
2.3 Valor (de una Magnitud)	26
2.4 Error	27
2.5 Exactitud Y Precisión	32
2.6 Incertidumbre de medida	33
2.7 Repetibilidad	35
2.8 Reproducibilidad (Precisión Intermedia)	36
2.9 Trazabilidad	36
2.10 Calibración	37
2.11 Intervalo Lineal	39
2.12 Límite de Cuantificación	39
2.13 Límite de Detección	40
2.14 Intervalo de Trabajo	40
2.15 Recuperación (recobro)	41
2.16 Sesgo	41
3 APLICACIÓN DE CONCEPTOS METROLÓGICOS	42
3.1 Informe de validación	42
3.2 Memoria de cálculo para la estimación de la incertidumbre	62
CONCLUSIONES	78
Apéndice A	79
GLOSARIO COMPLEMENTARIO	96
BIBLIOGRAFÍA	98

ÍNDICE DE TABLAS, IMÁGENES, FIGURAS Y GRAFICAS

TABLAS		Pág.
1.1	Comparación de metrología física y química	16
3.1	Equipo e instrumentos de medición	43
3.2	Material volumétrico	44
3.3	Reactivos	45
3.4	Concentración inicial de dureza total	49
3.5	Contenido de dureza total en mg de CaCO_3/L	50
3.6	Valores residuales	52
3.7	Intervalo de confianza del intercepto	52
3.8	mg CaCO_3/L obtenidos (y)	54
3.9	Cálculo del Coeficiente de correlación (r) e intervalo de confianza de la pendiente (IC_{b_1}) del intervalo de trabajo	55
3.10	Cálculo de la Pendiente, desviación estándar de la ordenada al origen, límite de cuantificación practico	56
3.11	Cálculo del intervalo de confianza de la recuperación	57
3.12	Repetibilidad y precisión intermedia	59
3.13	Coeficiente de variación obtenido.	59
3.14	Criterios de aceptación	60
3.15	Fuentes de incertidumbre	63
3.16	Resumen de las Fuentes de incertidumbres de la preparación de la disolución de sodio	66
3.17	Fuentes de incertidumbres	66
3.18	Fuentes de incertidumbres de la titulación de la disolución de EDTA	69
3.19	Repetibilidad de la titulación del EDTA	70
3.20	Fuentes de incertidumbre	71
3.21	Fuentes de incertidumbre para el peso equivalente del carbonato de calcio.	74
2.22	Incertidumbre de la masa de CaCO_3	75
3.23	Fuentes de incertidumbres de la Titulación de la Muestra	76
3.24	Incertidumbre combinada asociada a la concentración	77
IMÁGENES		
2.1	Mensurando	24
2.2	Magnitud	25
2.3	Valor verdadero	26
2.4	Error aleatorio	29
2.5	Error sistemático	30
2.6	Precisión y exactitud	33
2.7	Intervalo lineal	39
2.8	Límite de detección	40
2.9	Intervalo de trabajo	40
2.10	Sesgo	41

		FIGURAS	Pág.
3.1	Método de ensayo		43
		GRAFICAS	
3.1	Intervalo lineal de dureza		51
3.2	Valor residual		53
3.3	Intervalo de trabajo de dureza total		55

GLOSARIO DE SIGLAS

CENAM:	Centro Nacional de Metrología
CIPM:	Comité Internacional de Pesas y Medidas
BIPM:	Bureau International des Poids et Mesures (oficina internacional de pesas y medidas)
CGPM:	Conferencia General de Pesas y Medidas
SI:	Sistema Internacional de Unidades
VIM:	Vocabulario Internacional de Metrología
DT:	Dureza Total
GUM:	Guía para la Expresión de la Incertidumbre de la Medición
ISO:	Organización Internacional para la Estandarización
IEC:	Comisión Electrotécnica Internacional
MRC:	Materiales de Referencia Certificados
NMX:	Norma Mexicana
NOM:	Norma Oficial Mexicana



RESUMEN

En esta tesis se abordó el estudio de la metrología como una herramienta para validar las técnicas de medición de parámetros de calidad del agua que garanticen la confiabilidad de las mediciones realizadas. La obtención de mediciones confiables, objetivas, veraces y reproducibles son esenciales para la toma de decisiones de las empresas o dependencias gubernamentales que puedan inducir a decisiones erróneas, como puede ser una multa o cierre de la empresa por no cumplir con los límites máximos permisibles de uno o varios parámetros de calidad del agua. Conceptos como exactitud, precisión, incertidumbre, calibración, patrón primario, error experimental, error aleatorio, muestreo, reproducibilidad, trazabilidad, repetibilidad, límite de detección, sesgo, variabilidad, etc; son empleados cuando se desea que los datos obtenidos sean estadísticamente confiables. Se realizó un caso de estudio para la aplicación de estos conceptos en la determinación de la dureza del agua de acuerdo al procedimiento establecido en la NMX-AA-072-SCFI-2001. Las certificaciones de calidad se han convertido para la industria mexicana en una ventaja de mercado, ya que brinda una ventaja competitiva en sus procesos, productos y servicios. Y es así que, cuando se realiza cualquier tipo de medida en los procesos, se pretende alcanzar mayor precisión y exactitud; la obtención de resultados confiables, objetivos, veraces y reproducibles depende del técnico que se encarga de realizar el muestreo, seguido de la cadena de custodia y finalmente de la medición de los parámetros requeridos. En este trabajo se hace especial énfasis en la medición y caracterización de parámetros de calidad del agua potable en México. Al hacer la introducción del tema de gestión de calidad, se hace también mención del término



metrología y de la normatividad, por consiguiente, en este trabajo se muestran algunos conceptos metrológicos, la importancia y beneficios de la metrología, demostrando como la aplicación de estos hace más sencilla la interpretación de normas NMX con sus respectivos procedimientos.

ABSTRACT

In this thesis, the study of metrology was addressed as a tool to validate water quality parameters measurement techniques that guarantee the reliability of the measurements made. Obtaining reliable, objective, truthful and reproducible measurements is essential for the decision making of companies or government agencies that can lead to erroneous decisions, such as a fine or closure of the company for not complying with the maximum permissible limits of the company. one or several parameters of water quality. Concepts such as accuracy, precision, uncertainty, calibration, primary pattern, experimental error, random error, sampling, reproducibility, traceability, repeatability, limit of detection, bias, variability, etc; they are used when you want the data obtained to be statistically reliable. A case study was made for the application of these concepts in the determination of water hardness according to the procedure established in NMX-AA-072-SCFI-2001. Quality certifications have become a market advantage for the Mexican industry, since it provides a competitive advantage in its processes, products and services.

And so, when any type of measurement is made in the processes, it is intended to achieve greater precision and accuracy; Obtaining reliable, objective, truthful and reproducible results depends on the technician who is responsible for carrying out



the sampling, followed by the chain of custody and finally the measurement of the required parameters. In this work, special emphasis is placed on the measurement and characterization of drinking water quality parameters in Mexico. When introducing the issue of quality management, mention is also made of the term metrology and regulations, therefore, this work shows some metrological concepts, the importance and benefits of metrology, demonstrating how the application of these makes The interpretation of NMX standards with their respective procedures is simpler.



INTRODUCCIÓN

Actualmente se han estado introduciendo poco a poco los términos de Metrología y Calidad, algunos lo confunden con un producto de cualidades inmejorables, otros lo asocian con la acumulación de documentación, sin embargo va más allá de las características de un producto terminado o de servicio.

La Metrología como ciencia de la medición, es parte importante de la vida cotidiana y su progreso siempre ha estado relacionado con la evolución de los pueblos, con los sistemas de medición y la búsqueda permanente de nuevos patrones y formas de medir. La temática metrológica es tan relevante en el mercado nacional e internacional, que cuenta con un Centro Nacional de Metrología (CENAM). Las certificaciones de calidad se han convertido para la industria mexicana en una ventaja de mercado, ya que brinda una ventaja competitiva en sus procesos, productos y servicios. En México, al hacer la introducción del tema de gestión de calidad, se hace también mención del término metrología y de la normatividad para ello. Y es así que, cuando se realiza cualquier tipo de medida en los procesos, se pretende alcanzar mayor precisión y exactitud; la obtención de resultados confiables depende del correcto manejo que se haga de los diferentes instrumentos de medición, que para el ingeniero químico son herramientas indispensables, y necesarias para garantizar un buen resultado que para ello se debe tener en cuenta la aplicación de los fundamentos de la Metrología. Uno de los objetivos principales de este trabajo de investigación, es dar a conocer la importancia de la Metrología en los procesos químicos analíticos ya que la aplicación de ésta, nos ayuda al perfeccionamiento de los resultados de nuestro trabajo, como ingenieros químicos.



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Mostrar la aplicación de los conceptos metroológicos en una validación de la técnica volumétrica de determinación de dureza, con base a la NMX-AA-072-SCFI-2001 “Determinación de Dureza total en Aguas Naturales, residuales y Residuales Tratadas”.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Conocer la importancia del estudio de la metrología en los procesos químicos analíticos cuantitativos
- Analizar y discernir conceptos fundamentales y generales de metrología.



JUSTIFICACIÓN

Dentro del ámbito de aplicación, el Ingeniero Químico se enfrenta a problemas que exigen conocer especificaciones y los estándares de las materias primas y de los productos terminados, así como, identificar las variables del proceso que influyen en la calidad de los materiales. El Ingeniero Químico en una de sus funciones tiene que encontrar y aportar soluciones a los problemas que se presenten en la industria, como ejemplo: las fuentes de energía, la evaluación de la contaminación ambiental, la higiene y seguridad industrial y el tratamiento de efluentes industriales. Dentro de esta rama de la ingeniería, la metrología en la Química Analítica da las herramientas a los ingenieros en el conocimiento de la funcionalidad de los laboratorios de análisis para el control de procesos industriales y de las variables propias del ambiente natural, en el control de efluentes y darle especial importancia a los conceptos metroológicos para lograr un método idóneo de la determinación de analitos que puedan afectar al proceso industrial.

El problema real radica al desarrollar las actividades como ingeniero químico en el campo laboral, por ejemplo, en un laboratorio analítico se presenta la necesidad de contar con los conocimientos de metrología para poder aplicarlos y realizar un análisis químico con resultados confiables.

Por lo tanto en este trabajo se desarrollara un ejemplo de la aplicación de las herramientas para los ingenieros químicos tales como los conceptos metroológicos, tomando para ello la validación del método de determinación de dureza ya que es un parámetro que produce incrustaciones y deterioro de tuberías y equipos, afectando principalmente al sector industrial.



1. METROLOGÍA

1.1 Antecedentes históricos

Primitivamente, los cazadores y agricultores necesitaban un medio que les permitiera predecir la llegada de la lluvia o de la nieve, del frío y del calor.

Las estaciones del año, tal como las conocemos en la actualidad, están regidas por los movimientos de la Tierra alrededor del Sol. El hombre necesitaba un calendario o solario para orientarse respecto a las estaciones. ¿Cómo fue el comienzo?

El tiempo de la luz diurna era el único importante ya que era el único tiempo en que los hombres podían trabajar, medir las horas de sol era medir el tiempo útil.

La sombra provocada por el sol fue durante muchos siglos la medida universal del tiempo, las horas no fueron determinadas con exactitud en los relojes de sol hasta el siglo XVI.

Galileo Galilei (1564-1642) observó en el balanceo de la lámpara del altar del baptisterio de la catedral de Pisa, que fuera cual fuese la amplitud de las oscilaciones de la lámpara, parecía que el periodo que tardaba en ir de un extremo del arco al otro era siempre el mismo, Galileo comprobaba los intervalos de las oscilaciones mediante su propio pulso. Había descubierto el isocronismo, o igualdad de la oscilación del péndulo.

Este descubrimiento, abrió las puertas de una nueva era en la medición del tiempo. El margen de error de los mejores aparatos para medir el tiempo se redujo dentro de las tres décadas siguientes a la muerte de Galileo, de 15 min a solo 10s por día. En lo sucesivo el reloj ya no sería una mera comodidad local para medir, sino una norma universal.



Todos los lugares de la Tierra experimentaban, a causa de la rotación del planeta sobre su eje, un día de 24 h por cada vuelta completa de 360 grados. Los meridianos de longitud señalan estos grados.

Durante siglos, el día solar medio sirvió como unidad de tiempo, pero el periodo de rotación es irregular y crece lentamente. En 1956, la Unión Astronómica Internacional y el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) recomendaron adoptar el *Tiempo Efemeris* basado en el movimiento orbital de la tierra alrededor del sol como base para la definición del Tiempo. En 1967, se definió el segundo como la duración de 9 192 631 770 periodos de la radiación correspondiente a la transición entre los dos niveles hiperfinos del estado base del átomo de Cs. No fue hasta el siglo XVII que se desarrolló un sistema unificado de mediciones. Los primeros sistemas de pesas y medidas estaban basados en la morfología humana. Frecuentemente, los nombres de las unidades se referían a partes del cuerpo: la pulgada, la mano, el pie y la yarda. Consecuentemente, esas unidades de medición no eran fijas.

La falta de un sistema de mediciones estandarizado fue una fuente de errores y fraudes, poniendo freno al comercio internacional y evitando el desarrollo de la ciencia. Con la expansión de la industria y el comercio, hubo una necesidad entre países de armonizar las pesas y medidas. Los políticos y científicos resolvieron esta situación adoptando un estándar de medida (distancia o peso) por comparación con un estándar tomado de la naturaleza.

Una de tales medidas fue el metro, el cual se definió en un decreto de la Asamblea Nacional Francesa (7 abril de 1795) como la diez millonésima parte de un cuarto del meridiano terrestre. Una vez que se definió la unidad de longitud, fue



posible establecer las unidades resultantes de medición: el metro cuadrado (para área) y el metro cúbico (para volumen). El kilogramo se definió originalmente como el peso de un cierto volumen de agua, un líquido fácil de obtener y purificar.

Inicialmente el sistema métrico decimal se introdujo en Francia el 7 de abril de 1795 por la “Ley sobre pesas y medidas”, adoptado a principios del siglo XIX en varias provincias italianas, el sistema métrico decimal fue aceptado en Holanda en 1816 y España en 1849. En Francia, el sistema métrico decimal se adoptó como exclusivo con la ley del 4 de julio de 1837, en 1860, los países de Latinoamérica adoptaron el metro, y a partir de entonces se incrementó la adopción del sistema métrico por otras naciones durante la segunda mitad del siglo XIX, en Estados Unidos de América en 1866; Canadá en 1871 y Alemania en 1871. México se adhirió al Tratado del Metro el 30 de diciembre de 1890. En 1992 el CENAM inició sus operaciones en las instalaciones de Los Cués, Qro. México, este es responsable de establecer y mantener los patrones nacionales, ofrecer servicios metrología como calibración de instrumentos y patrones, certificación y desarrollo de materiales de referencia, cursos especializados en metrología, ensayos de aptitud y asesoría.

El 20 de mayo de 1875 se fundó la Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) con los términos del tratado diplomático conocido como la Convención del Metro. Para celebrar la firma, se instituyó tal fecha como el *Día Mundial de la Metrología*. En 1948, la novena Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM) encomendó al Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM), el estudio completo de una reglamentación de las unidades de medida del sistema MKS (metro, kilogramo, segundo) y de una unidad eléctrica del sistema práctico



absoluto, a fin de establecer un sistema de unidades de medida susceptible de ser adoptado por todos los países signatarios de la Convención del Metro. Esta misma conferencia fijó los principios generales para los símbolos de las unidades y proporcionó una lista de nombres especiales para ellas.

En 1954, la décima CGPM, adoptó las unidades de base de este sistema práctico de unidades en la forma siguiente: de longitud, metro; masa, kilogramo; de tiempo, segundo; de intensidad de corriente eléctrica, ampere; de temperatura termodinámica, kelvin; de intensidad luminosa, candela.

En 1956, el Comité Internacional de Pesas y Medidas emitió su recomendación número 3 por la que estableció el nombre de Sistema Internacional de Unidades (SI), para las unidades de base adoptadas por la décima CGPM. Posteriormente, en 1960, la décima primera CGPM, fijó los símbolos de las unidades de base, adoptó definitivamente el nombre de Sistema Internacional de Unidades; designó los múltiplos y submúltiplos y definió las unidades suplementarias y derivadas, la decimocuarta CGPM efectuada en 1971, decidió incorporar a las unidades de base SI, la mol como unidad de cantidad de sustancia. En 1980, en ocasión de la reunión del CIPM, se decidió recomendar que se interpretara a las unidades suplementarias como unidades derivadas adimensionales. Por último, la vigésima CGPM (1995), decidió aprobar lo expresado por el CIPM en el sentido de que las unidades suplementarias del SI, nombradas radián y estereorradián, se consideran unidades derivadas adimensionales y recomendó consecuentemente eliminar esta clase de unidades suplementarias del SI. Esta resolución fue aprobada, y como resultado el SI conformado únicamente con dos clases de unidades: las base y las derivadas.



1.2. Definición

Metrología deriva de su etimología: del griego *metros* medida y *logos* tratado, este concepto debe ser casi tan antiguo como el ser humano al punto que actualmente y de acuerdo con la definición formal y concreta del vocabulario internacional de metrología (VIM) podemos decir que metrología se define como “CIENCIA DE LA MEDICIÓN”.

Su objetivo principal es garantizar la confiabilidad de las mediciones y se nos dice que “incluye todos los aspectos teóricos y prácticos relacionados con las mediciones y en cualquier campo de la ciencia y tecnología que ocurra”.

La Metrología es la encargada de investigar, experimentar y establecer los patrones de **referencia primarios** en el ámbito internacional; de mantener los **patrones nacionales** de los diferentes países o de mantener los instrumentos de referencia utilizados en el ámbito de la industria.

1.3. Importancia y Beneficios

1.3.1. Importancia

La ciencia de la medición no está, sin embargo, reservada exclusivamente a los científicos. La intrincada pero invisible red de servicios, proveedores y comunicaciones depende de la metrología para su eficiente y confiable operación, por ejemplo:

- El éxito económico de las naciones depende de la capacidad de los fabricantes y exportadores para comercializar productos y componentes manufacturados y probados con precisión.
- El cuidado del ambiente requiere de la capacidad de medir partículas microscópicas en el aire o gases dañinos en la atmósfera.



- La salud humana depende críticamente de la capacidad de hacer diagnósticos exactos: en estos tienen creciente importancia las mediciones confiables, por ejemplo, la presión sanguínea, la estatura, el peso, la cantidad de glucosa en la sangre, etc.

1.3.2. Importancia de la Metrología en el Aseguramiento de la Calidad.

El aseguramiento de la calidad implica la planificación y la vigilancia de la calidad en una empresa u organización. El objetivo principal del aseguramiento de la calidad es generar confianza dentro y fuera de la empresa, así como con los clientes de la misma.

Para asegurar la calidad, los instrumentos de medición deben ser calibrados y controlados. Un instrumento calibrado es aquel que nos asegura que lo que estamos midiendo es lo más aproximado a la medida deseada, que tiene exactitud, precisión, con una incertidumbre controlada y además es trazable o comprobable al estándar nacional. De esta forma ya el círculo se cierra: *no hay calidad sin control y no hay control sin mediciones.*

De nuevo el factor económico debe tenerse en cuenta y se jugará entre minimizar el riesgo de que un instrumento de medición salga fuera de tolerancia durante el uso y el costo de cada calibración.

Sistemáticamente y a partir de la experiencia en el trabajo con ese instrumento de medición se podrá ir ajustando los intervalos para optimizar el balance riesgo–costo.



1.3.3. Beneficios

El desarrollo de la metrología proporciona múltiples beneficios al mundo industrial, ya que:

- Promueve el desarrollo de un sistema armonizado de medidas, análisis y ensayos exactos, necesarios para que la industria sea competitiva.
- Facilita a la industria las herramientas de medida necesarias para la investigación y desarrollo en campos determinados y para definir y controlar mejor la calidad de producción.
- Perfecciona los métodos y medios de medición.
- Posibilita una mayor normalización de productos en general maquinaria, equipos y medios de medición.

1.4. Clasificación

La metrología es una ciencia en constante evolución y desarrollo por lo tanto puede dividirse en las siguientes clases:

Metrología Industrial: Aplicación en producción y control de procesos, desarrollo de métodos y soluciones. Este campo tiene como objetivo garantizar la confiabilidad de las mediciones que se realizan día a día en la industria. Se aplica en:

- La calibración de los equipos de medición y prueba.
- La etapa de diseño de un producto o servicio.
- La inspección de materias primas, procesos y producto terminado.
- Durante el servicio técnico al producto, las acciones de mantenimiento y la presentación de un servicio.



Metrología Legal: Normalización, cumplimiento de leyes y regulaciones. Su objetivo es proteger a los consumidores para que reciban los bienes y servicios con las características que ofrecen o anuncian los diferentes fabricantes. Debe ser ejercida por los gobiernos y entre sus campos de acción están:

- Verificación de pesas, balanzas, básculas, cintas métricas, surtidores de combustibles, pre-empacados, etc.
- Control de escapes de gas de automóviles.
- Taxímetros.
- Cilindros de gas.
- Contadores eléctricos, de agua y de gas, etc.

Metrología Científica: Investigación, desarrollo de teorías y principios. En este campo se investiga intensamente para mejorar los patrones, las técnicas y métodos de medición, los instrumentos y la exactitud de las medidas. Se ocupa entre otras actividades como:

- Mantenimiento de patrones internacionales.
- Búsqueda de nuevos patrones que presenten o materializan de mejor manera las unidades de medición.



1.5. Metrología química

La metrología en química es el campo del conocimiento relativo a las mediciones químicas.

El objetivo de lo que es Metrología Química nos lleva a preguntarnos: ¿Por qué se necesita?, así como ¿Cuál es su posición respecto a Química Analítica?.

Las similitudes y diferencias entre la metrología en la física y en química se centra en el hecho que mediciones físicas es comparar las cantidades (por ejemplo, las longitudes de tablas diferentes) atribuible a una unidad (metro, por ejemplo) con mediciones directas y las mediciones químicas, básicamente mediciones indirectas, es comparar el contenido de analitos (por ejemplo, la concentración de Dureza Total en aguas), atribuible a una unidad derivada (por ejemplo mg/L) relacionada con la unidad del Sistema Internacional (SI) mol. En consecuencia de esto, impacta de forma importante en las mediciones físicas que conlleva a calibrar el instrumento donde, como en mediciones químicas, el procedimiento de medición de la calibración del instrumento debe ser considerado.

De la Metrología química se ha desarrollado, como bien sabemos, a partir de la medición física, haciendo hincapié en resultados trazables a patrones de referencia definidos y los factores que contribuyen con la incertidumbre sobre la base del análisis de los procesos de medición que se establece en la “Guía para la expresión de la incertidumbre de la medición” (GUM). Este proceso consiste en identificar cada componente de la medida que contribuye a la incertidumbre, la estimación de la contribución de estas estimaciones permitirá el cálculo de la incertidumbre total. Gran parte de la mejora en la coherencia de las mediciones



físicas y químicas se logra mediante la identificación de los elementos que contribuyen con la incertidumbre, obtenidas de acuerdo con condiciones ambientales y los controles de medición. Esto hace, respecto a Metrología Química, que sea mucho más compleja y ardua. En la Tabla 1.1, se muestra, en resumen, la comparación Metrología en Física y Química.

Tabla 1.1 Comparación de Metrología Física y Química

	Física	Química
Medición	La comparación de la medición de una cantidad	Comparar una cantidad de analito
Unidades	m, s, K	Mol/Kg o mg/L
Impacto	Calibración de equipos	Tratamiento químico (Ej. Digestión, la extracción), materiales de referencia utilizados y calibración de equipos.
Ejemplo	La longitud de la tabla	concentración de dureza total en aguas

Elaboración propia

Es evidente que Metrología Química tiene una diferencia fundamental con Metrología Física que se lleva a cabo bajo condiciones controladas y definidas.

En cada actuación de los laboratorios de mediciones químicas depende de la combinación de la separación de los componentes de interés del material a ser



analizados. Las mediciones físicas, así como las mediciones químicas de las especies de interés metroológico requerirán de la incertidumbre de las mediciones químicas y no podría ser posible sin la comprensión de todo proceso de medición.

Esto también conduce al hecho que el laboratorio deberá documentar todo los procesos de medición.

La química analítica trata de los métodos para determinar la composición química de muestras de materia. Un método cualitativo proporciona información relacionada con la identidad de la especie atómica o molecular o de los grupos funcionales que están en la muestra. En cambio, un método cuantitativo proporciona información numérica como la cantidad relativa de uno o más de esto componentes.

Los resultados de un análisis cuantitativo típico se calculan a partir de dos medidas. La primera medida es la masa o el volumen de la muestra que se está analizando. La segunda es la medida de una cantidad proporcional a la del analito en la muestra, como su masa, volumen, intensidad luminosa o carga eléctrica.

Esta segunda medida generalmente completa el análisis y, por lo común, se utiliza la naturaleza de dicha medida para clasificar los métodos analíticos. En los métodos gravimétricos se determina la masa de un analito o de algún compuesto químico relacionado con él. En los métodos volumétricos se mide el volumen de una disolución (o solución) que contiene suficiente reactivo para reaccionar completamente con el analito. En los métodos electroanalíticos se miden propiedades eléctricas como el potencial, la corriente, la potencia, la resistencia y la cantidad de carga eléctrica. En los métodos espectroscópicos se explora la interacción que existe entre la radiación electromagnética y los átomos o



moléculas del analito, así como la emisión de radiación electromagnética por los analitos. Finalmente, en un grupo misceláneo de métodos se miden cantidades como la relación masa-carga en un ion mediante espectrometría de masas, la tasa de decaimiento radiactivo, el calor de la reacción, la velocidad de ésta, la conductividad térmica de una muestra, así como su actividad óptica y sus índices de refracción.

Dentro de los métodos volumétricos se encuentra la determinación de dureza en aguas. La dureza del agua se debe al contenido de calcio y, en menor medida, de magnesio disueltos, la cual mide la capacidad de un agua para producir incrustaciones. Afecta tanto a las aguas domésticas como a las industriales, siendo la principal fuente de depósitos e incrustaciones en calderas, intercambiadores de calor, tuberías, etc.

En términos de dureza, las aguas pueden clasificarse de la siguiente manera:

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

La mayoría de los suministros de agua potable tienen un promedio de 250 mg/l de dureza, niveles superiores a 500 mg/L son indeseables para uso doméstico.

La alcalinidad y dureza se corrigen por ablandamiento con cal-sosa, tratamiento con ácido o desmineralización por intercambio iónico.

Existen distintas formas de dureza:



- Dureza Total: Mide el contenido total de iones Ca^{+2} y Mg^{+2} , se puede distinguir entre la dureza de calcio y la dureza de magnesio.
- Dureza Temporal o Carbonatada: Mide la dureza asociada a iones HCO_3^- , eliminable por ebullición, y es la diferencia entre la dureza total y la permanente.
- Dureza Permanente o no Carbonatada: Mide el contenido en iones Ca^{+2} y Mg^{+2} después de someter el agua el agua a ebullición durante media hora, permaneciendo en el agua debido a dureza asociada a iones SO_4 , NO_3 , OH^- .

La aplicación de la metrología en mediciones químicas es hoy muy destacada con respecto a la norma ISO/IEC 17025:2015 llevando a los puntos que siempre hay que tener en cuenta:

1. Elegir un procedimiento de medición correcto para validar y confirmar los resultados.
2. Describir correctamente el procedimiento de medición (Modelo Matemático).
3. La referencia del Estado donde los resultados tienen su origen, valides y así demuestra la Metrología Industrial y Legal.
4. Hacer una evaluación de la incertidumbre de los resultados.
5. Desarrollar adecuados materiales de referencia certificados (MRC), un nivel de referencia procedimental y utilizarlos correctamente.



1.6. NORMATIVIDAD

La metrología puede ser aplicable a algunas normatividades, en México la normalización se plasma en las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) de carácter obligatorio, elaboradas por Dependencias del Gobierno Federal y las Normas Mexicanas (NMX) de ámbito primordialmente voluntario, promovidas por la Secretaría de Economía y el sector privado, a través de los Organismos Nacionales de Normalización y algunas veces en las normas ISO.

En un contexto de mercados mundiales caracterizado por la innovación tecnológica y la intensificación de la competencia, la actividad normalizadora es un instrumento indispensable para la economía nacional y el comercio internacional. A continuación se desarrolla en que consiste cada una de estas normas.

1.6.1 ¿Qué es una norma?

Norma es una palabra proveniente del latín “norma” que alude a “escuadra”, que era un tipo de regla que utilizan los carpinteros para examinar si las piezas de madera están en un ángulo recto o bien cuadradas, y cuando es así se les dice que están “normal” y cuando no, están “anormal”. Usualmente se entiende por norma aquella ley, precepto, orden, regla o conjunto de las ellas, que son impuestas o establecidas por algún individuo o ente en particular para que sean cumplidas por otros, en dado tiempo y espacio. En otras palabras una norma es una pauta que debería ser acatada y tomada en consideración, ya que posibilita ajustar algunas actividades y conductas.

Dentro de este concepto podemos destacar tres tipos de normas:



- Las **Normas Oficiales Mexicanas (NOM)** se definen como regulaciones técnicas cuya observancia es obligatoria. Sirven para regular servicios, productos o procesos que pueden llegar a constituir un peligro para las personas, los animales o el medio ambiente en general.

Dentro de las NOM encontramos la información, requisitos, procedimientos, especificaciones y metodología necesarios que permiten establecer ciertos parámetros evaluables a fin de evitar un riesgo para la población.

Es el Gobierno el encargado de identificar los riesgos, así como de evaluarlos y emitir las NOM, aunque lo más habitual es que durante este proceso intervengan expertos externos en la materia cuyas consideraciones se tienen muy en cuenta. En última instancia las NOM son elaboradas por comités técnicos integrados por representantes de todos los sectores que tengan algún interés en el tema como por ejemplo investigadores, académicos, cámaras industriales, etc.

- **Las Normas Mexicanas (NMX)** son regulaciones técnicas cuya aplicación es voluntaria y que permiten establecer especificaciones de calidad sobre procesos, productos, servicios, sistemas, métodos de prueba, competencias, etc., además de coadyuvar en la orientación del consumidor. Puede darse el caso de que una NMX sea de cumplimiento obligatorio si es referida de forma explícita en una NOM.

Durante muchos años las NMX eran publicadas dentro del Diario Oficial de la Federación y por entidades públicas del gobierno, pero recientemente se cambió la forma en que son difundidas y actualmente se encargan de



darlas a conocer organismos privados que se encuentran relacionados con la materia en cuestión.

En cualquier caso, pese a las diferencias que puedan existir entre ambas, el objetivo último tanto de las NOM y las NMX es el mismo: elevar la calidad en procedimientos para reducir costos y así mejorar la eficiencia, a la vez que se facilita el trabajo a las empresas y se mejora el servicio otorgado al consumidor final.

- **ISO** es la **Organización Internacional para la Estandarización**, que regula una serie de normas para fabricación, comercio y comunicación, en todas las ramas industriales.

Se conoce por ISO tanto a la Organización como a las normas establecidas por la misma para estandarizar los procesos de producción y control en empresas y organizaciones internacionales.

La Organización Internacional para la Estandarización o ISO (que en griego significa "igual") fue creada en 1947, después de la Segunda Guerra Mundial y se convirtió en un organismo dedicado a promover el desarrollo de normas y regulaciones internacionales para la fabricación de todos los productos. Así, se garantiza calidad y seguridad en todos los productos, a la vez que se respetan criterios de protección ambiental.

Actualmente, se trata de una red de instituciones en 157 países, que funciona centralmente en Ginebra, Suiza. A pesar de su alta incidencia a nivel mundial, la participación de estas normas es voluntaria, ya que la ISO no posee autoridad para imponer sus regulaciones.



1.6.2 Normas de apoyo para la NMX-AA-072-SCFI-2001

NOM-001-ECOL-1996.	Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997.
NOM-008-SCFI-1993	Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 14 de octubre de 1993.
NMX-AA-003-1980	Aguas residuales - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980
NMX-AA-014-1980	Cuerpos receptores - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980.
NMX-AA-089/1-1986	Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986.
NMX-AA-115-SCFI-2001	Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.
NMX-AA-116-SCFI-2001	Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.

2. TERMINOLOGÍA (CONCEPTOS FUNDAMENTALES)

2.1. Mensurando

La cantidad determinada en un proceso de medida se llama mensurando véase imagen 2.1. El mensudando puede ser determinado por una *medición directa* o *indirecta*, por ejemplo la temperatura de un cuerpo con un termómetro como medición directa, y de forma *indirecta (medición indirecta)* la medida de la densidad a través de la relación masa/volumen del cuerpo. E

Una medición comienza con una especificación apropiada del mensurando, del método de medición, procedimiento de medición y el principio de medición.

El método de medición es la secuencia lógica de operaciones, generalmente descritas, usadas en la ejecución de las mediciones de acuerdo con un principio de medición determinado. El procedimiento de medición es el conjunto de operaciones, descritas de forma específica, utilizadas en la ejecución de mediciones particulares, de acuerdo a un método de medición determinado. El principio de medición es el fundamento científico del método de medición.

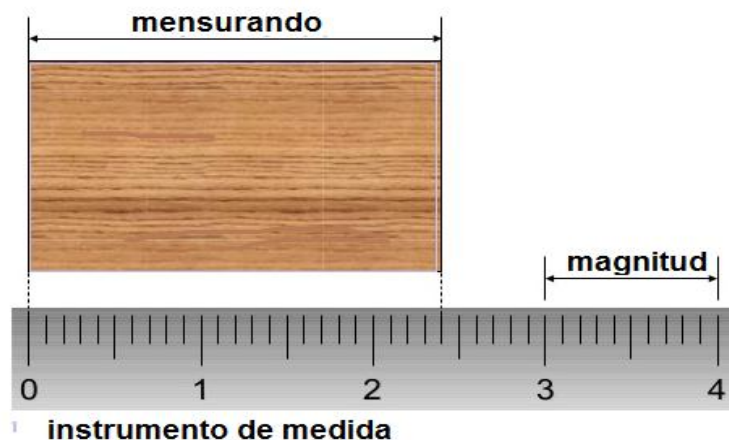


Imagen 2.1 Mensurando

Tomado y modificado de <http://slideplayer.com.br/slide/11745329/>. Consulta diciembre 2017

2.2. Magnitud

Entidad susceptible de ser medida. Es un atributo de un cuerpo, una sustancia o un fenómeno que puede ser descrito cualitativamente. El mismo hecho de que pueda ser medido implica que pueda ser comparado cuantitativamente en base a una referencia. Dicha referencia se transforma en unidad de medición, en la imagen 2.2 se muestra un ejemplo de magnitud. El resultado de la comparación arroja un valor numérico que tiene sentido solamente si viene acompañado del nombre de la unidad de medición que permitió llevar a cabo la comparación .

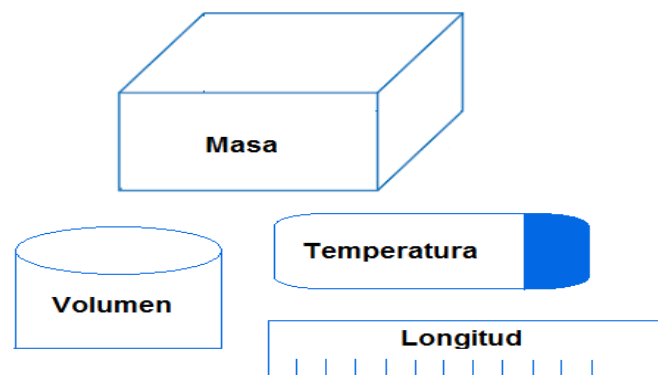


Imagen 2.2 Magnitud

Tomado y modificado de 2007 - 2018 FisicaPractica.com. Consulta diciembre 2017)

2.2.1. Magnitud de Influencia

Se denomina a aquellas que, sin ser objeto de la medida, perturban el sistema de medida o la variable a medir y modifican las correspondientes indicaciones provocando desviaciones que no pueden ignorarse.

Para reducir o eliminar el efecto de las magnitudes de influencia se utilizan diversas técnicas de compensación que consisten, básicamente, en modificar el diseño o añadir nuevos componentes al sistema de medida.

2.3. Valor (de una magnitud)

Expresión cuantitativa de una magnitud particular, manifestada generalmente en la forma de una unidad de medición multiplicada por un número por ejemplo; longitud de una varilla: 5,34 m.

Una magnitud que no pueda ser expresada como una unidad de medición multiplicada por un número puede ser expresada con referencia a una escala convencional o a un procedimiento de medición o ambos.

El valor de una magnitud puede ser positivo, negativo o cero.

2.3.1. Valor Verdadero

El valor verdadero de un mensurando es una cantidad intrínsecamente desconocida, pues solo podría determinarse mediante una medición perfecta, sin errores. Realmente no existe un valor verdadero, por lo tanto, lo único que se puede hacer es dar un valor “estimado” de dicha magnitud, en la imagen 2.3 se puede observar gráficamente el valor verdadero.

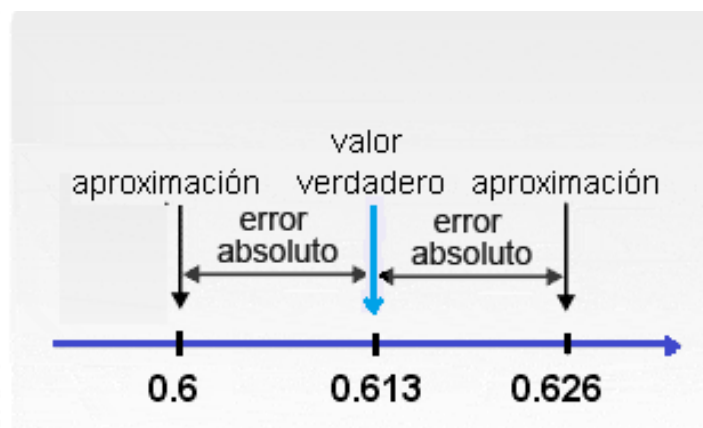


Imagen 2.3 Valor verdadero

Tomado y modificado de <https://metodosnumericossite.wordpress.com/2016/10/05/tipos-de-errores/>. Consulta diciembre 2017



2.3.2. Valor Convencionalmente Verdadero

Valor atribuido a una magnitud particular y aceptada, algunas veces por convención, como un valor que tiene una incertidumbre apropiada para un propósito determinado. Ejemplo: el valor recomendado por CODATA (1986) para la constante de Avogadro es $N_A: 6,022\ 1367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

El valor convencionalmente verdadero es algunas veces llamado, valor asignado, mejor valor estimado, valor convenido o valor de referencia.

Con frecuencia se utiliza un gran número de resultados de mediciones para establecer un valor convencionalmente verdadero.

2.3.3. Valor Nominal

Valor redondeado o aproximado de una característica de un instrumento de medición que proporciona una guía para su uso. Ejemplos: El valor de 1 L marcado en un matraz volumétrico de una sola marca.

2.4. Error

El error se define como la diferencia entre el valor verdadero y el obtenido experimentalmente. Toda medida experimental lleva asociada un error, no existiendo forma de conocer el verdadero valor de la magnitud medida.

Si el valor real de una magnitud es μ y el resultado de una medida cualquiera es x , su error se define por $e = x - \mu$ (con este criterio, para que el error sea positivo si la medida es por exceso y negativo en caso contrario).

Los errores se pueden clasificar en dos grupos: *errores sistemáticos* y *errores aleatorios*.



Cabría añadir los *errores evidentes*, que son consecuencia de falta de cuidado, ineptitud, indolencia o mala suerte.

2.4.1. Error Aleatorio

Cuando se hacen repeticiones de una medida en las mismas condiciones, las lecturas obtenidas en general son diferentes. Estas variaciones no son reproducibles de una medición a otra y su valor es diferente para cada medida.

Las causas de estos errores son incontrolables por el experimentador. Los errores aleatorios son en su mayoría, de magnitud muy pequeña y para un gran número de mediciones se obtienen tantas desviaciones positivas como negativas.

Aunque con los errores aleatorios no se pueden hacer correcciones para obtener los valores más concordantes con el real, si se emplean métodos estadísticos que pueden llegar a algunas conclusiones relativas al valor más probable en un conjunto de mediciones.

El error aleatorio en una partícula e_α depende del número de veces que se repita la medida (n) a través de la relación:

$$e_\alpha \propto \frac{1}{\sqrt{n}}$$

A medida que se tomen más mediciones, el valor del error aleatorio disminuye.

Pueden tener lugar en los dos sentidos (por exceso y por defecto) con igual probabilidad y reducirse hasta límites aceptables, pero jamás anularse, sea cual fuere el operador o el método empleado. Su valor establece la máxima bondad que puede alcanzarse en una medida, y que nunca superará a la reproducibilidad del instrumento utilizado, por ejemplo, la sensibilidad de la balanza analítica.

2.4.1.1. Cifras Significativas

Los errores aleatorios se consignan por el número de cifras significativas con que se expresa la magnitud, cifras que reflejan el número de dígitos necesarios para describir el valor de la magnitud sin alterar la precisión (son significativos todos los dígitos exactos más el primero incierto). Cuando no se indica la precisión se presupone que la última cifra significativa oscila entre más y menos una unidad.

La representación exponencial facilita la ubicación de la coma decimal sin alterar la precisión, de forma que el factor exponencial sólo localiza la parte decimal, no contando en cuanto al número de cifras significativas, ejemplo: El número de Avogadro representando con 4 cifras significativas será $N_A=6,023 \times 10^{23}$.

2.4.1.2. Cálculo de Errores Aleatorios

Para calcular los errores aleatorios existen dos métodos: el *ordinario* basado en el principio del error máximo, y el *estadístico* basado en cálculo de probabilidades. El método ordinario establece que en una serie de medidas los errores se suman en todo momento, mientras que el método estadístico considera que por sucesivas repeticiones los errores tienden a compensarse.

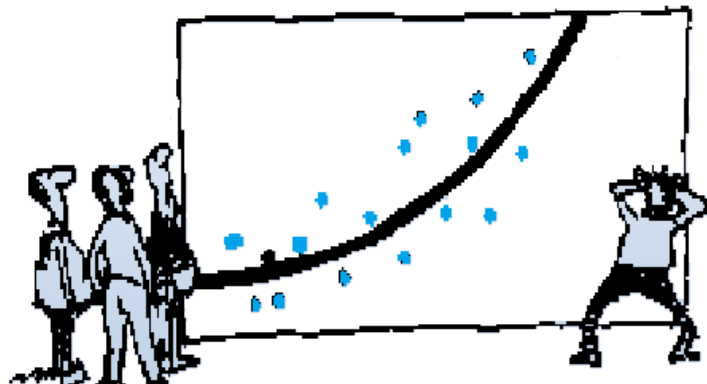


Imagen 4.4. Error aleatorio

Tomado y modificado de Guía técnica colombiana gtc-iso/iec 99. Consulta diciembre 2017

2.4.2. Error Sistemático

Los errores sistemáticos tienen un valor definido y una causa asignable y son de la misma magnitud para mediciones repetidas que se efectúan de la misma forma, es decir, se pueden estimar con patrones adecuados, pero no son directamente calculables, y deben eliminarse de la experimentación para que no superpongan su acción a la de los errores aleatorios.

Los errores sistemáticos llevan a un sesgo en el resultado de la medición. Los errores sistemáticos son de tres tipos: instrumentales, personales y de método.

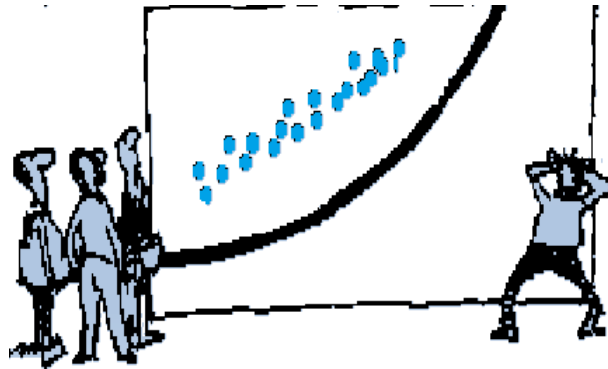


Imagen 4.5. Error sistemático

Tomado y modificado de Guía técnica colombiana gtc-iso/iec 99. Consulta diciembre 2017

2.4.2.1. Errores Instrumentales

Son aquellos originados por el mal funcionamiento de los instrumentos, calibraciones defectuosas o por el uso en condiciones inapropiadas. Entre las fuentes características de los errores instrumentales están los circuitos electrónicos, reactivos conteniendo impurezas, errores de calibración en los medidores, balanzas y equipos volumétricos, etc.

Los errores instrumentales sistemáticos se detectan y/o corrigen mediante la calibración con patrones adecuados.



2.4.2.2. Errores Personales

Son aquellos que se introducen en la medición como consecuencia de los criterios que debe adoptar el personal. Por ejemplo: El cálculo de la posición de un indicador entre dos divisiones de la escala.

El sesgo numérico es otra fuente de error sistemático personal que aparece a menudo y varía considerablemente de una persona a otra. Los sistemas de lectura con pantallas digitales e instrumentos computalizados eliminan este sesgo.

Los errores personales puede reducirse al mínimo con cuidado y autodisciplina, por tanto, se desarrolla el hábito de comprobar de manera sistemática por duplicado las lecturas de los instrumentos.

2.4.2.3. Error del Método

Se presenta cuando se lleva a cabo la determinación de una medida, mediante un método que no es idóneo para tal fin.

A menudo los errores de método aparecen como consecuencia del comportamiento químico o físico no ideal de los reactivos y de las reacciones en las que se basa un análisis, por ejemplo: Las reacciones químicas lentas o incompletas, las pérdidas por volatilidad, la inestabilidad de los reactivos, contaminantes e interferencias químicas.

Los errores sistemáticos de método son más difíciles de detectar y corregir que los errores instrumentales y personales. Por ello se requiere la validación del método mediante el empleo en el análisis de materiales patrón o de referencia.

Las concentraciones de los analitos de estos patrones deben conocerse con un alto grado de certeza.



2.5. Exactitud y Precisión

2.5.1. Exactitud

El VIM define la exactitud de medida como la proximidad existente entre un valor medido y un valor verdadero de un mensurando. Así pues, una medición es más exacta cuanto más pequeño es el error de medida. Se suele decir también que una medida es más exacta cuando ofrece una incertidumbre de medida más pequeña.

La exactitud es un término relativo en el sentido de que un método es exacto o inexacto dependiendo en gran medida de las necesidades del científico y de las dificultades del problema del analítico.

La exactitud se expresa con función del error absoluto o del error relativo. El error absoluto E de la media o promedio \bar{x} de un pequeño conjunto de análisis repetidos se expresa mediante la relación

$$E = \bar{x} - x_t$$

Donde

x_t = valor verdadero o aceptado de la cantidad que está en proceso de medición.

Con frecuencia es útil expresar la exactitud en términos del error relativo E_r , donde

$$E_r = \frac{\bar{x} - x_t}{x_t} \times 100\%$$

A menudo, el error relativo se expresa en forma de porcentaje; en otros casos, el cociente se multiplica por 1000, y no por 100%, para dar el error en partes por mil. Si los errores, absoluto o relativo, llevan un signo positivo, indica que el resultado medido es mayor que el valor verdadero y un signo negativo expresa el caso contrario.

2.5.2. Precisión

El VIM, define el concepto precisión de medida como la proximidad existente entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones específicas. Estas condiciones se denominan principalmente condiciones de repetibilidad, o de reproducibilidad.

Se utilizan tres términos para describir la precisión de un conjunto de datos repetidos: desviación estándar, varianza y coeficiente de variación

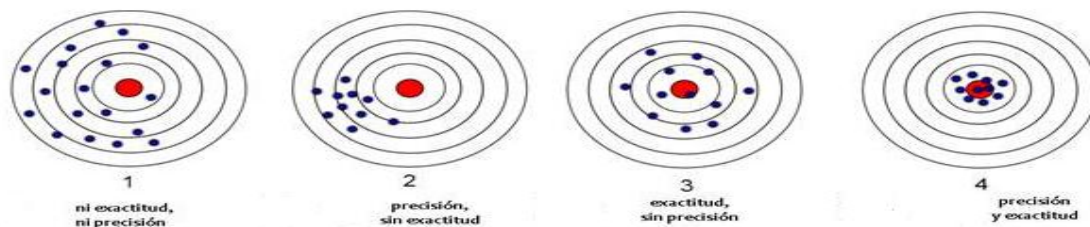


Imagen 4.6. Precisión y exactitud

Tomado y modificado de La metrología y sus conceptos clave Por: *Julio César Santana* 11 agosto 2015. Consulta diciembre 2017

2.6. Incertidumbre de Medida

La incertidumbre de medida se define como parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza. Es la duda que existe respecto a resultado de una medición.



El parámetro puede ser, una desviación típica, denominada incertidumbre típica de medida (o un múltiplo de ella), o la semiamplitud de un intervalo con una probabilidad de cobertura determinada.

La incertidumbre de medida incluye numerosas componentes como:

- Evaluación tipo A de la incertidumbre de medida. Evaluación de una componente de la incertidumbre de medida mediante un análisis estadístico de los valores medidos obtenidos bajo condiciones de medida definidas como, condición de repetibilidad, condición de precisión intermedia y condición de reproducibilidad.
- Evaluación tipo B de la incertidumbre de medida. Evaluación de una componente de la incertidumbre de medida de manera distinta a una evaluación tipo A.

EJEMPLOS

Evaluación basada en informaciones

- asociadas a valores publicados y reconocidos; valor de un material de referencia certificado.
- obtenidas a partir de un certificado de calibración; a partir de la clase de exactitud de un instrumento de medida verificado y a partir de los límites procedentes de la experiencia personal.
- Incertidumbre debida a la definición: Resultante de la falta de detalles en la definición del mensurando. Es la incertidumbre mínima que puede obtenerse en la práctica para toda medición de un mensurando, también denominada “incertidumbre intrínseca”.



2.6.1. Tipos de Incertidumbre

- Incertidumbre típica de medida: Incertidumbre de medida expresada como una desviación típica.
- Incertidumbre típica combinada de medida: Incertidumbre típica obtenida a partir de las incertidumbres típicas individuales asociadas a las magnitudes de entrada de un modelo de medición.
- Incertidumbre típica relativa de medida: Cociente entre la incertidumbre típica y el valor absoluto del valor medido.
- Incertidumbre objetivo: Incertidumbre de medida especificada como un límite superior y elegido en base al uso previsto de los resultados de medida.
- Incertidumbre expandida de medida: Se denomina “incertidumbre global” y se define como el producto de una incertidumbre típica combinada y un factor mayor que uno.

2.7. Repetibilidad

Condición de medición, dentro de un conjunto de condiciones que incluye el mismo procedimiento de medida, los mismos operadores, el mismo sistema de medida, las mismas condiciones de operación y el mismo lugar, así como mediciones repetidas del mismo objeto o de un objeto similar en un periodo corto de tiempo.

En química, el término “condición de precisión intra-serie” se utiliza algunas veces para referirse a este concepto.



2.8. Reproducibilidad (Precisión Intermedia)

Condición de medición, dentro de un conjunto de condiciones que incluye diferentes lugares, operadores, sistemas de medida y mediciones repetidas de los mismos objetos u objetos similares.

2.9. Trazabilidad

La trazabilidad metrológica, se define como propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida.

En esta definición, la referencia puede ser la definición de una unidad de medida, mediante una realización práctica, un procedimiento de medida que incluya la unidad de medida cuando se trate de una magnitud no ordinal, o un patrón. La trazabilidad metrológica requiere una jerarquía de calibración establecida.

La especificación de la referencia debe incluir la fecha en la cual se utilizó dicha referencia, junto con cualquier otra información metrológica relevante sobre la referencia, tal como la fecha en que se haya realizado la primera calibración en la jerarquía.

La ILAC considera que los elementos necesarios para confirmar la trazabilidad metrológica son:

- Una cadena de trazabilidad metrológica ininterrumpida a un patrón internacional o a un patrón nacional.
- Una incertidumbre de medida documentada.



- Un procedimiento de medida documentado
- Una competencia técnica reconocida
- La trazabilidad metrológica al SI y los intervalos entre calibraciones

2.9.1. Cadena de Trazabilidad Metrológica

Sucesión de patrones y calibraciones que relacionan un resultado de medida con una referencia. Se define mediante una jerarquía de calibración.

2.10. Calibración

Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación.

Puede expresarse mediante una declaración, una función de calibración, un diagrama de calibración, una curva de calibración o una tabla de calibración. En algunos casos, puede consistir en una corrección aditiva o multiplicativa de la indicación con su incertidumbre correspondiente.



2.10.1. Diagrama de calibración

Expresión gráfica de la relación entre una indicación y el resultado de medida correspondiente.

Un diagrama de calibración es la banda del plano definido por el eje de las indicaciones y el eje de los resultados de medida, que representa la relación entre una indicación y un conjunto de valores medidos. Corresponde a una relación “uno a varios”, y el ancho de banda para una indicación determinada proporciona la incertidumbre instrumental.

Otras expresiones de la relación pueden ser una curva de calibración con las incertidumbres de medida asociadas, una tabla de calibración, o un conjunto de funciones.

Se refiere a una calibración cuando la incertidumbre instrumental es grande en comparación con las incertidumbres de medida asociadas a los valores de los patrones.

2.10.2. Curva de Calibración

Expresión de la relación entre una indicación y el valor medido correspondiente. Una curva de calibración expresa una relación biunívoca, que no proporciona un resultado de medida, ya que no contiene información alguna sobre la incertidumbre de medida.

2.10.3. Jerarquía de Calibración

Secuencia de calibraciones desde una referencia hasta el sistema de medida final, en la cual el resultado de cada calibración depende del resultado de la calibración precedente.

Los elementos de una jerarquía de calibración son patrones y sistemas de medida utilizados según procedimientos de medida.

2.11. Intervalo Lineal

Es la capacidad de un método analítico para dar resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito dentro de un intervalo dado, como se puede observar en la imagen 4.7.

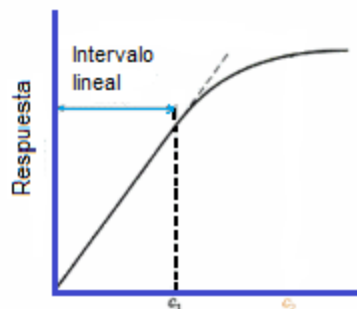


Imagen 4.7. Intervalo lineal

Tomado y modificado de <https://www.slideshare.net/jorleza/analisis-instrumental-unidad-1/>. Consulta diciembre 2017

2.12. Límite de Cuantificación

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

2.13. Límite de Detección

Es la concentración más baja a la cual puede detectarse el analito pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones experimentales establecidas, como se puede observar en la siguiente imagen (4.8).

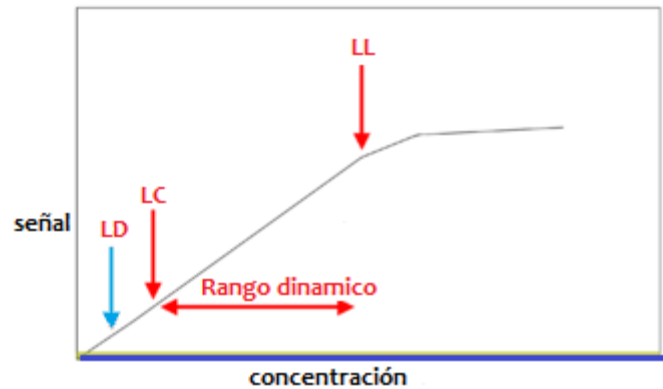


Imagen 4.8. Límite de detección

Tomado y modificado de Yáñez Vera Rigoberto Marcelo. Validación métodos analíticos cuantitativos, cualitativos y semicualitativos. Universidad mayor. Diciembre 2011. Consulta diciembre 2017

2.14. Intervalo de Trabajo

Intervalo comprendido entre el nivel más bajo y más alto de concentración (incluyendo dichas concentraciones) y para las que se ha demostrado que el analito es cuantificado con un nivel de precisión, exactitud y linealidad adecuadas al objetivo del método. En la imagen 4.9 se puede observar este intervalo.

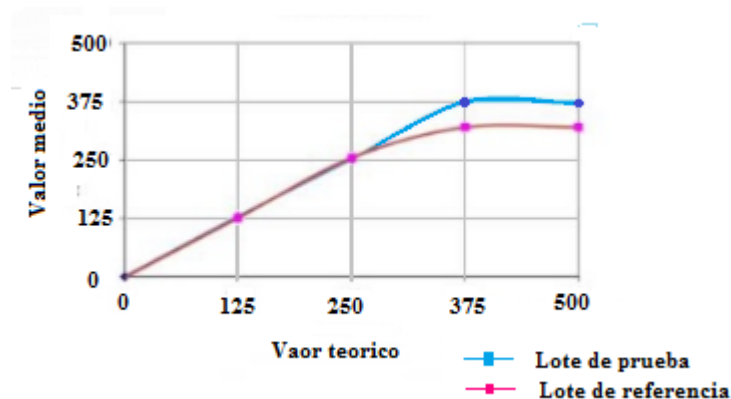


Imagen 4.9. Intervalo de trabajo

Tomado y modificado de <https://es.slideshare.net/karlosgb/validacin-y-verificacin-de-exmenes-de-laboratorio-clnico>
Consulta diciembre 2017

2.15. Recuperación (Recobro)

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

2.16. Sesgo

Es la diferencia entre el valor promedio obtenido de los resultados de prueba con respecto a un valor de referencia aceptado o conocido. En la siguiente (4.10) imagen se muestra el sesgo gráficamente.



Imagen 4.10. Sesgo

Tomado y modificado de <http://slideplayer.es/slide/1129493/>. Consulta diciembre 2017



3. APLICACIÓN DE CONCEPTOS METROLÓGICOS

En este capítulo se ejemplificarán algunos de los conceptos metroológicos antes mencionados, en la aplicación de la NMX-AA-072-SCFI-2001 “DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS”. Por medio de un proceso de confirmación (validación) y cálculo de incertidumbre.

El proceso de validación y la memoria de cálculo de incertidumbre fueron proporcionados por Grupo CENCON “Centro de Control Total de Calidades”, el cual es un laboratorio analítico de tercería, acreditado.

Cabe mencionar que son documentos que no fueron modificados por condición de la empresa, y solo es material de apoyo para este trabajo de tesis.

3.1. Informe de validación

3.1.1. Objetivo:

Evaluar el Intervalo lineal y de trabajo, límite de cuantificación, recuperación, repetibilidad, precisión intermedia e Incertidumbre en la determinación de dureza.
NMX-AA-072-SCFI-2001

3.1.2. Alcance:

Aplica para aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

3.1.3. Método de Ensayo

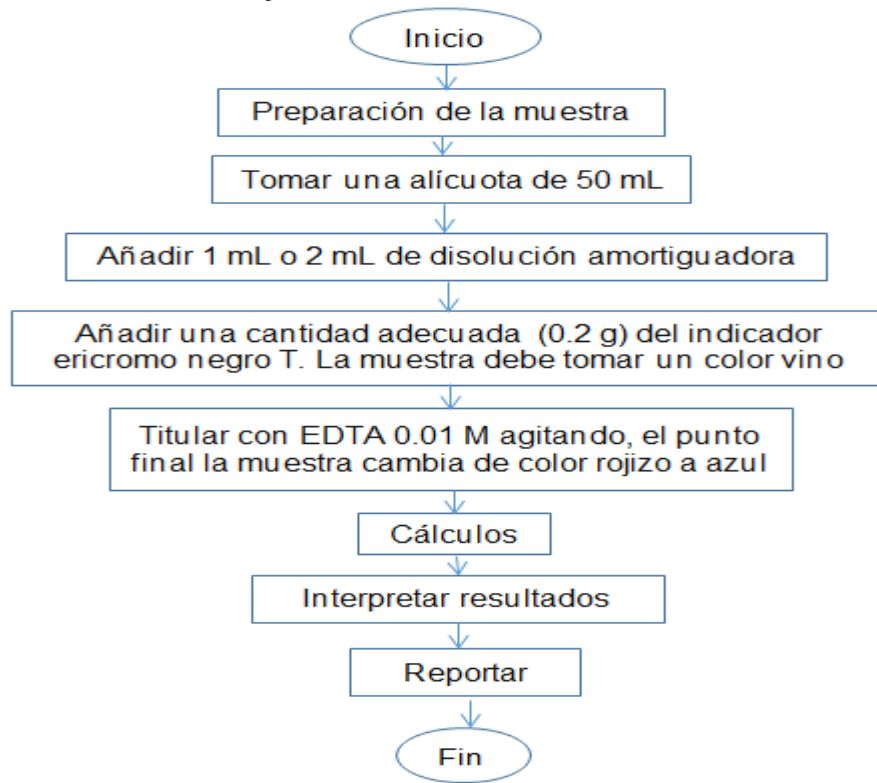


Figura 5.1. Método de ensayo

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

3.1.4. Equipo y/o Instrumentos de Medición

En la tabla 3.1 se muestra el equipo y los instrumentos de medición utilizados.

Tabla 3.1 Equipo e instrumentos de medición

Equipo	Marca	Modelo	No. Serie	Código interno	Intervalo de trabajo
Balanza analítica	Sartorius	CP224S	14609285	CCE-044	0.0001g a 220g
Horno de Secado	Red Lion	T 48	100801	CCE – 028	105°C±2°C
Termómetro de inmersión parcial	Brannan	Sin modelo	41/028/8	CCE-047	-10 a 260°C

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

3.1.5. Materiales

3.1.5.1. Material de uso general

- Mortero con pistilo
- Espátula de acero inoxidable
- Matraz Erlenmeyer de 250mL

Vaso de precipitado

3.1.5.2. Material volumétrico

En la tabla 3.2 se muestra el material volumétrico utilizado.

Tabla 3.2 Material volumétrico

Descripción	Marca	Clave	Volumen nominal	Volumen real
Matraz 1 L	Brand	Eco E-4	1000 mL	1000.24 mL
Matraz 200 mL	Brand	Eco M-1	200 mL	199.95 mL
Pipeta 50 mL	Brand	Eco Oct-1	50 mL	49.9582 mL
Pipeta 2.5 mL	Brand	Eco C-6	2.5 mL	2.5055 mL
Pipeta 4 mL	Kimax	Eco E-4	4 mL	3.9927 mL
Pipeta 10 mL	Brand	Eco AB-1	10 mL	9.9896 mL
Pipeta 25 mL	Brand	Eco F-2	25 mL	25.0277 mL
Pipeta 40 mL	Brand	Eco C-2	40 mL	39.9582 mL
Pipeta 5 mL	Brand	Eco E-4	5 mL	4.9889 mL
Pipeta 50 mL	Brand	Eco E-7	50 mL	50.0320 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco 14	50 mL	50 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco 11	50 mL	49.9743 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco 13	50 mL	49.9714 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco 15	50 mL	49.9800 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco 10	50 mL	49.9900 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco AB-1	50 mL	49.9432 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco AB-6	50 mL	49.9499 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco EXIII	50 mL	49.9823 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco AB-3	50 mL	49.9537 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco E-IX	50 mL	49.9645 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco AB-5	50 mL	49.9661 mL
Matraz 50 mL	Brand	ECO AB-4	50 mL	49.9591 mL
Matraz 50 mL	Brand	ECO C-15	50 mL	49.9620 mL
Matraz 200 mL	Brand	Eco M-3	200 mL	200.10 mL
Pipeta 2.5 mL	Brand	Eco E-3	2.5 mL	2.5039 mL
Pipeta 4 mL	Kimax	Eco E-3	4 mL	3.9936 mL

Pipeta 10 mL	Brand	Eco E-13	10 mL	9.9962 mL
Pipeta 25 mL	Brand	Eco F-5	25 mL	25.0355 mL
Pipeta 40 mL	Brand	Eco C-2	40 mL	39.9582 mL
Pipeta 5 mL	Brand	Eco E-8	5 mL	4.9959 mL
Pipeta 50 mL	Brand	Eco Oct-3	50 mL	49.9744 mL
Bureta 50 mL	Brand	Eco E-5	50 mL	50.0326 mL
Matraz 50 mL	Brand	ECO AB-4	50 mL	49.9591 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco AB-3	50 mL	49.9537 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco 13	50 mL	49.9714 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco 15	50 mL	49.9800 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco AB-1	50 mL	49.9432 mL
Matraz 50 mL	Brand	Eco AB-2	50 mL	49.9754 mL

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo GENCON. Consulta agosto 2017

3.1.6. Reactivos

En la tabla 3.3 se muestran los reactivos utilizados.

Tabla 3.3. Reactivos

Nombre	Marca	Grado	Pureza	Presentación	Lote
Cloruro de amonio	Fermont	reactivo	99.9%	500 g	210501
Sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético dihidratado EDTA	Fermont	reactivo	99.3%	500 g	126320
Sulfato de magnesio heptahidratado (MgSO ₄ ·7H ₂ O)	J.T. Baker	reactivo	100.4%	500 g	00042622
Hidróxido de amonio	Fermont	reactivo	29.5%	2500 mL	346241
Cloruro de sodio	Fermont	reactivo	99.3%	2500 g	326161
Indicador de negro de eriocromo T	Sigma	reactivo	Sin pureza	100 g	39IX
Rojo de metilo	Sigma	reactivo	Sin pureza	25 g	110F-094
Carbonato de calcio anhidro (CaCO ₃) patrón de referencia.	Merck	Patrón de referencia	99.98%	50 g	112410G
Carbonato de calcio anhidro (CaCO ₃) reactivo caduco.	Merck	Reactivo control	100.09%	50 g	72410D
Ácido clorhídrico concentrado (HCl)	Fermont	reactivo	36.8%	2500 mL	435543
Ácido nítrico (HNO ₃) (para preservar)	Fermont	reactivo		2500 mL	

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo GENCON. Consulta agosto 2017



- **Solución amortiguadora de dureza.**

Se mezcló 1,1793 g de sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético dihidratado y 0,7808 g de sulfato de magnesio heptahidratado, se diluyó a 50 mL con agua. Se disolvió 16,9005 g de cloruro de amonio en 143 mL de hidróxido de amonio concentrado. Se le adicionó la solución anterior y se aforó a 250 mL.

Bitácora: SR27F005

- **Indicador rojo de metilo.**

Se pesó 0,1 g de la sal de sodio del rojo de metilo y se aforó a 100 mL con agua.

Bitácora: SRD-02 F-076.

- **Indicador negro de eriocromo T.**

Se pesaron 0,5009 g de indicador negro de eriocromo T y se le agregaron 100,0486 g de Cloruro de sodio y se trituroó en el mortero hasta formar una mezcla homogénea.

Bitácora: SR-27- F003

- **Disolución de hidróxido de amonio 3N.**

Se toma 12 mL de hidróxido de amonio y se afora a 50mL con agua destilada.

Bitácora: SR-27 F-004

- **Disolución de ácido clorhídrico (1:1).**

Se tomó 100 mL de ácido clorhídrico y se diluyó en 100 mL de agua destilada.



- **Soluciones de referencia. Disolución de EDTA**

Se pesó 3,723 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético dihidratada; se disolvió en agua destilada y se diluyó a 1L. Se valoró con una disolución de carbonato de calcio.

- **Valoración de la Solución de EDTA (0,01M).**

Se tomó 10,0 mL de la solución estándar de carbonato de calcio y se diluyó en 50 mL con agua destilada en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se agregó de 1 a 2 mL de la solución amortiguadora (el necesario para llevar la solución a un pH de $10,0 \pm 0,1$), se añadió aproximadamente 0,2 g del indicador negro de eriocromo y se tituló con la solución estándar de E.D.T.A, lentamente, con agitación continua, hasta el vire rojo-azul.

Con el objeto de lograr un vire preciso en la titulación, se sugiere empezar a titular con aproximadamente 25 mL de la dilución diluida de carbonato de calcio y una vez logrado el vire, agregar un exceso de titulante, añadir el resto de la solución y terminar la titulación.

Calcular el factor F con la fórmula siguiente:

$$F = \frac{mgCaCO_3 \times 10}{gasto \text{ mL EDTA}}$$

$$F = \text{Es la relacion de } mg \text{ CaCO}_3 / ml \text{ EDTA}$$



Se realizó la valoración por triplicado y se calculó el promedio de las réplicas así como su desviación estándar, finalmente se obtuvo el coeficiente de variación el cual no debe exceder al 2%.

Bitácora: SV-16 F-345

- **Disolución de carbonato de calcio (1 mg/mL).**

Se pesó 1,0 g de carbonato de calcio anhidro (patrón primario o reactivo especial bajo en metales pesados, álcalis y magnesio) en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Colocar un embudo en el cuello del matraz y añadir poco a poco el ácido clorhídrico (1:1) hasta la disolución total del carbonato de calcio. Se añadió 200 mL de agua destilada y llevó a ebullición durante unos minutos para eliminar el CO₂. Se enfrió, se añadió unas gotas de indicador rojo de metilo y se ajustó al color naranja intermedio por adición de hidróxido de amonio 3N o ácido clorhídrico 1:1 según se requiera. Se transfirió a un matraz y se aforó a 1L con agua destilada (1 mL = 1,0 mg de CaCO₃).

$$\frac{mgCaCO_3}{mL} = \frac{gCaCO_3 \times \%Pureza \times 10}{aforo (mL)}$$

Bitácora: SR-25 F-184

3.1.7. Muestras

Se recolectó un volumen de muestra, homogéneo y representativo, de aproximadamente 2000 mL en un frasco de polietileno. Se utilizó una muestra simple. La muestra se analizó, para determinar la concentración inicial de dureza total como se puede ver en la tabla 3.4. Concentración inicial = Menor a 10mg/L.

Tabla. 3.4 Concentración inicial de dureza total

Nivel	Datos	Alícuota de Solución Control (mL)	Aforo (mL)	mg CaCO ₃ /L teórico
1	1	4	50	20.018
	2	4	50	20.018
	3	4	50	20.018
	4	4	50	20.018
	5	4	50	20.018
	6	4	50	20.018
2	1	2.5	50	50.045
	2	2.5	50	50.045
	3	2.5	50	50.045
3	1	10	50	200.18
	2	10	50	200.18
	3	10	50	200.18
4	1	25	50	500.45
	2	25	50	500.45
	3	25	50	500.45
5	1	45	50	900.81
	2	45	50	900.81
	3	45	50	900.81

*Nota: Para obtener la concentración teórica de 20.018 mg/L de CaCO₃ se realizó una disolución intermedia de 250 mg/L CaCO₃ a partir de la solución de 1000 mg/L de CaCO₃. Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

3.1.8. Desarrollo Experimental

3.1.8.1. Intervalo lineal

- Se determinó por triplicado muestras equivalentes a 20, 50, 200, 500 y 900 mg CaCO₃/L.

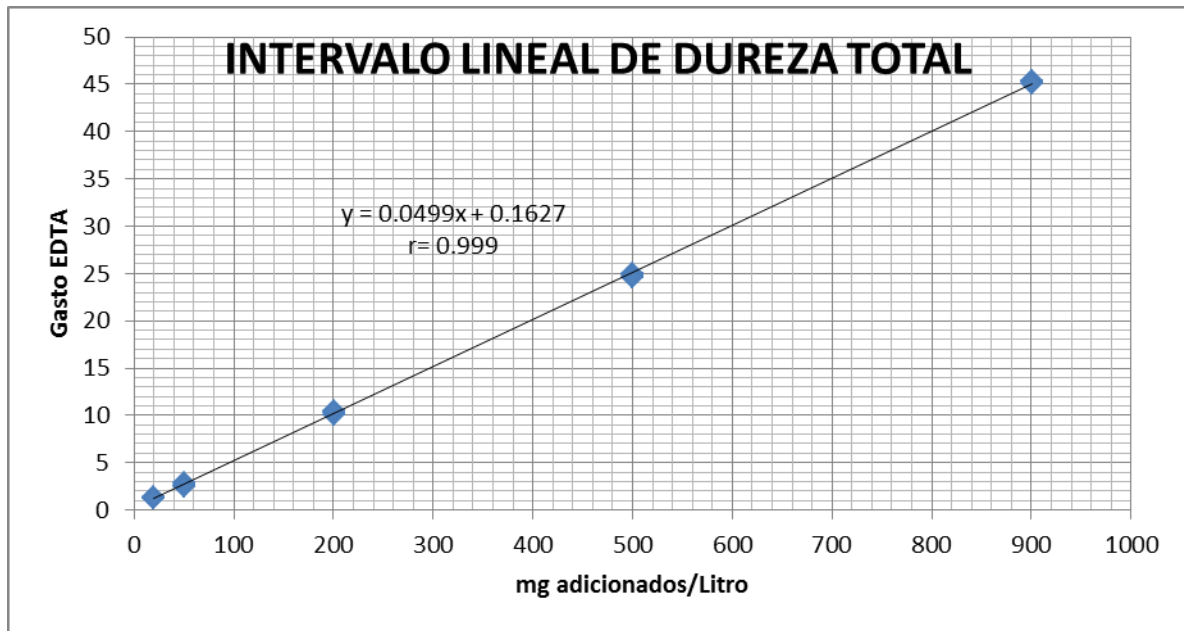
- Se determinó el contenido de Dureza Total en mg CaCO_3/L de las 15 muestras, por un mismo analista bajo las mismas condiciones como se muestra en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Contenido de Dureza Total en mg CaCO_3/L

Nivel	mg CaCO_3/L adicionados	mL gastados de EDTA 0,01 M
1	20.018	1.2
	20.018	1.3
	20.018	1.2
2	50.045	2.6
	50.045	2.8
	50.045	2.5
3	200.18	10.0
	200.18	10.3
	200.18	10.5
4	500.45	25.0
	500.45	24.8
	500.45	24.6
5	900.81	45.4
	900.81	45.3
	900.81	45.0

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

- Con estos datos se determinó el valor del volumen ajustado (\hat{y}) para cada valor de concentración empleando la siguiente ecuación $\hat{y} = mx + b_0$. Se obtuvo esta ecuación por mínimos cuadrados utilizando los datos del intervalo lineal.



Gráfica 3.1 Intervalo lineal de dureza

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

- Se graficaron los valores de volumen gastado experimental (y) vs los valores de concentración añadida (x). Se verificó de manera visual la existencia de linealidad de los datos (gráfica 3.1).
- Se calcularon los valores residuales (tabla 3.6). (Diferencia entre volumen experimental (y) y el valor de los volúmenes ajustados (\hat{y}), para dureza total).

Tabla 3.6 Valores residuales

Nivel	mg CaCO ₃ /L adicionada (x)	mL gastados de EDTA 0.01 M (y)	mL gastados de EDTA 0.01 M ajustados (y')	Valor residual
N1	20.018	1.2	1.16098229	0.03901771
	20.018	1.3	1.16098229	0.13901771
	20.018	1.2	1.16098229	0.03901771
N2	50.045	2.6	2.65834067	-0.05834067
	50.045	2.8	2.65834067	0.14165933
	50.045	2.5	2.65834067	-0.15834067
N3	200.18	10.0	10.1451326	-0.14513257
	200.18	10.3	10.1451326	0.15486743
	200.18	10.5	10.1451326	0.35486743
N4	500.45	25.0	25.1187164	-0.11871637
	500.45	24.8	25.1187164	-0.31871637
	500.45	24.6	25.1187164	-0.51871637
N5	900.81	45.4	45.0834948	0.31650523
	900.81	45.3	45.0834948	0.21650523
	900.81	45.0	45.0834948	-0.08349477

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

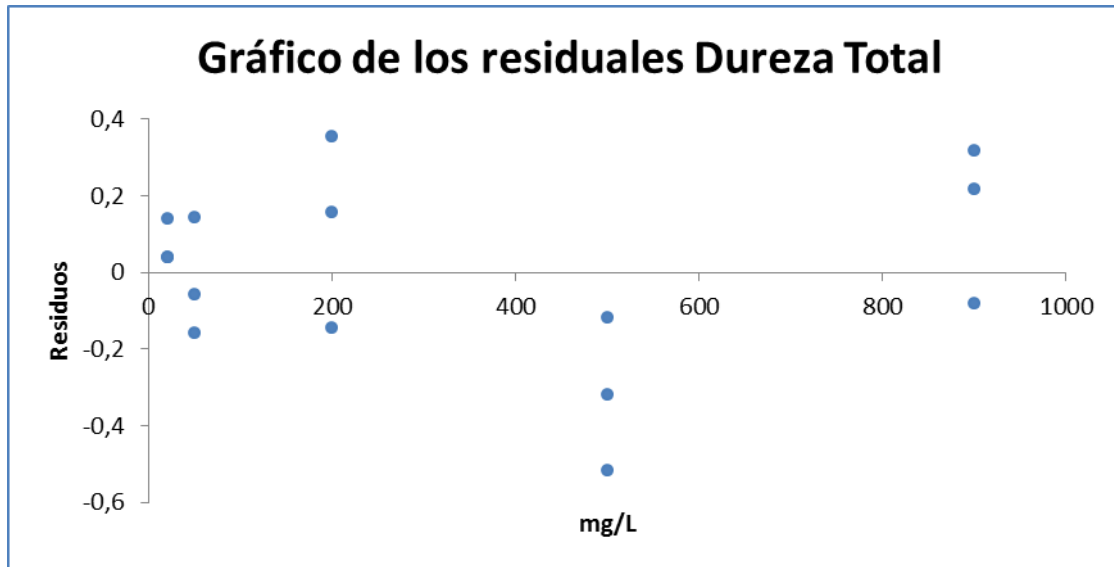
- Se calculó el intervalo de confianza del intercepto (IC_{b₀}) y se reportó el intervalo en mg CaCO₃/L.

Tabla 3.7 Intervalo de confianza del intercepto

Pendiente:	b₁ ó m	0.0499
Ordenada al origen:	b₀	0.1627
Coefficiente de correlación:	R	0.9999
Desviación estándar de la regresión:	S_{y/x}	0.2450
Desviación estándar de la ordenada al origen:	Sb₀	0.0900
Intervalo de confianza del intercepto:	IC(b₀)	<i>Inferior 95%</i>
		<i>Superior 95%</i>
		-0.0317 0.3572

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

- Se graficó el valor residual ($\bar{y} - y$) vs cada nivel de mg CaCO_3/L (x). Se verificó que exista una distribución aleatoria de los mg/L. (grafica 3.2).



Gráfica 3.2 Valor residual

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

3.1.8.2. Intervalo de trabajo

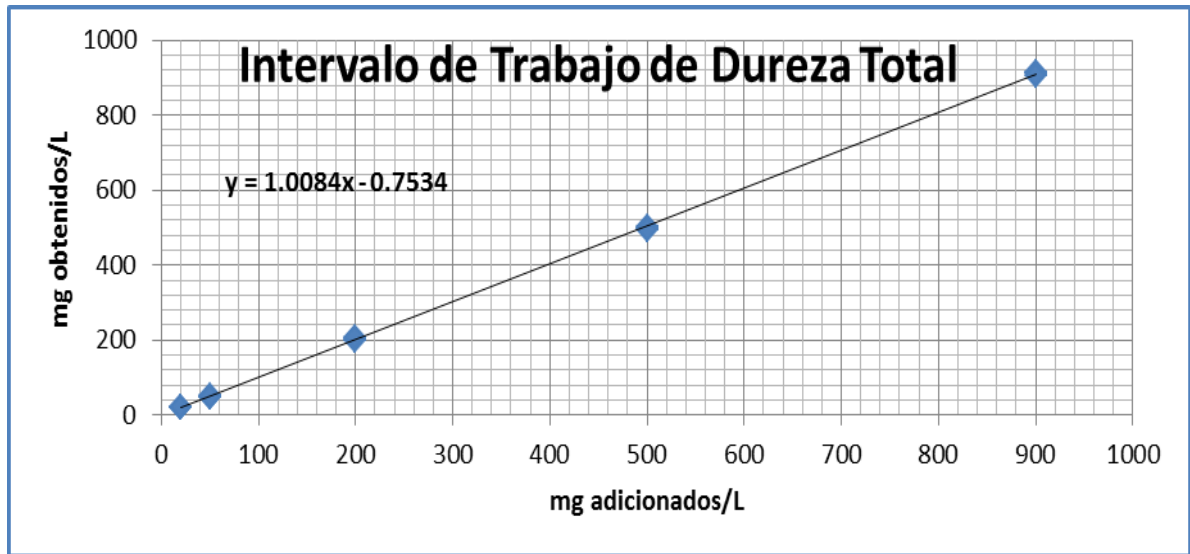
- Con los datos obtenidos en la prueba de linealidad, se calcularon los mg CaCO_3/L obtenidos (y) para cada uno de los niveles de mg CaCO_3/L adicionados (x) como se muestra en la tabla 3.8.
- Se calculó la cantidad recuperada y el coeficiente de variación para cada nivel del intervalo.

Tabla 3.8 mg CaCO₃/L obtenidos

Nivel	mg CaCO ₃ adicionados/L (x)	mg CaCO ₃ obtenidos/L (y)	% Recuperación	Promedio \bar{X}	Desviación estándar S	% CV
N1	20.018	20.222	101.02	104.39	5.8312	5.5862
	20.018	22.2442	111.12			
	20.018	20.222	101.02			
N2	50.045	48.5328	96.98	98.33	6.1712	6.2762
	50.045	52.5772	105.06			
	50.045	46.5106	92.94			
N3	200.18	198.1756	99.00	101.69	2.5418	2.4994
	200.18	204.2422	102.03			
	200.18	208.2866	104.05			
N4	500.45	501.5056	100.21	99.40	0.8100	0.8149
	500.45	497.4612	99.40			
	500.45	493.4168	98.59			
N5	900.81	914.0344	101.47	101.09	0.4676	0.4625
	900.81	912.0122	101.24			
	900.81	905.9456	100.57			

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

- Se graficó la concentración obtenida (y) vs la concentración adicionada (x) como se muestra a continuación (grafica 3.3). Se calculó la ecuación de la recta mediante mínimos cuadrados, b_1 es la pendiente del Intervalo de trabajo.



Gráfica 3.3 Intervalo de trabajo de dureza total

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo GENCON. Consulta agosto 2017

- Se calculó el coeficiente de correlación (r) y el intervalo de confianza de la pendiente (IC_{b_1}) del intervalo de trabajo. Se reportó el intervalo de trabajo obtenido en $mg\ CaCO_3/L.$, como se muestra enseguida (tabla 3.9).

Tabla 3.9 Cálculo del Coeficiente de correlación (r) e intervalo de confianza de la pendiente (IC_{b_1}) del intervalo de trabajo

Pendiente:	b_1	1.0084
Ordenada al origen:	b_0	-0.7534
Coeficiente de correlación:	r	0.9999
Desviación estándar de la regresión:	$S_{y/x}$	4.9554
Desviación estándar de la pendiente:	S_{b_1}	0.0039
Intervalo de confianza de la pendiente:	$IC(b_1)$	<i>Inferior 95%</i>
		<i>Superior 95%</i>
		1.0001 1.0168

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo GENCON. Consulta agosto 2017



3.1.8.3. Límite de Cuantificación.

- Se utilizaron los datos obtenidos en la estimación del intervalo lineal (tomar en cuenta los datos que cumplen con los criterios de recuperación y repetibilidad estimados en el intervalo de trabajo).
- Se calculó la pendiente (m) y la desviación estándar de la ordenada al origen (s_{b_0}) a partir de la respuesta analítica (y) vs el nivel de concentración adicionado (x). Se consideraron los niveles reportados del intervalo de trabajo.
- Se estimó el límite de cuantificación
- Se reportaron los límites estimados estadísticamente en mg CaCO_3/L .
- Se consideró como Límite práctico de cuantificación el nivel inferior estimado en el intervalo de trabajo en mg CaCO_3/L .

A partir de la curva del intervalo lineal se obtuvieron los resultados de la siguiente tabla (3.10):

Tabla 3.10 Calculo de la Pendiente, desviación estándar de la ordenada al origen, límite de cuantificación practico

Pendiente	m	0.0499 mL EDTA/mg/L
Desviación estándar de la ordenada al origen	S_{b_0}	0.2450 mL EDTA
Límite de cuantificación	LC	20 mg CaCO_3 / L
Límite de cuantificación práctico	LC práctico	18.0473 CaCO_3 / L

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

3.1.8.4. Recuperación.

Se utilizaron los datos obtenidos en la estimación del intervalo de trabajo.

- Se determinó el intervalo de confianza de la recuperación (IC).
- Se reportó el intervalo de confianza del % de recobro.

Todo esto se puede observar en la siguiente tabla (3.11)

Tabla 3.11 Cálculo del intervalo de confianza de la recuperación.

Nivel	mg CaCO ₃ adicionados/L	mg CaCO ₃ obtenidos /L	% REC	Sesgo
N1	20.018	20.2220	101.02	-1.02
		22.2442	111.12	-11.12
		20.2220	101.02	-1.02
N2	50.045	48.5328	96.98	3.02
		52.5772	105.06	-5.06
		46.5106	92.94	7.06
N3	200.18	198.1756	99.00	1.00
		204.2422	102.03	-2.03
		208.2866	104.05	-4.05
N4	500.45	501.5056	100.21	-0.21
		497.4612	99.40	0.60
		493.4168	98.59	1.41
N5	900.81	914.0344	101.47	-1.47
		912.0122	101.24	-1.24
		905.9456	100.57	-0.57
Promedio :			100.98	
Desviación estándar S :			3.9990	
Intervalo de confianza de la recuperación (IC):			Inferior 98.77	Superior 103.20

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017



3.1.8.5. Repetibilidad y precisión intermedia

- Se consideraron los niveles inferior, medio y superior estimados en el intervalo de trabajo.
- Se analizaron las muestras por triplicado en dos días diferentes (días 1 y 2) y por dos analistas diferentes (analista 1 y 2), utilizando los mismos equipos y método; se obtuvo el % de recobro. Se utilizaron los resultados obtenidos en la prueba de intervalo de trabajo para los niveles inferior, medio y superior como los datos para el analista 1 día 1.
- Se combinaron todos los resultados para efectuar el análisis de ANOVA de dos factores y se verificó la significancia estadística.
- Se calculó el promedio de todos los datos (\bar{X}).
- Para determinar la repetibilidad del método (CV_r), se calculó la desviación estándar de la repetibilidad (S_r), y se dividió este resultado entre el promedio (\bar{X}).
- Para determinar la precisión intermedia del método (CV_R), se calculó la desviación estándar de la precisión intermedia (S_R) y se dividió este resultado entre el promedio (\bar{X}) como se muestra en la tabla 3.12.
- Se reportaron los coeficientes de variación obtenidos en la tabla 3.13.

Tabla 3.12 Repetibilidad y precisión intermedia

Nivel	Analista 1	Analista 2
	Día 1	Día 2
Inferior %Rec	101.02	101.02
	111.12	90.92
	101.02	80.82
Medio %Rec	99.00	102.03
	102.03	101.02
	104.05	99.00
Superior %Rec	101.47	100.80
	101.24	101.24
	100.57	100.35

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

Tabla 3.13 Coeficiente de variación obtenido.

CV_R = 11.51 %	S_R = 11.5034	CV_r = 4.69 %	S_r = 4.8083
X = 99.93	Msd: 23.11950522	x = 102.39	
	MSe: 109.2096124		

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

Fecha de inicio: 28/04/15

Fecha de término: 28/04/15

Analista: Sandra García Albarrán

Laboratorio: Centro de Control Total de Calidades, S.A. de C.V. área de ecología

Analito: Dureza

Matriz: Agua de tarja

Unidades: mg CaCO₃/L

3.1.9. Criterios de aceptación

Tabla 3.14 Criterios de aceptación

Parámetro	Criterio	Resultado	Cumple
Intervalo lineal	a) Comportamiento lineal en la gráfica de concentración vs respuesta analítica. b) Datos aleatorios en el gráfico de residuales. c) El intervalo de confianza del intercepto debe incluir el cero.	El método presenta un comportamiento lineal y aleatoriedad en el intervalo de 20.02 a 900.79 mg CaCO ₃ /L IC(b ₀) = -0,0317 a 0,3572	a) Si b) Si c) Si
Intervalo de trabajo	a) Coeficiente de correlación: $r = 0.98$ a 1.00 b) El intervalo de confianza de la pendiente debe incluir el valor de la unidad.	a) $r = 0.9999$ b) $b_1 = 1,0084$ IC(b ₁) = 1.0001 a 1.0168	a) Si b) Si
Límite de cuantificación práctico	Nivel inferior estimado en el intervalo de trabajo	20 mg CaCO ₃ /L	
Límite de cuantificación estimado	$LC \leq LC$ práctico	18.05 mg KIO ₃ /Kg	Si
Recuperación		98.77 a 103.20 %.	
Repetibilidad		$\%CV_r = 4.69 \%$	
Precisión intermedia		$\%CV_R = 11.51 \%$	

Tomado de informe de confirmación interna método de prueba de determinación de dureza NMX-AA-072-SCFI-2001 proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017



En base a los datos de la tabla anterior se observa que el intervalo lineal, el intervalo de trabajo, el límite de cuantificación, la recuperación, la repetibilidad y la precisión intermedia del método, cumplen con los criterios de aceptación establecidos que se muestran en la tabla 3.14.

3.1.10. Conclusiones

En relación a los resultados obtenidos, se concluye que el método evaluado es idóneo para la determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratada, conforme a la norma NMX-AA-072-SCFI-2001

3.1.11. Bibliografía

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



3.2. MEMORIA DE CÁLCULO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

Método de ensayo:	Determinación de Dureza Total en aguas natural, residual, residual tratadas
Procedimiento:	NMX-AA-072-SCFI-2001

3.2.1. Mensurando.

Dureza total

3.2.2. Modelo matemático en la medición de dureza total

Preparación de la disolución del Carbonato de Calcio.

$$C1 = \frac{mP}{Vo}$$

Valoración de la disolución del EDTA con Carbonato de Calcio

$$F = \frac{A1}{G1}$$

Titulación de la muestra con EDTA.

$$DT \text{ CaCO}_3 \frac{mg}{L} = \frac{(G3 - Vbco) * F}{A}$$

3.2.3. Fuentes de incertidumbre del proceso de la preparación de la disolución de carbonato de calcio.

En la siguiente tabla se muestran las fuentes de incertidumbre individual para la prueba de determinación de dureza total comenzando con la concentración de cantidad de sustancia de Carbonato de Calcio, ver tabla 3.15.

Tabla 3.15. Fuentes de Incertidumbre

C1 Concentración de cantidad de sustancia de Carbonato de Calcio			
m, masa de CaCO₃	P, Pureza del CaCO₃	Vo, Volumen de la disolución del CaCO₃	M(CaCO₃), masa molecular del CaCO₃
Repetibilidad	Certificado	Datos de calibración del fabricante.	Peso equivalente de CaCO ₃
Linealidad		R, Repetibilidad	

Tomado de memoria de cálculo para la estimación de la incertidumbre proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

3.2.3.1. Estimación de la incertidumbre estándar individual (U)

- U incertidumbre estándar correspondiente a la pureza del Carbonato de Calcio.
- U Preparación de la disolución del Carbonato de Calcio

Los datos de la carbonato de calcio son declarados en el certificado. Marca: Merck Lote: 152410k. (99.98 % ± 0.05%) con un nivel de confianza del 95%.



Debido a que la incertidumbre esta expresada como incertidumbre expandida con un nivel de confianza específico, se puede estimar la incertidumbre estándar de la manera siguiente:

$$U_p = \frac{U}{2} = \frac{\left(\frac{0.05}{100}\right)}{2} = 0.00025$$

- U incertidumbre estándar correspondiente a la masa del Carbonato de Calcio.

Datos tomados del informe de calibración de la balanza para un valor de 0,2 g. La repetibilidad de la balanza es de 0.00012 g.

La linealidad de la balanza en el intervalo de trabajo es de ± 0.00025 g. Peso registrado del estándar: 0,2505 g, $k=2$

$$U = \frac{0,00025g}{2} = 0,00013g$$

$$U_m = \sqrt{(0.00012g)^2 + (0.00013g)^2}$$

$$U_m = 0.00013g$$

- U incertidumbre estándar correspondiente al volumen del matraz volumétrico en el cual se prepara la disolución de Carbonato de calcio
- Se toma la tolerancia del matraz volumétrico declarada por el fabricante ± 0.15 mL

$$U_{tol} = \frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087mL$$

- Repetibilidad del llenado del matraz volumétrico.



- Se estima a través de la variación debido al llenado del material volumétrico, realizando 5 mediciones. La desviación estándar obtenida para el matraz de 250 mL es de 0.030mL

$$UR = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$UR = \frac{0.030}{\sqrt{5}} = 0.013 \text{ mL}$$

- Incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la disolución de Carbonato de Calcio

$$UVo = \sqrt{(Utol)^2 + (UR)^2}$$

$$UVo = \sqrt{(0.087)^2 + (0.013)^2} = 0.088 \text{ mL}$$

Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la concentración, C1 de la disolución del Carbonato de Calcio preparado.

$$Uc1 = \sqrt{\left(\frac{\partial C1}{\partial m}(Um)\right)^2 + \left(\frac{\partial C1}{\partial P}(UP)\right)^2 + \left(\frac{\partial C1}{\partial V0}(UVo)\right)^2}$$

A continuación se encuentra la derivada y la evaluación de los coeficientes de sensibilidad, correspondiente.

$$\frac{\partial C1}{\partial m} = \frac{P}{V0} = 0.003999 \frac{L}{mL} \quad \frac{\partial C1}{\partial P} = \frac{m}{V0} = 0.001002 \frac{g}{mL}$$

$$\frac{\partial C1}{\partial V0} = -\frac{m \times P}{(V0)^2} = -0.00000400 \frac{g}{(mL)^2}$$

$$UC1 = \sqrt{(0.003999 * 0.00013)^2 + (-0.000004 * 0.088)^2 + (0.001002 * 0.00025)^2}$$

$$UC1 = 0.00000067 \text{ g/ml} = 0.67 \text{ mg/L}$$

(1001.80 mg/L con incertidumbre de 0.67) mg/L.

- A continuación se presenta un resumen de los resultados de las fuentes de incertidumbre de la preparación de la disolución de

Tabla 3.16 Resumen de las Fuentes de incertidumbres de la preparación de la disolución de CaCO_3

Fuentes de incertidumbres	Valor	unidades	Us	Unidades
M	0.2505	g	0.00013	g
P	0.9998	-	0.088	-
Vo	250	ml	0.00025	mL

Tomado de memoria de cálculo para la estimación de la incertidumbre proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

- En la tabla 3.17 se muestran las Fuentes de incertidumbre del proceso de titulación de la disolución del EDTA con disolución de Carbonato de Calcio.

Tabla 3.17 Fuentes de incertidumbres

C1 Contenido de cantidad de sustancias de Carbonato de Calcio	A1 volumen de alícuota de la solución de carbonato de calcio	G1, Volumen de nitratos de plata empleado para valorar el cloruro de sodio
<ul style="list-style-type: none"> • Incertidumbre combinada para esta magnitud de entrada se estimó anteriormente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Calibración o especificación de la pipeta volumétrica. • R, repetibilidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Calibración o especificación de la bureta. • R, repetibilidad

Tomado de memoria de cálculo para la estimación de la incertidumbre proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017.



• Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de la pipeta volumétrica de 10 ml con la cual se toma la alícuota de la disolución de carbonato de calcio. Tolerancia de la pipeta declarada por el fabricante. La tolerancia de la pipeta volumétrica de 10 mL (u) es de 0.02 mL y se aplica la ecuación siguiente:

$$U_{tol} = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{3}}$$
$$U_{tol} = \frac{(0.02)}{\sqrt{3}} = 0.011 \text{ mL}$$

Repetibilidad del llenado de la pipeta volumétrica.

La desviación estándar experimental obtenida de una serie de 5 mediciones empleando la pipeta volumétrica de 10 mL es de 0.0042.

$$UR = \frac{S}{\sqrt{n}}$$
$$UR = \frac{0.0042 \text{ mL}}{\sqrt{5}} = 0.0019 \text{ mL}$$

Incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la disolución de la alícuota de la disolución de cloruros de sodio, se obtiene al combinar las contribuciones estimadas previamente:

$$UA = \sqrt{U(\text{tol})^2 + (UR)^2}$$
$$UA = \sqrt{U(0.011)^2 + (0.0019)^2}$$

$$UA = 0.0112$$



- Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de la bureta volumétrica de 25 mL empleada en la titulación de la disolución de Carbonato de Calcio.

Tolerancia de la bureta declarada por el fabricante.

La tolerancia de la bureta (u) es de 0.03mL.

$$U_{tol} = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{3}}$$

$$U_{tol} = \frac{(0.03)}{\sqrt{3}} = 0.017 \text{ mL}$$

Repetibilidad del llenado de la bureta.

La desviación estándar experimental obtenida de una serie de 5 mediciones empleando la bureta volumétrica de 25 mL es de 0.0042ml.

$$UR = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$UR = \frac{0.0042 \text{ mL}}{\sqrt{5}} = 0.0018 \text{ mL}$$

Incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la disolución de la alícuota de la disolución de cloruros de sodio, se obtiene al combinar las contribuciones estimadas previamente:

$$UG = \sqrt{U(\text{tol})^2 + (UR)^2}$$

$$UG = \sqrt{U(0.017)^2 + (0.0018)^2}$$

$$UG = 0.017\text{mL}$$



Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la concentración, F de una titulación de la disolución de carbonato de calcio preparado.

$$UF = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial A}(A1)\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial G1}(UG1)\right)^2}$$

A continuación se encuentra la derivada y la evaluación de los coeficientes de sensibilidad, correspondiente.

$$\frac{\partial F}{\partial A} = G1 = 9.5 \text{ mL}$$

$$\frac{\partial F}{\partial G1} = -\frac{A}{(G1)^2} = -1.05 \left(\frac{\text{mg/L}}{\text{mL}}\right)$$

$$UF = \sqrt{(9.5 * 0.0112)^2 + (-1.05 * 0.017)^2}$$

$$UF = 0.1079 \text{ mg/L}$$

Tabla 3.18 Fuentes de incertidumbres de la titulación de la disolución de EDTA

Fuentes de incertidumbres	Valor	unidades	Us	Unidades
A	10.0	mg/L	0.0112	mg/L
G1	9.5	mL	0.017	mL
C1	1001.80	mg/L	0.67	mg/L

- Tomado de memoria de cálculo para la estimación de la incertidumbre proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

- Enseguida se muestra la estimación de la incertidumbre combinada asociada al factor F, considerando la repetibilidad de la titulación de la disolución de EDTA con disolución de carbonato de calcio. Tabla 3.19

Tabla 3.19 Repetibilidad de la titulación del EDTA

Volumen de Carbonato de Calcio	F (mg/L)
9.5	1.0547
9.55	1.0492
9.5	1.0547
Promedio	1.0529
N	3
Sd	0.00317
UR	0.00183

Tomado de memoria de cálculo para la estimación de la incertidumbre proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

$$UF = \sqrt{(UR)^2 + (UC2)^2}$$

$$UF = \sqrt{(0.00183)^2 + (0.1079)^2}$$

$$UF = 0.1079\text{mg/L}$$

(1.0529 con incertidumbre estándar de 0.1079) mg/L

- En la siguiente tabla se muestran las fuentes de incertidumbre del proceso de titulación de la medición de dureza Total en la muestra

Tabla 3.20 Fuentes de incertidumbre

F	G2	V _{Bco}	A2
La incertidumbre combinada para esta magnitud de entrada se estimó anteriormente	R, repetibilidad. Calibración o especificación de la bureta volumétrica	R, repetibilidad Calibración o especificación de la bureta volumétrica	R, repetibilidad Calibración o especificación de la pipeta volumétrica

Tomado de memoria de cálculo para la estimación de la incertidumbre proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

- Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de la bureta volumétrica de 25 ml empleada en la titulación del blanco. Tolerancia de la bureta declarada por el fabricante. La tolerancia de la bureta (u) es de 0.03 ml.

$$U_{tol} = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{3}}$$

$$U_{tol} = \frac{(0.03)}{\sqrt{3}} = 0.017 \text{ mL}$$

- Repetibilidad del llenado de la bureta.

La desviación estándar experimental obtenida de una serie de 5 mediciones empleando la bureta volumétrica de 25 ml es de 0.0042 mL.

$$UR = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$UR = \frac{0.0042 \text{ mL}}{\sqrt{5}} = 0.0018 \text{ mL}$$

- Incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la disolución de la alícuota de la disolución de cloruros de sodio, se obtiene al combinar las contribuciones estimadas previamente:

$$UG2 = \sqrt{U(tol)^2 + (UR)^2}$$

$$UG2 = \sqrt{U(0.017)^2 + (0.0018)^2}$$

$$UG2 = 0.017 \text{ mL}$$

- Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de la bureta volumétrica de 25 mL empleada en la titulación de la muestra. Tolerancia de la bureta declarada por el fabricante. La tolerancia de la bureta (u) es de 0.03 mL.

$$U_{tol} = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{3}}$$

$$U_{tol} = \frac{(0.03)}{\sqrt{3}} = 0.017 \text{ mL}$$

- Repetibilidad del llenado de la bureta.

La desviación estándar experimental obtenida de una serie de 5 mediciones empleando la bureta volumétrica de 25 mL es de 0.0042 mL.

$$UR = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$UR = \frac{0.0042 \text{ mL}}{\sqrt{5}} = 0.0018 \text{ mL}$$



- Incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la disolución de la alícuota de la disolución de cloruros de sodio, se obtiene al combinar las contribuciones estimadas previamente:

$$UVB_{co} = \sqrt{U(tol)^2 + (UR)^2}$$

$$UVB_{co} = \sqrt{U(0.017)^2 + (0.0018)^2}$$

$$UVB_{co} = 0.017\text{mL}$$

- Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de la pipeta volumétrica de 50 mL con la cual se toma la alícuota de la muestra. Tolerancia de la pipeta declarada por el fabricante. La tolerancia de la pipeta volumétrica de 50 mL (u) es de 0.05 mL y se aplica la ecuación siguiente:

$$U_{tol} = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{3}}$$

$$U_{tol} = \frac{(0.05)}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mL}$$

- Repetibilidad del llenado de la pipeta volumétrica.

La desviación estándar experimental obtenida de una serie de 5 mediciones empleando la pipeta volumétrica de 50 mL es de 0.0042.

$$UR = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$UR = \frac{0.0042 \text{ mL}}{\sqrt{5}} = 0.0019 \text{ mL}$$

- Incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la disolución de la alícuota de la muestra, se obtiene al combinar las contribuciones estimadas previamente:

$$UA = \sqrt{U(tol)^2 + (UR)^2}$$

$$UA = \sqrt{U(0.029)^2 + (0.0019)^2}$$

$$UA2 = 0.029 \text{ mL}$$

Estimación de la incertidumbre estándar para el peso equivalente del carbonato de calcio.

Tabla 3.21 Fuentes de incertidumbre para el peso equivalente del carbonato de calcio.

Fuentes de incertidumbre	Unidades	Valor	Z	U	Unidades
(Ca)	g/mol	40,08	1	0,0004	g/mol
(C)	g/mol	12,011	1	0,0020	g/mol
(O) ₃	g/mol	15,999	1	0,00222	g/mol

Tomado de memoria de cálculo para la estimación de la incertidumbre proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

Tabla 3.22 Incertidumbre de la masa de CaCO₃

Fuente de incertidumbre	Us	Unidades
(Ca)	0,0002309	g/mol
(C)	0,0011547	g/mol
(O) ₃	0,0012817	g/mol

Tomado de memoria de cálculo para la estimación de la incertidumbre proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

$$M(\text{CaCO}_3) = 100,0910 \text{ g/mol}$$

$$U_M(\text{CaCO}_3) = \sqrt{U(\text{Ca})^2 + U(\text{C})^2 + U(\text{O}_3)^2}$$

$$U_M(\text{CaCO}_3) = \sqrt{(0,0002309)^2 + (0,0011547)^2 + (0,0012817)^2} = 0,00174 \text{ g/mol}$$

- Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la concentración, de la titulación de la muestra.

U_{CaCO_3}

$$= \sqrt{\left(\frac{\partial \text{CaCO}_3}{\partial G_2} (UG_2)\right)^2 + \left(\frac{\partial \text{CaCO}_3}{\partial VB_{co}} (UVB_{co})\right)^2 + \left(\frac{\partial \text{CaCO}_3}{\partial F} (UF)\right)^2 * \left(\frac{\partial \text{CaCO}_3}{\partial A}\right)^2}$$

- A continuación se encuentra la derivada y la evaluación de los coeficientes de sensibilidad, correspondiente.

$$\frac{\partial \text{CaCO}_3}{\partial G_2} = \frac{F}{A_2} = 0,021058 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \text{ mL}$$

$$\frac{\partial \text{CaCO}_3}{\partial VB_{co}} = \frac{F}{A_2} = 0,021058 \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}}\right)$$

$$\frac{\partial CaCO_3}{\partial F} = \frac{(G_2 - VB_{co})}{A_2} = 0.02 \frac{mL}{mL}$$

$$\frac{\partial CaCO_3}{\partial A} = - \frac{(G_2 - VB_{co})}{A_2^2} = -0.0004 \frac{mL}{mL}$$

UC_{CaCO_3}

$$= \sqrt{(0.021058 * 0.017)^2 + (0.021058 * 0.017)^2 + (0.02 * 0.1079)^2 + (-0.0004 * 0.029)}$$

$$UC_2 = 0.002216 \text{ mg/mL} = 2.2 \text{ mg/L}$$

(20.5 con incertidumbre de 0.2.216) mg/L

Tabla 3.23 Fuentes de incertidumbres de la Titulación de la Muestra

Fuentes de incertidumbres	Valor	unidades	Us	Unidades
A2	50	mL	0.029	mL
G2	1.1	mL	0.017	mL
F	1.0529	mg/L	0.1079	mg/L

Tomado de memoria de cálculo para la estimación de la incertidumbre proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

- Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la concentración, considerando la repetibilidad de la titulación de la muestra de dureza total con disolución el EDTA.



• **Tabla 3.24 Incertidumbre combinada asociada a la concentración**

Volumen de la muestra	C2 (mg/L)
50	20.5
50	20.5
50	20.5
Promedio	20.5
n	3
Sd	0.0
UR	0.0

Tomado de memoria de cálculo para la estimación de la incertidumbre proporcionado por grupo CENCON. Consulta agosto 2017

$$UC_{CaCO3} = \sqrt{(UR)^2 + (UC2)^2}$$

$$UC_{CaCO3} = \sqrt{(0.0)^2 + (2.2)^2}$$

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

$$UC2 (CaCO3) = (20.5 \pm 2.216) \text{ mg/L}$$

Considerando un nivel de confianza del 95% y un factor de cobertura de 2 se tiene: $(20.5 \pm 4.432) \text{ mg/L}$

Fecha de realización Abril 2016

Realizo: G. Contreras

Supervisó: M.Cruz



CONCLUSIONES

Podemos concluir que se lograron con éxito los objetivos de este trabajo de tesis, en primera instancia se dio a conocer la importancia de la metrología en la ingeniería haciendo hincapié en los procesos químico analíticos cuantitativos; mostrando como estos conceptos pueden ser aplicables en una validación técnica volumétrica para determinar la dureza total en base a la NMX-AA-072-SCFI-2001 DETERMINACION DE DUREZA TOTAL EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS.

Se debe tomar en cuenta que en este trabajo solo nos enfocamos en una pequeña parte del extenso tema de metrología para mostrar cómo esta promueve el desarrollo de un sistema armonizado de medidas y ensayos exactos necesarios para que la industria sea competitiva.

La manera de tener una mejor comprensión de las ventajas de la metrología aplicada en las mediciones químicas puede resumirse como sigue:

- **Valor verdadero:** las informaciones disponibles son siempre limitadas, el “valor de verdad” solo existe en teoría, ya que sólo se puede aproximar.
- **Realismo:** Haz lo mejor que se pueda en la infraestructura disponible y las condiciones; aceptar que nunca será perfecta.
- **Transparencia:** se documenta el trabajo de forma abierta, sin dejar nada fuera.
- **Revisión crítica:** nunca hay problemas, a menos que se mire con ojos críticos.



- **Comunicación:** es necesario, muy recomendable usar un lenguaje normalizado y unificación.

Algunas estadísticas señalan que entre el 60% y 80% de las fallas en una fábrica están relacionadas directamente con la falta de un adecuado sistema de aseguramiento metrológico, así como, la mala aplicación de los conceptos metrológicos. Este no solo se define al instrumento de medición, sino también al factor humano. Es decir, se puede tener el mejor equipo, verificado y calibrado, pero si el usuario no está capacitado para manejarlo, no podrá interpretar adecuadamente sus valores.

Medir exige utilizar los instrumentos y procedimientos adecuados, además de saber “leer” los resultados. Pero también supone cuidar que los equipos de medición- una regla, un termómetro, una pesa o una balanza- no se vean afectados por condiciones ambientales inadecuadas. Si los instrumentos o equipos de medición no permiten mediciones confiables, es poco probable lograr buenos resultados en el proceso de la fabricación del producto.

Conocer y definir los conceptos metrológicos, nos lleva de la mano y paso a paso para lograr resultados precisos y más cercanos a la exactitud posible (aun sabiendo que esta última no es posible), en los resultados analíticos, los cuales son necesarios conocer para garantizar la calidad de los productos terminados.

APÉNDICE A

PROTOCOLO DE CONFIRMACIÓN INTERNA MÉTODO DE PRUEBA DE DETERMINACIÓN DE DUREZA (NMX-AA-072-SCFI-2001) (MPT-M-314-02)

1. OBJETIVO:

Evaluar el Intervalo lineal y de trabajo, límite de cuantificación, recuperación, repetibilidad, precisión intermedia (reproducibilidad), sesgo e Incertidumbre en la determinación de dureza. NMX-AA-072-SCFI-2001

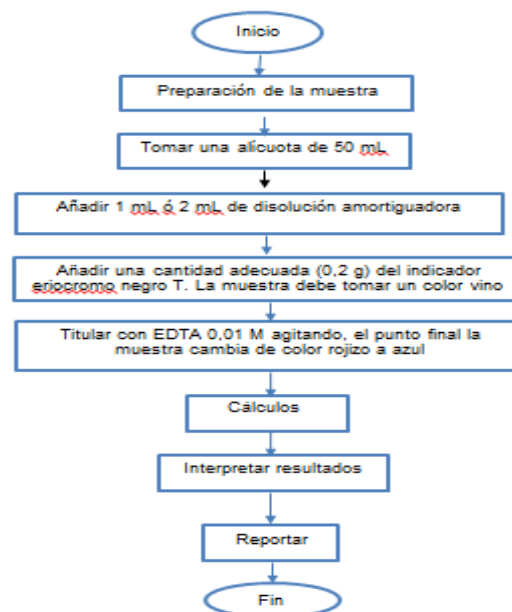
Nota1: (Estos parámetros fueron elegidos de acuerdo a su clasificación en categoría II como contaminantes, y cuantificación a nivel trazas,

Nota2: Se incluye sesgo para atender el requisito de la lista de verificación en la rama de agua de la EMA.

2. ALCANCE:

Aplica para aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

3. MÉTODO DE ENSAYO:





4. EQUIPO Y/O INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN

Balanza analítica con precisión de 0,1 mg

Horno de secado

5. MATERIALES

Mortero con pistilo

Bureta de 25 o 50 mL

Espátula de acero inoxidable

Matraces volumétricos

Matraz Erlenmeyer de 250mL

Vaso de precipitado

Pipetas volumétricas

6. REACTIVOS

Cloruro de amonio (NH_4Cl)

Cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético dihidratado (EDTA)

Sal de Magnesio de EDTA (Al parecer no lo usamos).

Sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Indicador de negro de eriocromo T

Rojo de metilo

Carbonato de calcio anhidro (CaCO_3) patrón de referencia.

Ácido clorhídrico concentrado (HCl)

Cloruro de sodio (NaCl)

Ácido nítrico (HNO_3) (para preservar)

Ácido sulfúrico (H_2SO_4)



Acido perclórico (HCl_2O_7)

Hidróxido de Sodio

6.1. Soluciones de trabajo

- **Solución amortiguadora de dureza.**

Mezclar, aproximadamente 1,179 g de sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético dihidratado y 0,780 g de sulfato de magnesio heptahidratado ó 0,644 g de cloruro de magnesio hexahidratado diluir a 50 mL con agua. Conservar la disolución amortiguadora en un recipiente de plástico o de vidrio; se debe desechar la disolución cuando haya transcurrido más de un mes de su fecha de preparación o cuando al añadirse 1 mL ó 2 mL a la muestra, ésta no pueda producir un pH de $10,0 \pm 0,1$. Tapar herméticamente para evitar pérdidas de amoníaco o adsorción de dióxido de carbono (CO_2).

- **Indicador negro de eriocromo T.**

Pesar aproximadamente y con precisión 0,5 g de indicador negro de eriocromo T y agregar 100 g de Cloruro de y triturar en el mortero hasta formar una mezcla homogénea. Guardar en un frasco color ámbar. Esta mezcla se conserva en buenas condiciones para su uso durante un año.

- **Indicador Rojo de Metilo.**

Pesar aproximadamente y con precisión 0,1 g de la sal de sodio del rojo de metilo y aforar a 100 mL con agua.

- **Disolución de hidróxido de sodio (NaOH) (0,1 N).**

Pesar aproximadamente 4 g de hidróxido de sodio y diluir a 1L.

- **Disolución de ácido clorhídrico (1:1).**



Tomar 100 mL de ácido clorhídrico y diluya en 100 mL de agua

6.2. Soluciones de Referencia

- **Disolución de EDTA**

Pesar aproximadamente y con precisión 3,723 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético dihidratada; disolver en agua y diluir a 1L. Valorar con una disolución de carbonato de calcio.

- **Valoración de la Solución de EDTA (0,01m)**

Tomar 10,0 mL de la solución estándar de carbonato de calcio y diluir a 50 mL con agua destilada en un matraz Erlenmeyer de 250 mL agregar de 1 a 2 mL de la solución amortiguadora (el necesario para llevar la solución a un pH de 10,0 \pm 0,1), añadir aproximadamente 0,2 g del indicador negro de eriocromo y titule con la solución estándar de E.D.T.A. lentamente, con agitación continua, hasta el vire rojo-azul.

Con el objeto de lograr un vire preciso en la titulación, se sugiere empezar a titular con aproximadamente 25 mL de la dilución diluida de carbonato de calcio y una vez logrado el vire, agregar un exceso de titulante, añadir el resto de la solución y terminar la titulación.

Calcular el factor F con la fórmula siguiente:

$$F = \frac{mgCaCO_3 \times 10}{gasto \text{ mL EDTA}}$$

$$F = \text{Es la relacion de } mg \text{ CaCO}_3 / ml \text{ EDTA}$$



Realizar la valoración por triplicado y calcule el promedio de las réplicas así como su desviación estándar, finalmente obtenga el coeficiente de variación el cual no debe exceder al 2%.

- **Disolución de carbonato de calcio (1mg/mL).**

Pesar aproximadamente y con precisión 1,0 g de carbonato de calcio anhidro (patrón primario o reactivo especial bajo en metales pesados, álcalis y magnesio) en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Colocar un embudo en el cuello del matraz y añadir poco a poco el ácido clorhídrico (1:1) hasta la disolución total del carbonato de calcio. Añadir 200 mL de agua y llevar a ebullición durante unos minutos para eliminar el CO₂. Enfriar, añadir unas gotas de indicador rojo de metilo y ajustar al color naranja intermedio por adición de ácido clorhídrico 1:1 según se requiera. Transferir a un matraz y aforar a 1L con agua (1 mL = 1,0 mg de CaCO₃).

$$\frac{mgCaCO_3}{mL} = \frac{gCaCO_3 \times \%Pureza \times 10}{aforo (mL)}$$

7. MUESTRAS:

Recolectar un volumen de muestra, homogéneo y representativo, de aproximadamente 2000 mL en un frasco de polietileno o vidrio de borosilicato. Pueden utilizarse muestras simples y/o compuestas.

Mantener la muestra en refrigeración a 4°C hasta el momento del análisis. El tiempo máximo de almacenamiento previo al análisis recomendado es de seis meses.

La muestra se analizara previamente, para determinar la concentración inicial de dureza total, Si la muestra al ser analizada presenta dureza total, es necesario diluir o fortificar de acuerdo al intervalo lineal propuesto, si es necesario adicionar, asegúrese que la cantidad de muestra utilizada sea como mínimo el 50% de lo que indica la metodología.

Nivel	mg/L adicionados (teórico)	Volumen de la muestra requerida	volumen de solución con la que se fortifica	Aforo mL
N1	10			50
N2	50			50
N3	250			50
N4	500			50
N5	1000			50

8. DESARROLLO EXPERIMENTAL

8.1 Intervalo lineal

- Determinar por triplicado muestras del nivel 1 al 5 de las concentraciones adicionadas, para dureza total.
- Determinar el contenido de mg/L de las 15 muestras, por un mismo analista bajo las mismas condiciones.
- Con estos datos determinar el valor del volumen ajustado (V) para cada valor de concentración empleando la siguiente ecuación



$\hat{y} = mx + b_0$. Obtener esta ecuación por mínimos cuadrados utilizando los datos del intervalo lineal.

- Graficar los valores de volumen gastado experimental (y) vs los valores de concentración obtenida mg/L adicionados (x). Verificar de manera visual la existencia de linealidad de los datos
- Calcular los valores residuales. (Diferencia entre volumen experimental (y) y el valor de los volúmenes ajustados (\hat{y}), para dureza total).
- Graficar el valor residual ($\hat{y} - y$) vs cada nivel de mg /L (x). Verificar que exista una distribución aleatoria de los mg/L.
- Calcular el intervalo de confianza del intercepto.

8.2 Intervalo de trabajo

- Con los datos obtenidos en la prueba de linealidad, calcular los mg/L obtenidos (y). Para cada uno de los niveles de mg/L adicionados (x).
- Calcular la cantidad recuperada y el coeficiente de variación para cada nivel del intervalo lineal.
- Verificar los niveles que cumplen con los criterios de recuperación y repetibilidad establecidos.
- Graficar la concentración obtenida (y) vs la concentración adicionada (x). Calcule la ecuación de la recta mediante mínimos cuadrados b_1 es la pendiente del Intervalo de trabajo.



- Calcular el coeficiente de correlación (r) y el intervalo de confianza de la pendiente (ICb1) del intervalo de trabajo.
- Reportar el intervalo de concentraciones que cumplan con los criterios de repetibilidad y recobro del intervalo lineal

8.3 Límite de Cuantificación.

- Utilizar los datos obtenidos en la estimación del intervalo lineal (tomar en cuenta los datos que cumplen con los criterios de recuperación y repetibilidad estimados en el intervalo de trabajo).
- Calcular la pendiente (m) y la desviación estándar de la ordenada a origen (s_{bo}) a partir de la respuesta analítica, gramos experimentales (y) vs el nivel de concentración adicionado /L (x).
- Estimar el límite de cuantificación
- Reportar los límites estimados estadísticamente en mg/L.
- Considere como Límite práctico de cuantificación el nivel inferior estimado en el intervalo de trabajo en mg/L.

8.4. Recuperación y sesgo.

- Utilizar los datos obtenidos en la estimación del intervalo de trabajo.
- Determinar el intervalo de confianza de la recuperación
- Reportar el intervalo de confianza del % de recobro
- Calcular y reportar el sesgo (valor esperado – valor obtenido) o (100%-%recobro obtenido).



8.5 Repetibilidad y precisión intermedia.

- Considerar los niveles inferior, medio y superior estimados en el intervalo de trabajo
- Considerar los resultados obtenidos (% de recobro) para los niveles inferior, medio y superior estimados en el intervalo de trabajo como los datos para el analista 1, equipo 1 o día 1
- Analizar las muestras por un analista diferente (3 niveles/triplicado/analista). Obtener el % de recobro.
- Obtener la media de todos los datos y calcular los coeficientes de variación de la repetibilidad (CVr) y la precisión intermedia (CVR).
- Reportar los coeficientes de variación obtenidos

9. RESULTADOS

9.1. Intervalo lineal.

Fecha de inicio: _____

Fecha de término: _____

Analista: _____

Laboratorio: Centro de Control Total de Calidades, S.A. de C.V. Área de ecología

Analito: Dureza

Matriz: Agua

Unidades: mg/L

Bitácora: _____.



Nivel	mg adicionados/L (x)	Mg obtenidos/L (y)	% recuperación	Promedio \bar{x}	Sr	%CVr	Respuesta Analítica
N1	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental.	Anote la Recuperación	Anote el promedio de los recobros	Anote la desviación estándar de la repetibilidad	Anote el coeficiente de variación	Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
N2	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el promedio de los recobros	Anote la desviación estándar de la repetibilidad	Anote el coeficiente de variación	Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
N3	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el promedio de los recobros	Anote la desviación estándar de la repetibilidad	Anote el coeficiente de variación	Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
N4	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el promedio de los recobros	Anote la desviación estándar de la repetibilidad	Anote el coeficiente de variación	Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
N5	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el promedio de los recobros	Anote la desviación estándar de la repetibilidad	Anote el coeficiente de variación	Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
	r=	Anote el coeficiente de correlación del intervalo de trabajo	IC _(b1) =	Reporte el intervalo de confianza de la pendiente	Intervalo de Trabajo. Reportar el l. Trabajo		

9.2. Intervalo de trabajo

Nivel	mg adicionados/L (x)	mg obtenidos/L (y)	% recuperación	Promedio \bar{x}	Sr	%CVr	Respuesta Analítica
N1	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental.	Anote la Recuperación	Anote el promedio de los recobros	Anote la desviación estándar de la repetibilidad	Anote el coeficiente de variación	Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
N2	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el promedio de los recobros	Anote la desviación estándar de la repetibilidad	Anote el coeficiente de variación	Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
N3	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el promedio de los recobros	Anote la desviación estándar de la repetibilidad	Anote el coeficiente de variación	Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
N4	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el promedio de los recobros	Anote la desviación estándar de la repetibilidad	Anote el coeficiente de variación	Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
N5	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el promedio de los recobros	Anote la desviación estándar de la repetibilidad	Anote el coeficiente de variación	Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
		Concentración experimental	Anote la Recuperación				Respuesta analítica
	Anote el coeficiente de correlación del intervalo de trabajo	$IC_{(b)} =$	Reporte el intervalo de confianza de la pendiente	Intervalo de Trabajo. Reportar el I. Trabajo			

9.3. Límite de cuantificación

Elemento	Pendiente m	Desviación estándar de la ordenada al origen S_{b_0}	Límite de cuantificación estimado mg/L	Límite Práctico de Cuantificación mg/L
Anote el analito que se está analizando	Reporte el valor de la pendiente calculada en el inciso 8.3.2	Reporte S_{b_0} calculada en el inciso 8.3.2	Reporte el límite de cuantificación estimado por cálculo ver inciso 8.3.3	Reporte el límite inferior del intervalo de trabajo

9. 4 Recuperación y sesgo.

Nivel	mg adicionados/L (x)	mg obtenidos/L (y)	% recuperación	Sesgo
N1	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental.	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
		Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
		Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
N2	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
		Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
		Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
N3	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
		Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
		Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
N4	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
		Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
		Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
N5	Anote la concentración propuesta para cada nivel.	Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
		Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
		Concentración experimental	Anote la Recuperación	Anote el sesgo
Intervalo de Confianza del Recobro al 95% de confianza				
	ICrecuperacion=	Anote el intervalo inferior de la recuperación.	Anote el intervalo superior de la recuperación.	



9.5. Repetibilidad y precisión intermedia (reproducibilidad).

DATOS DE RECOBRO EN PORCENTAJE			
Nivel	Analista 1	Analista 2	
1	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 1	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 2	
	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 1	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 2	
	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 1	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 2	
3	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 1	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 2	
	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 1	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 2	
	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 1	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 2	
5	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 1	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 2	
	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 1	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 2	
	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 1	Anotar los porcentajes de Recobro del Analista 2	
COEFICIENTES DE VARIACION OBTENIDOS			
CV_R= <u>Anote el % del coeficiente de variación de la precisión intermedia.</u>	S_R= Anote la desviación estándar de la precisión intermedia Msd: <u>Anote el valor</u> MSe: <u>Anote el valor</u>	CV_r= <u>Anote el % del coeficiente de variación de la repetibilidad.</u>	S_r= <u>Anote la desviación estándar de la repetibilidad</u>

10 Criterios de aceptación

Parámetro	Criterio
Intervalo Lineal	Comportamiento lineal en la gráfica de mg/L adicionados vs gramos experimental
	Datos aleatorios en gráfico de residuales
	El intervalo de confianza del intercepto debe incluir el cero.
Intervalo de trabajo	Coefficiente de correlación $r=0,98$ a 1.00
	El intervalo de confianza de la pendiente debe incluir la unidad.
Límite Práctico de cuantificación	Nivel inferior estimado en el intervalo de trabajo
Límite de cuantificación estimado	Menor o igual al nivel inferior del intervalo de trabajo
Sesgo	No aplica
Recuperación	Para recuperación de 80-110% y para repetibilidad y precisión intermedia $CV \leq 10\%$
Repetibilidad	
Precisión Intermedia	

11 Ecuaciones estadísticas utilizadas

Parámetro	Calcular	Formulas Estadísticas	Observaciones
Intervalo Lineal	Gasto ajustados \hat{y}	$\hat{y} = mx + b_o$ Dónde: $m =$ La pendiente del intervalo lineal $b_o =$ Ordena al origen (intercepto)	Calcule la ecuación de la recta con el intervalo lineal
	Residuales (R)	$R = \hat{y} - y$ Dónde: $\hat{y} =$ gasto Ajustada $y =$ gasto experimental	Verificar aleatoriedad en los signos (+) y (-).
	Intervalo de Confianza del intercepto (ICb_o)	$ICb_o = b_o \pm t_{0.05} \times \frac{Sbo}{\sqrt{n}}$ Dónde: Dónde: ICbo= Es el intervalo de confianza del intercepto. bo= Es la ordenada al origen. Sbo= Desviación estándar de la ordenada al origen. n= El número de puntos del intervalo lineal (15). $Sbo = S^{y/x} \times \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$ Dónde: S y/x= Es la desviación estándar de la regresión. x= mg /L adicionados en el intervalo lineal $\bar{x} =$ Promedio de los $\frac{mg}{L}$ adicionados. $S \frac{y}{x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$ $t_{(0.05)}$ = Estadístico t de student.	Algunas de los símbolos usados de las ecuaciones ya están definidas en el punto 8.1.4 de este procedimiento.

Parámetro	Calcular	Formulas Estadísticas	Observaciones
Intervalo de Trabajo	El por ciento de Recobro para cada nivel (%Rec)	$\%R = \frac{\frac{mg}{L} \text{ Obtenidos}}{\frac{mg}{L} \text{ Adicionados}} \times 100$	Verificar que valores cumplen con los criterios de aceptación establecidos.
	Calculo de Repetibilidad	$\%CV_x = \frac{S_r}{\%REC} \times 100$ <p>Dónde: S_r = Desviación estándar para cada nivel. $\%REC$ = Prom para cada nivel</p>	Verificar que valores cumplen con los criterios de aceptación establecidos
	Calcular coeficiente de correlación (r) y el intervalo de confianza de la pendiente (IC _{b₁})	$IC(b_1) = b_1 \pm t_{(0.05)} \times Sb_1$ <p>Dónde: b_1 = Es la pendiente del intervalo de trabajo. Sb_1 = Desviación estándar de la pendiente.</p> $Sb_1 = \sqrt{\frac{S_{y/x}^2}{\sum(x - \bar{x})^2}}$	<p>Algunas variables de las ecuaciones ya están definidas anteriormente en la tabla.</p> <p>b_1 se calcula de acuerdo al punto 8.2.4 de este procedimiento.</p>
LIMITE DE CUANTIFICACIÓN	Calcular el límite de cuantificación	$LC = \frac{10 \times Sb_0}{m}$	<p>M es la pendiente del intervalo lineal y Sb_0 la desviación estándar de intercepto del intervalo lineal.</p> <p>No olvide tomar en cuenta aquellos valores que cumplan con el intervalo de trabajo.</p>
	Intervalo de confianza del recobro	$IC_{\%REC} = \bar{X}_{\%REC} \pm t_{(0.05)} \times \frac{S}{\sqrt{n}}$	<p>S = Desviación estándar de los recobros del intervalo de trabajo. n = todos los puntos del intervalo de trabajo. $\bar{X}_{\%REC}$ Es el promedio de los recobros del intervalo de trabajo.</p>
Recuperación			

Sesgo	Sesgo	(Valor esperado – valor obtenido) o (100% - %Recobro obtenido)	Ninguna
Repetibilidad y Precisión Intermedia	Prueba de Grubbs	$G = \frac{ Valor\ sospechoso - \bar{X} }{S}$	Utilizar para evaluar datos anómalos.
	Coeficiente de variación para la repetibilidad y reproducibilidad.	$\%CV_r = \frac{S_r}{\bar{x}_{\%REC}} \times 100$ $\%CV_R = \frac{S_R}{\bar{X}_{\%REC}} \times 100$ $S_R = \sqrt{MSD + MSE}$	<p>S_r= desviación estándar de los recobros para la prueba de repetibilidad.</p> <p>S_R= desviación estándar de los recobros para la prueba de precisión intermedia.</p>

12. Conclusión

Después de haber evaluado estadísticamente los valores obtenidos determinar si el método se considera óptimo para su aplicación en el laboratorio.



GLOSARIO COMPLEMENTARIO

Muestra compuesta. La que resulta de mezclar un número de muestras simples. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

Muestra simple. La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente él o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

Parámetro .Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

Patrón (de medición). Material de referencia, instrumento de medición, medida materializada o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para utilizarse como referencia.

Patrón nacional (de medición). Patrón reconocido por una decisión nacional en un país, que sirve de base para asignar valores a otros patrones de la magnitud concerniente.

Patrón primario. Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.



Patrón secundario. Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

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

Patrón de trabajo. Patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.



BIBLIOGRAFIA

LIBROS

- Griful Ponsati E. & Canela Campos M.A. (2002). Gestión de la calidad. Jordi Girona Salgado 31, 08034 Barcelona: UPC.
- Muñoz Camacho, E. & Grau Ríos, M. (2013). Ingeniería Química. España: UNED.
- Levitt, B.P. (1979). Química física práctica de Findlay. Imperial College de Londres: Reverté.
- Marbán, R.M. & Pellecer, J. (2001). METROLOGÍA PARA NOMETRÓLOGOS. Calzada Mateo Flores 5-5, Zona 3 de Mixco, Guatemala, Centro América: OEA.
- Picado, A.B. & Álvarez, M. (2008). Química I. NA: EUNED.
- Bailey Chapman, L.E., Gallego Picó, A., Picón Zamora, D. & Troitiño Núñez, M.D. (2012). Introducción a la Experimentación en Química, Física y Química Analítica. Madrid: UNED.
- Cárdenas Espinoza, R.D. (2009). Metrología e Instrumentación. Alemania Noreste: GRIN.
- Griful Ponsati, E. & Canela Campos, M.A. (2002). Gestión de la Calidad. Barcelona: UPC.
- Creus, A. (2011). Instrumentación Industrial. Barcelona (España): Marcombo.
- Escamilla Esquivel, A. (2014). Metrología y sus aplicaciones. Delegación Azcapotzalco, C.P. 02400, México: Patria.



- Reyes Ponce, Y., Hernández Leonard, A. & Hernández Ruiz, A.D. (2012). Metrología para la vida: Para la elevación de la cultura metrológica de la población y la percepción social de la Metrología. España: Académica Española.
- Mongay Fernández, C. (2005). Quimiometría. Universidad de Valencia: PUV.
- Aguiar Meugniot R.. (2008). Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplea la Técnica de Titulación Volumétrica. México: CENAM.

NORMATIVIDAD

- NMX-AA-072-SCFI-2001 Análisis de Agua - Determinación de Dureza Total en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas - Método De Prueba, Secretaria De Economía, México, Distrito Federal, 2001.
- NMX-Z-055-IMNC-2009 Vocabulario Internacional de metrología - Conceptos fundamentales y generales, términos asociados (VIM) - Secretaria De Economía, México, Distrito Federal, 2009.
- NOM-001-ECOL-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales - Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997.
- NOM-008-SCFI-1993 Sistema General de Unidades de Medida - Diario Oficial de la Federación el 14 de octubre de 1993.
- NMX-AA-003-1980 Aguas residuales – Muestreo - Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980



- NMX-AA-014-1980 Cuerpos receptores – Muestreo - Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980.
- NMX-AA-089/1-1986 Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1 - Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986.
- NMX-AA-115-SCFI-2001 Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos - Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.
- NMX-AA-116-SCFI-2001 Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos - Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.

REFERENCIAS ELECTRONICAS

- OMS. (NA). Guías para la calidad del agua potable. julio 28, 2017, de Organización Mundial de la Salud Sitio web: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf
- Metas & Metrologos Asociados. (2006). Áreas de Metrología. junio 5, 2017, de MetAs & Metrologos Asociados Sitio web: <http://www.metas.com.mx/guiametas/La-Guia-MetAs-06-06-Clasificacion-areas-Metrologia.pdf>
- Pérez Garrido, C., León Rodríguez, F.M. & Delgadillo García, G.R. (2013). TRATAMIENTO DE AGUAS MANUAL DE LABORATORIO. julio 15, 2017, de UNAM, FES Cuautitlán Sitio web: http://asesorias.cuautitlan2.unam.mx/fondo_editorial/comite_editorial/manuales/tratamientodeaguas_manualprac.pdf



- Rodríguez Saucedo, L.A. (NA). METROLOGÍA: Conceptos y definiciones. junio 25,2017, de Pontificia Universidad Javeriana Sitio web: http://drupal.puj.edu.co/files/OI073_Luis%20Alfredo%20Rodriguez.pdf
- Conceptos iniciales de metrología en la ciencia y sus aplicaciones. Diciembre 2017. Sitio web: <http://slideplayer.com.br/slide/11745329/>
- Física práctica. Consulta diciembre 2017, sitio web: <https://www.fisicapractica.com/>
- Guía técnica colombiana GTC-ISO/IEC99. Consulta diciembre 2017. Sitio web: <https://www.scrbd.com/document/61578282/gtc-iso-iec-99>
- Yáñez Vera Rigoberto Marcelo. Validación métodos analíticos cuantitativos, cualitativos y semicualitativos. Universidad mayor. Consulta diciembre 2017. Sitio web: <https://www.scribd.com/presentation/385156463/validacion-de-metodos-analiticos>
- Santana Julio Cesar. La metrología y sus conceptos clave. Consulta diciembre 2017. Sitio web: <https://vanguardiadelpueblo.do/2015/08/11/la-metrologia-y-sus-conceptosclave/>