

**VALIDACIÓN DE UNA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ALUMINIO EN MUESTRAS DE
SULFATO DE ALUMINIO GRANULADO TIPO B , POR MEDIO DE LA
ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

MAURICIO MORALES MESA

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
PEREIRA
2009**

**VALIDACIÓN DE UNA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ALUMINIO EN MUESTRAS DE
SULFATO DE ALUMINIO GRANULADO TIPO B , POR MEDIO DE LA
ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

MAURICIO MORALES MESA

Trabajo presentado para optar el título de Tecnólogo Químico

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
PEREIRA
2009**

1 ANTECEDENTES

Cada día se realizan millones de mediciones analíticas en miles de laboratorios en el mundo, virtualmente todos los aspectos de la sociedad se apoyan de alguna manera en la medición analítica. La validación de métodos analíticos permite a los químicos demostrar que un método analítico es idóneo para el propósito deseado y que es confiable para que cualquier decisión basada en el pueda tomarse con confianza [1].

La validación de un método es un proceso riguroso que dependiendo de la técnica analítica a la que pertenezca el método, la matriz, el analito, la cantidad de parámetros establecidos y de la logística empleada para su desarrollo puede requerir un tiempo mas o menos considerable [2]; es así como podemos encontrar infinidad de reportes sobre el tema, como por ejemplo, la validación de métodos analíticos utilizados en la determinación cuantitativa de fármacos en forma de materia prima o en formulaciones y en estudios de estabilidad (centro de química farmacéutica, ciudad de La Habana, Cuba) [3].

Así, también la validación de un ensayo para la determinación simultánea de Eurofloxacin y Ciprofloxacina en leche mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (laboratorio de farmacología, departamento de ciencias clínicas, facultad de ciencias veterinarias y pecuarias, Universidad de Chile, Santiago de Chile) [4]; o la validación de metodología para el análisis de pH, hierro, alcalinidad, sólidos suspendidos totales y Aluminio, para el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia [5].

Como estas hay miles de validaciones realizadas alrededor del mundo, las cuales permiten a los laboratorios determinar las características de operación,

ventajas, limitaciones, confianza y seguridad del método analítico y calidad de sus resultados , así como disminuye el número de repeticiones [6].

El laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la universidad tecnológica de Pereira cuenta entre sus clientes con la empresa QUIMICA INTEGRADA S.A. Productora de sulfato de aluminio granulado tipo B. a partir de la Bauxita. Para la cual se realizan los análisis del contenido de Hierro y Aluminio en sulfato de aluminio por medio de la espectroscopia de absorción atómica.

El sulfato de aluminio es un producto obtenido por la reacción entre el ácido sulfúrico y una materia prima rica en aluminio como la Bauxita. Este producto puede presentarse en forma sólida o líquida y es ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas y otros procesos industriales, cuyo agente coagulante sea la Alumina (Al_2O_3) ; el cual según la Norma Técnica Colombiana 531 (Quinta revisión) establece que debe contener un mínimo de 15.2% de Aluminio expresado como Al_2O_3 y un máximo de 2.0% de Hierro expresado como Fe_2O_3 (esto para el sulfato de aluminio granulado tipo B). (7).

La importancia de estos análisis radica en que por ejemplo en el caso del Aluminio que se encuentra en forma de Alumina (Al_2O_3) es el sulfato de Aluminio la especie que provee el gran poder coagulante a este producto, el cual es ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas para consumo humano, por lo cual el producto debe garantizar que los clientes están recibiendo un producto de alta calidad que suministra el contenido de alumina suficiente para una eficaz coagulación , de lo contrario los compradores estarían perdiendo dinero.

Por otra parte el Hierro presente en el sulfato de aluminio se toma como una impureza no deseable, puesto que este producto es empleado en la potabilización del agua, lo cual también tiene regulado su contenido de Hierro y Aluminio por medio de la NORMA TECNICA COLOMBIANA NTC531 (1995-11-29).

Por lo tanto un exceso de este (Hierro) así como de Aluminio en el sulfato de aluminio sería transferido al agua que se quiere tratar con este producto, lo cual haría que los índices normales de Hierro y Aluminio en el agua aumentarían, traduciéndose en mayor trabajo para la planta de tratamiento con el fin de controlarlos y a la vez un mayor gasto de dinero.

Es por esto que el presente trabajo pretende establecer la validación del método utilizado por el laboratorio (Laboratorio de Análisis de Agua y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira) para la determinación del contenido de Aluminio en muestras de Sulfato de Aluminio granulado tipo B, la cual le permite dar fuerza y firmeza al método analítico para la aplicación prevista, permitiendo ofrecer un servicio de la más alta calidad.

El objetivo de la utilización de la espectroscopia de absorción atómica (E.A.A) radica en que esta constituye una de las técnicas más empleadas para la determinación de más de 60 elementos (entre ellos Aluminio) en una gran variedad de muestras, entre algunas de sus múltiples aplicaciones tenemos el análisis de: Agua, muestras geológicas, muestras orgánicas, metales y aleaciones, petróleo y sus subproductos; de amplia gama para la industrias químicas y farmacéuticas.

La espectroscopia de absorción atómica con llama es el método más empleado para la determinación de metales, una amplia gama de matrices, su popularidad se debe a su especificidad, sensibilidad y facilidad de operación. En este método la solución muestra es directamente aspirada a una llama de flujo laminar. La llama tiene como función generar átomos en su estado fundamental, de los elementos presentes en la solución muestra. Temperaturas cercanas a los 1500-3000 °C son suficientes para producir la atomización de un gran número de elementos, los que absorberán parte de la radiación proveniente de una fuente luminosa.

En absorción atómica es relevante solo aquella longitud de onda correspondiente a la transición en el estado fundamental de un átomo y el primer estado excitado conocido como longitud de onda de resonancia.

Debido a que un átomo solo podrá absorber radiación de una longitud de onda (frecuencia) específica; en absorción atómica interesa medir la absorción de esta radiación de resonancia al hacerla pasar a través de una población de átomos libres en estado fundamental a su concentración atómica.

La relación entre absorción y concentración se encuentran definida por la ley de BEER-LAM-BERT, la cual establece que debido a que la trayectoria de la radiación permanece constante y el coeficiente de absorción es característico para cada elemento, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes.(8).

1,1 OBJETIVOS

1,1,1 OBJETIVO GENERAL

Validar una metodología analítica para la determinación del contenido de Aluminio en muestras de sulfato de aluminio granulado tipo B, empleando la espectroscopia de absorción atómica.

1,1,2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1 Definir el rango de concentración para el desarrollo de la curva de calibración para la determinación del contenido de aluminio en muestras de sulfato de aluminio granulado tipo B por medio de E.A.A.
- 1 Obtener de forma experimental y para las condiciones particulares del laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira los valores de los parámetros estadísticos de precisión, exactitud, selectividad y límite de cuantificación, por medio del Software Kalibo de validación de métodos químicos desarrollado por Saúl Peñaranda químico del Instituto Nacional de Salud.
- 1 Determinar experimentalmente si la metodología analítica empleando la E.A.A. tiene las capacidades de rendimiento consistentes para la determinación del contenido de Aluminio en muestras de sulfato de aluminio granulado tipo B.
- 1 Reportar los resultados arrojados por cada una de los análisis realizados de una forma ordenada y coherente.

2 GLOSARIO

C : Limite máximo permitido por la NORMA TECNICA COLOMBIANA NTC531 (1995-11-29).

El limite permitido para sulfato de aluminio granulado tipo B en cuanto a contenido de hierro es de 1,5 - 1,7 % en 100 gramos de muestra expresados como Fe_2O_3 (47.5485 mg/L). En cuanto a contenido de Aluminio es de 15,2% en 100 gramos de muestra expresados como Al_2O_3 (321.8824 mg/L).

A_1	Volumen adicionado a la muestra M_1 Con una concentración de
0.4C	
A_2	Volumen adicionado a la muestra M_2 Con una concentración de
0.7C	
$M_{1,2}$	Muestra
M_1+A_1	Muestra enriquecida con A_1
M_2+A_2	Muestra enriquecida con A_2
St_1	Estándar de concentración 0.9C
$Bk_{1,2}$	Blanco, muestra con agua destilada
St	Desviación estándar total
Bk	Valor promedio de los blancos
W	Meta a alcanzar
GMC	Promedio
VMI	Valor mínimo de interés
R	Recuperación experimental
D	Recuperación teórica
R_s	Recuperación satisfactoria
U	Promedio de la concentración de la muestra
C	Concentración de patrón adicionado
LD	Límite de detección
Se	Desviación para cada lote
M	Pendiente
XB	Promedio de los blancos
LCN	Limite de cuantificación del método
Cv	Coefficiente de variación
XR1	Promedio de recuperación 1

VANT	Valor teórico de la adición
VAN	Valor encontrado
Vt	Valor teórico
Vh	Valor experimental
Xm	Media
V	Volumen adicionado de muestra
v	Volumen adicionado a la muestra enriquecida
d	Concentración teórica esperada
R	Concentración real esperada

3 MARCO TEORICO

El sulfato de aluminio se prepara a partir de hidróxido de aluminio, trihidrato de alumina o minerales aluminíferos tales como la arcilla y la bauxita. El mineral de aluminio se muele muy finamente y su digestión se realiza con ácido sulfúrico a temperaturas elevadas.

Los materiales insolubles se retiran mediante sedimentación, la solución flotante se decanta y se vende en forma líquida o concentrada, se deja cristalizar en un producto sólido, seco e hidratado, el contenido de hidróxido de aluminio en solución es limitado a un valor tal que evite la cristalización durante el transporte y almacenamiento.

En este trabajo se busca evaluar el contenido máximo permitido de aluminio en forma de óxidos, regido por la NORMA TECNICA COLOMBIANA NTC 531 la cual establece que para el sulfato de aluminio granulado tipo B la concentración de Al_2O_3 es de 15,2% .

Mediante condiciones determinadas por el software KALIBO de validación de métodos químicos se realizaron una serie de ensayos:

A partir de una solución o patrón de concentración conocida preparar los patrones de acuerdo a los límites requeridos para las muestras.

PARA ANALIZAR EL LOTE 1

BRk1 ----- agua destilada más reactivos

BRk2 ----- agua destilada más reactivos

E (0.09C) solución estándar limite inferior C --[] max. Permitida

E (0.9) solución estándar limite superior

M1 ----- muestra SULFATO DE ALUMINIO

M1 + A1 ----- muestra de SULFATO DE ALUMINIO + solución estándar (0.4c)

M2 ----- muestra de SULFATO DE ALUMINIO

M2 + A2 ----- muestra SULFATO DE ALUMINIO + solución estándar (0.7c)

Teniendo en cuenta estas condiciones se realizan los cálculos teóricos para justificar así dichas concentraciones y rangos de trabajo.

CALCULOS

Con base en las concentraciones sugeridas por el estándar methods se definen los rengos permitidos de aluminio para utilizar en el análisis de E.A.A.

PREPARACION DE PATRONES DE ALUMINIO PARA MUESTRA DE QUINSA

- Rango de concentraciones patrones: 5,10,20,30 (mg/L)
- Calibración : 15 mg/L
- Valores máximos permitidos:

1. SULFATO DE ALUMINIO GRANULADO rango permitido : 15,2 % Al_2O_3

- SOLUCION MADRE : 1000mg/L

$$1000 \text{ mg/L} \times \frac{25\text{ml}}{250\text{ml}} = 100\text{mg/L}$$

$$V_{\text{madre}} = \frac{V_{\text{patrón}} \times C_{\text{patrón}}}{C_{\text{madre}}}$$

SOLUCIONES A PARTIR DE LA DE 100mg/L

- Patron # 1

$$V = \frac{100\text{ml} \times 5\text{mg/L}}{100\text{mg/L}} = 5\text{ml} \text{ (Solución de 100mg/L)}$$

- Patrón # 2

$$V = \frac{100\text{ml} \times 10\text{mg/L}}{100\text{mg/L}} = 10\text{ml} \text{ (Solución de 100mg/L)}$$

- Patrón # 3

$$V = \frac{100\text{ml} \times 20\text{mg/L}}{100\text{mg/L}} = 20\text{ml (Solución de 100mg/L)}$$

- Patrón # 4

$$V = \frac{100\text{ml} \times 30\text{mg/L}}{100\text{mg/L}} = 30\text{ml (Solución de 100mg/L)}$$

- Patrón # 5

$$V = \frac{100\text{ml} \times 15\text{mg/L}}{100\text{mg/L}} = 15\text{ml (Solución de 100mg/L)}$$

N°	PATRONES (mg/L)	V(ml) 100mg/L	Vml (HCl-37%)	Vml (KCl - 25%)	VOLUMEN FINAL
1	1	5	1	2	100
2	2	10	1	2	100
3	4	20	1	2	100
4	6	30	1	2	100
5	7	16	1	2	100
B1	BKR1	H ₂ O desionizada	1	2	100
B2	BKR2	H ₂ O desionizada	1	2	100

- Adicionar agua desionizada antes del HCl
- Blanco por duplicado
- KCl ----- V final = 100ml (frasco color ambar) 25g calentar
- Frasco para patrones plastico.

DETERMINACION POR ABSORCION ATOMICA PARA LOS PATRONES DE ALUMINIO

Muestra (un segundo patron de calibración)

SAMPLE ID	Rsol	[] CONCENTRACION	ABSORBAN CIA
ANALISIS # 2880			
Al %			
Blanco		0,0	0,001
Standar 1		5,0	0,007
Estándar 2		10,0	0,012
Estándar 3		20,0	0,021
Estándar 4		30,0	0,031
Muestra		15.53	0,017
Calibración (15mg/L)		15.42	0,017

$$Y = 0.00099X + 0.0016$$

$$FIT = 0,9994$$

SAMPLE ID	Rsol	[] CONCENTRACION	ABSORBAN CIA
ANALISIS # 2881			
Al %			
Blanco		0,0	0,002
Estándar 1		5,0	0,007
Estándar 2		10,0	0,012
Estándar 3		20,0	0,022
Estándar 4		30,0	0,031
Muestra		15.54	0,017
Calibración (16mg/L)		15.92	0,018

$$Y = 0.00098X + 0.0019$$

$$FIT = 0,9993$$

- SULFATO DE ALUMINIO ----- M1
- SULFATO DE ALUMINIO ----- M2

Preparación de las muestras de sulfato de aluminio

- 1- Se pone a hervir agua previamente
- 2- Tomar dos beakers , se pesan 2 gramos de muestra en cada uno.
- 3- Añadir agua hirviendo y se continúa el calentamiento con agitación por unos minutos, para disolver bien.
- 4- Tomar un Erlenmeyer, adicionar agua y 0.5ml de ácido sulfúrico concentrado para recibir el filtrado.
- 5- Filtrar al vacío y luego aforar la solución a 500ml.

CALCULOS

SULFATO DE ALUMINIO GRANULADO TIPO B

$$m_{Al} = 2 \text{ g de muestra} \times \frac{15,2 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{100 \text{ g Muestra}} \times \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \times \frac{2 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}$$

$$\times \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \times \frac{1000 \text{ mg Al}}{1 \text{ g Al}} \times \frac{1}{0,5 \text{ L}} = 321,8824 \text{ mg/L}$$

$$E_1 = 0,09C = 321,8824 \times 0,09 = 28,9694 \text{ mg/L}$$

$$E_2 = 0,9C = 321,8824 \times 0,9 = 289,694 \text{ mg/L}$$

$$A_1 = 0,4C = 321,8824 \times 0,4 = 128,7529 \text{ mg/L}$$

$$A_2 = 0,7C = 321,8824 \times 0,7 = 225,3177 \text{ mg/L}$$

CALCULOS TEORICOS

SULFATO DE ALUMINIO GRANULADO TIPO B

$$m_1 Al = 2,0021 \text{ g de muestra} \times \frac{15,2 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{100 \text{ g muestra}} \times \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \times \frac{2 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}$$

$$\times \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \times \frac{1000 \text{ mg Al}}{1 \text{ g Al}} \times \frac{1}{0,5 \text{ L}} = 322,2203 \text{ mg/L}$$

$$m_2 \text{ Al} = 2,0023 \text{ g de muestra} \times \frac{15,2 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{100 \text{ g muestra}} \times \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \times \frac{2 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}$$

$$\times \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \times \frac{1000 \text{ mg Al}}{1 \text{ g Al}} \times \frac{1}{0,5 \text{ L}} = 322,2525 \text{ mg/L}$$

CALCULOS EXPERIMENTALES

$$m_1 \text{ Al} = 273,389 \text{ mg/L} \times 0,5 \text{ L} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{2,0021 \text{ g}}{2,0021 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} \times \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Al}}$$

$$\times \frac{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \times 100 = \frac{12,8965 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{100 \text{ g muestra}}$$

$$m_2 \text{ Al} = 267,335 \text{ mg/L} \times 0,5 \text{ L} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{2,0023 \text{ g}}{2,0023 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} \times \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Al}}$$

$$\times \frac{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \times 100 = \frac{12,60965 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{100 \text{ g muestra}}$$

$$E_1 = 0,09C = 273,389 \times 0,09 = 24,6050 \text{ mg/L}$$

$$E_2 = 0,9C = 273,389 \times 0,9 = 246,0501 \text{ mg/L}$$

$$A_1 = 0,4C = 273,389 \times 0,4 = 109,3556 \text{ mg/L}$$

$$A_2 = 0,7C = 273,389 \times 0,7 = 191,3723 \text{ mg/L}$$

El valor máximo permitido por la Norma Técnica Colombiana NTC 531 es de un 15.2 % en Al_2O_3 o 321,8824 mg/L. El cual es representado en el trabajo como (C).

Calculo teórico de M_1 321,8824 mg/L con 2 gramos de muestra

Calculo teórico de muestra M_1 322,2525 mg/L con 2.0021 gramos de muestra

Calculo experimental de M_1 273,389 mg/L análisis de absorción atómica

Para trabajar con un rango razonable se promedia la concentración:

$$\text{Promedio} = \frac{321,8824 + 273,389}{2} = 297,6357 \text{ mg/L} \quad (300 \text{ mg/L})$$

Se utilizo el valor de (C) = 300 mg/L con el fin de facilitar los cálculos en la preparación de patrones, sabiendo que la muestra no rebasa esta concentración.

TRABAJANDO CON 300

$$E_1 = 0,09C = 300 \times 0,09 = 27,0 \text{ mg/L}$$

$$E_2 = 0,9C = 300 \times 0,9 = 270,0 \text{ mg/L}$$

$$A_1 = 0,4C = 300 \times 0,4 = 120,0 \text{ mg/L}$$

$$A_2 = 0,7C = 300 \times 0,7 = 210,0 \text{ mg/L}$$

Para calcular el valor de M_1 y M_2 , como muestras naturales diluidas de la solución madre que cumpla con los parámetros requeridos por el kalibo, se realizo lo siguiente:

- Después de analizar la muestra madre y determinada su concentración ($M_1 = 273,389 \text{ mg/L}$ y $M_2 = 267,389 \text{ mg/L}$) se calcula el valor de la nueva solución, Al adicionar $M_1 + A_1$ y $M_2 + A_2$

FORMULA PARA ADICION DE VOLUMENES

$$VA_1 \times CA_1 + VM_2 \times CM_2 = CF_1 \times VF_1 \quad CF_1 = \frac{VA_1 \times CA_1 + VM_2 \times CM_2}{VF_1}$$

$$A-) \quad M_1 + A_1$$

$$CF_1 = \frac{(12\text{ml} \times 120 \text{ mg/L}) + (88\text{ml} \times 273,389)}{100} = 254,9823 \text{ mg/L}$$

$$B-) \quad M_2 + A_2$$

$$CF_2 = \frac{(21\text{ml} \times 210 \text{ mg/L}) + (79\text{ml} \times 267,335)}{100} = 255,2947 \text{ mg/L}$$

- Preparadas dichas soluciones se analizan por espectroscopia de absorción atómica (E.A.A).

M1 + A1	265 mg/L
M2 + A2	264 mg/L

- Con la concentración de las soluciones ya calculada para los adicionados $M_1 + A_1$ (265 mg/L) y $M_2 + A_2$ (264 mg/L), debemos determinar la concentración promedio de M_1 y M_2 (U_1 y U_2) usando la formula:

$$U = ((x) - A) \text{ donde}$$

U = concentración $M_{1,2}$ diluido

(x) = solución adicionados

$A_{1,2}$ = Concentración del adicionado

$$U = ((x) - A) = \begin{array}{l} U_1 = 265 - 120 \cong 145 \cong 160 \text{ mg/L} \\ U_2 = 264 - 210 \cong 54 \cong 60 \text{ mg/L} \end{array}$$

- Reemplazando en la formula de Recuperación Teórica.

$$d = \frac{v \times (C - U)}{(V + v)}$$

U = concentración promedio de M

C = concentración del patrón original

v = volumen adicionado de A

V = volumen adicionado de M

$$d_1 = \frac{12 \times (1000 - 160)}{100} \cong 100,8 \text{ mg/L}$$

$$d_2 = \frac{21 \times (1000 - 60)}{100} \cong 197,4 \text{ mg/L}$$

- Calculando en la formula de la Recuperación Experimental

$$R = \sum M / \# \text{ muestras} \quad \sum M = (M+A) - M \quad \text{donde } R \cong d$$

$$R_1 = \sum (265) - 160 = 105 \text{ mg/L}$$

$$R_2 = \sum (264) - 60 = 204 \text{ mg/L}$$

Con esto se busca hacer posible la similitud de $R \cong d$ para una buena recuperación.

Calculados los valores de las muestras para los lotes a analizar hacemos los patrones y realizamos la primera medición para un calculo aproximado en el kalibo.

Verificados los resultados se preparan los otros lotes para medir cada uno por día, hasta completar las 6 evaluaciones.

Realizadas las mediciones en el equipo de absorción atómica se calcula la recuperación sabiendo que:

U = concentración promedio de M_1 (157,0757 mg/L)

C = concentración del patrón original (1000 mg/L)

v = volumen adicionado de A_1 (12 ml)

V = volumen adicionado de M_1 (88 ml)

- Reemplazando en la formula de Recuperación Teórica.

$$d_1 = \frac{12 \times (1000 - 157,0757)}{100} = 120 \cong 101.150916 \text{ mg/L}$$

- Calculando en la formula de la Recuperación Experimental

$$R = \sum M / \# \text{ muestras} \quad \sum M = (M+A) - M \quad \text{donde } R \cong d$$

$$R = (263,127 - 161,461) + (264,842 - 162,307) + (261,147 - 160,377) + (264,71 - 152,162) + (260,747 - 153,388) + (273,223 - 152,759)$$

$$R = 101,666 + 102,535 + 100,77 + 112,548 + 107,359 + 120,464$$

$$R = 645,342 / 6 = 107,5570 \text{ mg/L}$$

U = concentración promedio de M_2 (62,74666 mg/L)

C = concentración del patrón original (1000 mg/L)

v = volumen adicionado de A_2 (21 ml)

V = volumen adicionado de M_2 (79 ml)

- Reemplazando en la formula de Recuperación Teórica.

$$d_2 = \frac{21 \times (1000 - 62,74666)}{100} = 210 \cong 196,8232 \text{ mg/L}$$

- Calculando en la formula de la Recuperación Experimental

$$R = \frac{\sum M}{\# \text{ muestras}} \quad \sum M = (M+A) - M \quad \text{donde } R \cong d$$

$$R = (260,025 - 62,28) + (263,892 - 61,93) + (268,584 - 62,76) + (266,034 - 62,67) + (268,981 - 63,41) + (256,628 - 63,43)$$

$$R = 197,745 + 201,962 + 205,824 + 203,364 + 205,571 + 202,195$$

$$R = 1216,661 / 6 = 202,7768 \text{ mg/L}$$

3,1 SOLUCIONES ESTANDAR PARA ALUMINIO

SOLUCION ESTANDAR DE 0.9C (st1). Es una solución con una concentración de 270mg/L de Hierro (Al_2O_3). Esta solución se preparo de la siguiente manera : Se parte de una solución estándar de 1000mg/L , se toman 27ml de esta solución y se afora a un volumen de 100ml quedando una nueva solución de 270mg/L.

Con el fin de utilizar una concentración razonable para la curva de calibración se toman 10ml de esta solución , se adiciona 1ml de HCl (37%) mas 2ml de KCl (25%) y se afora a 100ml en un balón volumétrico tipo A con agua desionizada quedando con una nueva concentración de 27mg/L.

SOLUCION ESTANDAR DE 0.09C (st2). Es una solución con una concentración de 27mg/L de Aluminio (Al_2O_3). Esta solución se preparo de la siguiente manera :se parte de una solución de 270mg/L, se toman 10ml de esta solución y se afora a un volumen de 100ml quedando una solución de 27mg/L, nuevamente se toman 10ml de esta solución , se adiciona 1ml de HCl (37%) mas 2ml de KCl (25%) y se afora a un volumen de 100ml en un balón volumétrico tipo A con agua desionizada quedando una nueva solución de 2,7mg/L.

SOLUCION MADRE PARA LA ADICION DE 0.4C (A1) y 0.7C (A2) .

SOLUCION MADRE DE CONCENTRACION DE 120mg/L para la adición de 0.4C(A1) , es una solución con una concentración de 120mg/L de Aluminio (Al_2O_3).

Esta solución se preparo de la siguiente manera : se parte de una solución estándar de 1000mg/L, se toman 12ml de esta solución y se afora a 100ml en un balón volumétrico tipo A con agua desionizada quedando una nueva solución de 120mg/L.

se toman 12ml de esta solución y se afora a un volumen de 100ml con una solución problema M1 quedando una nueva solución de 120mg/L mas la proporcionada por la solución preparada a partir de sulfato de aluminio granulado tipo B.

Con el fin de utilizar una concentración razonable para la curva de calibración se toman 10ml de esta solución , se adiciona 1ml de HCl (37%) mas 2ml de KCl (25%) y se afora a 100ml en un balón volumétrico tipo A con agua desionizada quedando con una nueva concentración.

SOLUCION MADRE DE CONCENTRACION DE 210mg/L para la adición de 0.7C(A2) , es una solución con una concentración de 210mg/L de Aluminio (Al_2O_3).

Esta solución se preparo de la siguiente manera : se parte de una solución estándar de 1000mg/L, se toman 21ml de esta solución y se afora a 100ml en un balón volumétrico tipo A con agua desionizada quedando una nueva solución de 210mg/L.

se toman 21ml de esta solución y se afora a un volumen de 100ml con una solución problema M2 quedando una nueva solución de 210mg/L mas la proporcionada por la solución preparada a partir de sulfato de aluminio granulado tipo B.

Con el fin de utilizar una concentración razonable para la curva de calibración se toman 10ml de esta solución , se adiciona 1ml de HCl (37%) mas 2ml de KCl (25%) y se afora a 100ml en un balón volumétrico tipo A con agua desionizada quedando con una nueva concentración.

3,2 METODOS DE ANALISIS

Los métodos que se aplicaron para la validación de una metodología para la determinación del contenido de hierro y aluminio en muestras de sulfato de aluminio granulado tipo B se realizaron con base al SOFTWARE KALIBO DE VALIDACION DE METODOS QUIMICOS DESARROLLADO POR SAUL PEÑARANDA QUIMICO DEL INSTITUTO NACIONAL DE SALUD por medio del Laboratorio Red Salud Ambiental.

3,3 DEFINICION DE LOS ATRIBUTOS DEL METODO

3,3,1 SELECTIVIDAD

La Selectividad es la capacidad del método para medir la sustancia de interés, en presencia de los componentes que se supone, estén presentes dentro de la matriz de la muestra respondiendo a esta únicamente.

3,3,2 RANGO EXPERIMENTAL

El rango se refiere al intervalo de concentración del parámetro de interés, para el cual el método se considera aplicable.

Se debe tener en cuenta que el rango de medición para un determinado parámetro, varía de un método a otro e incluso dentro de un mismo método, es posible aun realizar variaciones del rango cambiando algunas de las variables de medición.

3,3,3 SENSIBILIDAD

Se define como el cambio en la respuesta con respecto al cambio en la concentración $\Delta R/\Delta C$. la sensibilidad del método esta dada por la pendiente de la curva de calibración o tabulación de ciertos métodos.

Donde fácilmente se puede alterar cambiando alguna de sus variables.

3,3,4 LIMITE DE DETECCION

Se define como la cantidad mínima detectable, no necesariamente cuantificable, es decir, es la mínima cantidad cuya respuesta es claramente diferenciable de la respuesta del Blanco usando un método determinado. Generalmente se acepta como limite de detección, a la concentración cuya respuesta sea igual o superior a tres veces la respuesta del Blanco.

3,3,5 LIMITE DE CUANTIFICACION

Se define como la cantidad mínima cuantificable de Analito o muestra que da una señal igual al Blanco más diez veces la desviación estándar de este, la cual puede detectarse con niveles específicos. Es así como en el presente trabajo se halla este valor.

3,3,6 EXACTITUD

Es el grado de aproximación entre el resultado de una medida y el valor verdadero o esperado en una determinación cuantitativa o la concordancia de las medidas con el verdadero valor de la cantidad medida. La exactitud se halla por medio de la resta del 100% menos el porcentaje de inexactitud (el cual se halla por una simple relación entre la resta de la concentración teórica menos la concentración real esperada sobre la concentración teórica).

3,3,7 PRECISION

La Precisión expresa la reproducibilidad y la repetibilidad de una medida, es decir, la concordancia entre varias medidas de una misma sustancia o propiedad. La reproducibilidad de una medida se expresa por su desviación que es la diferencia entre un valor observado y la medida aritmética de todas las medidas. En la actualidad se hacen experimentos de precisión los cuales están diseñados para estimar los valores de repetibilidad y reproducibilidad. Sin embargo estos experimentos están basados en varios tipos de modelos siendo el más simple el análisis de muestras idénticas en varios laboratorios. Es así como la repetibilidad y la reproducibilidad son dos medidas de precisión que miden la variabilidad de métodos de análisis.

SENSIBILIDAD = PENDIENTE DE LA CURVA

DESVIACION ESTANDAR

La siguiente ecuación es la empleada para calcular las desviaciones estándares de todas las muestras (menos los blancos) para poder cumplir el objetivo de validar el presente trabajo

$$S = \sqrt{\left[\sum M^2 - \frac{(\sum M)^2}{6} \right] \div 5} =$$

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS METODOS DE ANALISIS

4,1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL ANALISIS DE ALUMINIO EN SULFATO DE ALUMINIO GRANULADO TIPO B.

Los resultados obtenidos en el análisis de Aluminio están tabulados de la siguiente manera.

TABLA 1. TABULACION DE CONCENTRACION DE ALUMINIO

TABLA DE DATOS		ALUMINIO EN SULFATO DE ALUMINIO GRANULADO TIPO B					
LIMPIAR TABLA		Constantes	U	C	v	V	LMS
		M1	157,08	1000	12	88	289,7
No	Solución	LOTE1	LOTE2	LOTE3	LOTE4	LOTE5	LOTE6
1	1-BK1	0	0	0	0	0	0
2	2-BK2	0	0	0	0	0	0
3	3-E 0.9C	274,265	277,597	279,412	264,37	275,221	271,039
4	4-E 0.09C	27,5842	27,7507	27,9246	26,8254	27,69	27,3329
5	5-M1	161,461	162,307	160,377	152,162	153,388	152,759
6	6-M2	62,28	61,93	62,76	62,67	63,41	63,43
7	7-M1+A1	263,127	264,842	261,147	264,71	260,747	273,223
8	8-M2+A2	260,025	263,892	268,584	266,034	268,981	265,625
		Constantes	U	C	v	V	
		M2	62,75	1000	21	79	

LMS = 0.9 x concentración teórica (321,8824 x 0.9 = 289.7)

U = concentración diluida de $M_{1,2}$

C = Concentración del patron original para preparar los adicionados A_1 y A_2

v = volumen de $A_{1,2}$ a adicionar

V= volumen de muestra $M_{1,2}$

**TABLA 2. RESULTADOS CORREGIDOS POR EL TESTIGO
(mg/L) PARA EL ANALISIS DE ALUMINIO.**

Reporta la medida de cada testigo donde el primero debe ser restado de cada una de las mediciones.

							Media
SOL. No	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	LOTE 4	LOTE 5	LOTE 6	\bar{X} (GMC)
1-BK1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2-BK2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3-E 0.9C	274,265	277,597	279,412	264,370	275,221	271,039	273,651
4-E 0.09C	27,584	27,751	27,925	26,825	27,690	27,333	27,518
5-M1	161,461	162,307	160,377	152,162	153,388	152,759	157,076
6-M2	62,280	61,930	62,760	62,670	63,410	63,430	62,747
7-M1+A1	263,127	264,842	261,147	264,710	260,747	273,223	264,633
8-M2+A2	260,025	263,892	268,584	266,034	268,981	265,625	265,524

El tratamiento estadístico para cada testigo es realizado por el software de validación elaborado por Saúl Peñaranda del instituto Nacional De Salud, en el cual se presentan los resultados en la siguiente tabla. Es con estos datos que se obtienen los resultados analíticos que se hacen en este software.

TABLA 3. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS TESTIGOS

	SOLUCION TESTIGO						Suma de filas	
	LOTE1	LOTE2	LOTE3	LOTE4	LOTE5	LOTE6	Σx	
Prueba 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Prueba 2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Suma de columnas							0,000	
L	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
						ΣL^2	0,000	
						Σx^2	0,000	
X_{ab}					n	2	$\Sigma L^2/n$	0,000
m = número de lotes.					m	6	$(\Sigma L)^2/mxn$	0,000
n = réplicas.								

	SOLUCION ESTANDAR 0,9C						Suma de filas	
	LOTE1	LOTE2	LOTE3	LOTE4	LOTE5	LOTE6	Σx	
Prueba 1	274,265	277,597	279,412	264,370	275,221	271,039	1641,904	
Prueba 2	-	-	-	-	-	-	-	
Suma de columnas							1641,904	
L	274,265	277,597	279,412	264,370	275,221	271,039	1641,904	
						ΣL^2	449452,686	
						Σx^2	449452,686	
m = número de lotes.					n	1	$\Sigma L^2/n$	449452,686
n = réplicas.					m	6	$(\Sigma L)^2/mxn$	449308,124

SOLUCION ESTANDAR 0,09C							Suma de filas Σx		
LOTE1	LOTE2	LOTE3	LOTE4	LOTE5	LOTE6				
Prueba 1	27,584	27,751	27,925	26,825	27,690	27,333	165,108		
Prueba 2	-	-	-	-	-	-	-		
Suma de columnas L	27,584	27,751	27,925	26,825	27,690	27,333	165,108		
							ΣL^2	4544,198	
							Σx^2	4544,198	
m = número de lotes.						n	1	$\Sigma L^2/n$	4544,198
n = réplicas.						m	6	$(\Sigma L)^2/mxn$	4543,431

MUESTRA NATURAL-M1							Suma de filas Σx		
LOTE1	LOTE2	LOTE3	LOTE4	LOTE5	LOTE6				
Prueba 1	161,461	162,307	160,377	152,162	153,388	152,759	942,454		
Prueba 2	-	-	-	-	-	-	-		
Suma de columnas L	161,461	162,307	160,377	152,162	153,388	152,759	942,454		
							ΣL^2	148150,464	
							Σx^2	148150,464	
m = número de lotes.						n	1	$\Sigma L^2/n$	148150,464
n = réplicas.						m	6	$(\Sigma L)^2/mxn$	148036,590

MUESTRA NATURAL ADICIONADA M1+A1							Suma de filas Σx		
	LOTE1	LOTE2	LOTE3	LOTE4	LOTE5	LOTE6			
Prueba 1	263.127	264.842	261.147	264.710	260.747	273.223	1587.796		
Prueba 2	-	-	-	-	-	-	-		
Suma de columnas							1587.796		
L	263.127	264.842	261.147	264.710	260.747	273.223	1587.796		
							ΣL^2	420286.049	
							Σx^2	420286.049	
m = número de lotes.						n	1	$\Sigma L^2/n$	420286.049
n = réplicas.						m	6	$(\Sigma L)^2/mxn$	420182.690

MUESTRA NATURAL- M2							Suma de filas Σx		
	LOTE1	LOTE2	LOTE3	LOTE4	LOTE5	LOTE6			
Prueba 1	62,280	61,930	62,760	62,670	63,410	63,430	376,480		
Prueba 2	-	-	-	-	-	-	-		
Suma de columnas							376,480		
L	62,280	61,930	62,760	62,670	63,410	63,430	376,480		
							ΣL^2	23624,663	
							Σx^2	23624,663	
m = número de lotes.						n	1	$\Sigma L^2/n$	23624,663
n = réplicas.						m	6	$(\Sigma L)^2/mxn$	23622,865

MUESTRA NATURAL ADICIONADA M2+A2							Suma de filas		
	LOTE1	LOTE2	LOTE3	LOTE4	LOTE5	LOTE6	Σx		
Prueba 1	260.025	263.892	268.584	266.034	268.981	265.625	1593.141		
Prueba 2	-	-	-	-	-	-	-		
Suma de columnas							1593.141		
L	260.025	263.892	268.584	266.034	268.981	265.625	1593.141		
							ΣL^2	423070.861	
							Σx^2	423070.861	
m = número de lotes.						n	1	$\Sigma L^2/n$	423070.861
n = réplicas.						m	6	$(\Sigma L)^2/mxn$	423016.374

TABLA 4.

CALCULO DE LAS DESVIACIONES ESTANDARES.

	BLANCO	0.9C	0.09C	M1	M1+A1	M2	M2+A2
M_0	0.0000000	-	#i DIV/0!	-	#i DIV/0!	-	#i DIV/0!
M_1	0.00000	28.91229	0.15348	22.77468	20.67179	0.35955	10.89743
S_d	0.00000	-	#i DIV/0!	-	#i DIV/0!	-	#i DIV/0!
S_e	0.00000	5.37701	0.39176	4.77228	4.54662	0.59962	3.30113
GMC	0.000	273.651	27.518	157.076	264.633	62.747	265.524

TABLA 5

ANALISIS DE VARIANZA
FUENTE DE VARIABILIDAD

SOLUCION	Suma de los Cuadros			Grados de Libertad			Cuadros Medios		
	Entre lotes SQ1	Dentro del lote SQ0	TOTAL SQt	Entre lotes N1	Dentro del lote No	Total Nt	Entre lotes M1	Dentro del lote Mo	
TESTIGO	1 Y 2	0.0000	0.0000	0.0000	5	6	11	0.0000	0.0000000
3-E 0.9C	3	144.5614	0.0000	144.5614	5	0	5	28.9123	-
4-E 0.09C	4	0.7674	0.0000	0.7674	5	0	5	0.1535	#DIV/0!
5-M1	5	113.8734	0.0000	113.8734	5	0	5	22.7747	-
6-M2	6	1.7977	0.0000	1.7977	5	0	5	0.3595	#DIV/0!
7- M1+A1	7	103.3589	0.0000	103.3589	5	0	5	20.6718	-
8- M2+A2	8	54.4872	0.0000	54.4872	5	0	5	10.8974	#DIV/0!

TABLA 6.

PRUEBA PARA VERIFICAR SI LAS DESVIACIONES ESTANDAR SON ACEPTABLES

Valor mínimo de interés para el parámetro en cuestión: 0	BLANCO	0.9 C	0.09 C	M1	M1+A1	M2	M2+A2	
St = Se , (St = Sd) para el testigo	Sd	Se	Se	Se	Se	Se	Se	
	0.0000	5.3770	0.3918	4.7723	4.5466	0.5996	3.3011	
$St^2 = Se^2 + Sd^2$	0.0000	28.9123	0.1535	22.7747	20.6718	0.3595	10.8974	
St	0.0000	5.3770	0.3918	4.7723	4.5466	0.5996	3.3011	
Concentración (GMC)	0.0000	273.6507	27.5180	157.0757	264.6327	62.7467	265.5235	
W (meta a alcanzar)	0.05 X GMC	0.0000	13.6825	1.3759	7.8538	13.2316	3.1373	13.2762
	0.25 X VMI	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
W	0.0000	13.6825	1.3759	7.8538	13.2316	3.1373	13.2762	
St < W ?	FALSO	SI	SI	SI	SI	SI	SI	

La tabla 6 nos muestra si el método fue preciso y exacto el cual se puede observar en el cuadro azul donde la desviación estándar debe ser menor a W (meta a alcanzar).

TABLA 7.

MUESTRA 1						
2	PRUEBA DE LA RECUPERACION DE LA ADICION :					
2.1	Cálculo de la recuperación de la media y su desviación estándar					
Prueba	Muestra adicionada (M1+A1) - Muestra sin adición (M1)					
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5	Lote 6
M1	101.67	102.54	100.77	112.55	107.36	120.46
	-	-	-	-	-	-
	101.666	102.535	100.770	112.548	107.359	120.464
	10335.9756	10513.4262	10154.5929	12667.0523	11525.9549	14511.5753

$\sum M =$	645.342	$\sum M^2 =$	69708.58
------------	---------	--------------	----------

$(\sum M)^2 =$	416466	$\frac{(\sum M)^2}{6} =$	69411.05
----------------	--------	--------------------------	----------

$R = \frac{\sum M}{6} =$	107.557	$\left \sum M^2 - \frac{(\sum M)^2}{6} \right =$	297.5277
--------------------------	---------	--	----------

$\left \sum M^2 - \frac{(\sum M)^2}{6} \right \div 5 =$	59.50553
---	----------

$S = \sqrt{\left \sum M^2 - \frac{(\sum M)^2}{6} \right \div 5} =$	7.71398
--	---------

Cálculo de la recuperación esperada.

U=	157.08	mg/L	V=	88	mg/L
C=	1000	mg/L	v=	12	mg/L

$d = \frac{v(C-U)}{V+v} =$	101.1509	mg/L
----------------------------	----------	------

TABLA8.

EVALUACION DE LA RECUPERACION DE LA ADICION ESTANDAR-A1.						
S					7.7140	
					6.3299	
$t_{0,95}=2.015$ $\frac{S}{\sqrt{6}} \times 2.01$		con y = 5	tabla t bilateral	2,01	2,01	
					6.3299	
R/d	R=	107.56	d=	101.15	1.063	
			R/d>=0.95?			
			SI	NO		
			R/d<=1,05?	0,95Xd	96.0934	
SI				NO		
			1,05Xd		106.20847	
Recuperación satisfactoria			$1,05 \times d + \frac{S}{\sqrt{6}} \times 2,01$	$0,95 \times d - \frac{S}{\sqrt{6}} \times 2,01$	112.54	=A (ii)
					89.76	=B (i)
			R<=A?	R>=B?		
			NO	SI	SI	NO
			Recuperación satisfactoria			
			Recuperación no satisfactoria Revisar metodología y técnica analítica			

TABLA 9

MUESTRA 2						
2	PRUEBA DE LA RECUPERACION DE LA ADICION :					
2.1	Cálculo de la recuperación de la media y su desviación estándar					
Prueba	Muestra adicionada (M2+A2) - Muestra si adición (M2)					
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5	Lote 6
M2	197.745	201.962	205.824	203.364	205.571	202.195
	-	-	-	-	-	-
	197.745	201.962	205.824	203.364	205.571	202.195
M ²	39103.08503	40788.64944	42363.51898	41356.91650	42259.43604	40882.81803

$$\sum M = 1216.66 \qquad \sum M^2 = 246754.42$$

$$(\sum M)^2 = 1480264 \qquad \frac{(\sum M)^2}{6} = 246710.66$$

$$R = \frac{\sum M}{6} = 202.7768 \qquad \left| \sum M^2 - \frac{(\sum M)^2}{6} \right| = 43.75919$$

$$\left| \sum M^2 - \frac{(\sum M)^2}{6} \right| \div 5 = 8.75184$$

$$S = \sqrt{\left| \sum M^2 - \frac{(\sum M)^2}{6} \right| \div 5} = 2.9584$$

Cálculo de la recuperación esperada.

$$U = 62.75 \text{ mg/L} \quad V = 79 \text{ mg/L}$$

$$C = 1000 \quad v = 21 \text{ mg/L}$$

$$d = \frac{v(C-U)}{V+v} = 196.8232 \text{ mg/L}$$

EVALUACION DE LA RECUPERACION DE LA ADICION ESTANDAR-A2.

S				2.9584
				2.4276
$t_{0.95}=2.015$	con y = 5	tabla t bilateral		2,01
$\frac{S}{\sqrt{6}} \times 2.01$				
R/d	R= 202.78	d= 196.82	1.030	
		R/d >= 0.95?		
		SI	NO	
		R/d <= 1,05?		0,95Xd
SI			186.98204	
		NO		
		1,05Xd		206.66436
Recuperación satisfactoria		$1,05 \times d + \frac{S}{\sqrt{6}} \times 2,01$	$0,95 \times d - \frac{S}{\sqrt{6}} \times 2,01$	209.09
				184.55
		R <= A?		R >= B?
		NO	SI	SI
				NO
		Recuperación satisfactoria		
		Recuperación no satisfactoria Revisar metodología y técnica analítica		

Los resultados de las tablas anteriores son obtenidos por el programa estadístico elaborado por Saúl Peñaranda Químico del instituto Nacional De Salud, donde es utilizado actualmente en todos los laboratorios. El programa nos da información si el método es exacto y preciso de acuerdo con la relación R/d donde esta no debe ser menor a 0.95 para que el programa pueda aceptar el método y pueda dar una recuperación satisfactoria sobre las muestras

M1+A1 Y M2+A2, estas graficas tambien muestran la desviacion estándar correspondiente de cada muestra.

A partir de los resultados obtenidos en esta validación se logro determinar por medio del software la Precisión y Exactitud del método , el análisis de varianza, desviacion estándar, limite de detección del método, el rango lineal, y la sensibilidad ,haciendo mas fácil y rápido el calculo de estas variables

4,1,1 FORMULAS EMPLEADAS

MEDIA DE LOS BLANCOS

$$X_m = \frac{\sum X_i}{n}$$

$$X_m = 0.0$$

DESVIACION ESTANDAR PARA LOS BLANCOS

$$St = \sqrt{(\sum(X_i - X_m))/n-1)}$$

$$St = 0.0$$

LIMITE DE CUANTIFICACION DEL METODO

$$LCM = X_m \pm (10 * St)$$

$$LCM = 0.0$$

LIMITE DE DETECCION DEL METODO

$$LDM = X_m + (3 * St)$$

$$LDM = 0.0$$

PRESICION DEL METODO

$$Cv = (St / XR1) * 100$$

$$Cv = 0.0$$

PORCENTAJE DE INEXACTITUD

$$\text{INEXACTITUD} = ((d-R)/d) * 100$$

INEXACTITUD A1

$$R = 107,557$$

$$d = 101,1509$$

INEXACTITUD A1 =

$$([101,1509 - 107,557] \text{ es un valor absoluto} / 101,1509) * 100 = 6,3332\%$$

INEXACTITUD A2

$$R = 202,7768$$

$$d = 196,8232$$

INEXACTITUD A2 =

$$([196,8232 - 202,7768] \text{ es un valor absoluto} / 196,8232) * 100 = 3,0248\%$$

La exactitud se calcula haciendo la resta del 100% menos la inexactitud

$$\text{EXACTITUD A1} = 100\% - 6,3332\% = 93,6668$$

$$\text{EXACTITUD A2} = 100\% - 3,0248 = 96,9752$$

EXACTITUD DEL METODO

La Exactitud del método se calcula promediando las Exactitudes de las adiciones.

$$\text{EXACTITUD DEL METODO} = 93,6668 + 96,9752 / 2 = 95,321$$

RANGO DE UTILIDAD DEL METODO

Es el estándar de concentración 0.9C hasta el limite de cuantificación

$$RU = (0.9 *) - LCM$$

$$RU = (0.9 * 300) - 0 = 270$$

SENSIBILIDAD = PENDIENTE DE LA CURVA

DESVIACION ESTANDAR

La siguiente ecuación es la empleada para calcular las desviaciones estándares de todas las muestras (menos los blancos) para poder cumplir el objetivo de validar en el presente trabajo.

$$S = \sqrt{\left[\sum M^2 - \frac{(\sum M)^2}{6} \right] \div 5} =$$

5 MATERIALES Y EQUIPOS

5,1 MATERIAL DE VIDRIO

- Matracas aforados de 100, 250, 500, 1000 y 2000ml tipo A.



- Pipetas volumétricas de 5 y 10ml tipo A.



- beaker de 100 y 250ml.



- Erlenmeyer con desprendimiento lateral para filtración al vacío.



- Varilla agitadora de vidrio.



- Embudos.



- Crisol Gooch



- Bureta de 50ml tipo A



5,2 EQUIPOS

- Lámparas de cátodo hueco de Hierro y Aluminio para equipo de absorción atómica (E.A.A.).



- Equipo de espectroscopia de absorción atómica.



- Estufa de calentamiento.



- Soporte universal.



- Cabina de extracción de gases.
- Compresor para filtración al vacío.
- Balanza analítica.



5,3 REACTIVOS

- Soluciones patrones de Aluminio (1000PPm)
- Acido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) 98%
- Cloruro de Potasio (KCl) al 25%
- Acido Clorhídrico concentrado (HCl) al 37%
- Agua desionizada.
- Papel filtro whatman

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Aluminio

Prueba	Muestra adicionada (M1+A1) - Muestra sin adición (M1)					
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5	Lote 6
M1 + A1	263.13	264.84	261.15	264.71	260.75	273.22
M1	161.46	162.31	160.38	152.16	153.39	152.76
A1	101,666	102,53	100,77	112.55	107,36	120,46
(A1)²	10335,9756	10512,401	10154,5929	12667,5025	11526,1696	14511,5753

$$\Sigma A1 = 645,336$$

$$\Sigma (A1)^2 = 69708.2169$$

Prueba	Muestra adicionada (M2+A2) - Muestra sin adición (M2)					
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5	Lote 6
M2 + A2	260,025	264,842	268,584	266,034	268,981	265,625
M2	62.28	61.93	62.76	62.67	63.41	63.43
A2	197,745	202,912	205,824	203,364	205,571	202,195
(A2)²	39103,0850	41173,2797	42363,5190	41356,917	42259,4360	40882,818

$$\Sigma A1 = 1217,611$$

$$\Sigma (A1)^2 = 247139,0547$$

CONCLUSIONES

- Los datos obtenidos mediante análisis de absorción atómica para la determinación del contenido de aluminio en sulfato de aluminio granulado tipo B presentan una buena repetibilidad y reproducibilidad; dando como resultado una recuperación satisfactoria para el alcance de las metas, traduciéndose en una buena exactitud y precisión lo que lleva a que los métodos de análisis estén listos para ser usados en el laboratorio de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.
- Los análisis realizados por medio de la espectroscopia de absorción atómica dio rendimientos satisfactorios y coherentes para el calculo a realizar por medio del Software Kalibo de validación de métodos químicos desarrollado por Saúl Peñaranda químico del instituto Nacional de Salud
- El software Kalibo para la Validación de métodos Químicos analíticos utilizado en este trabajo, es una excelente herramienta de apoyo, la cual es fácil de manejar y de entender, gracias a su agilidad para el tratamiento estadístico de los datos, nos ahorra tiempo útil para otras tareas a realizar.

RECOMENDACIONES

- En el momento de realizar los cálculos teóricos se debe hacer una simulación con dichos datos en este caso regidos por la Norma Técnica Colombiana NTC531 (1995-11-29) en el software KALIBO para detectar a tiempo los posibles errores en la medición de los lotes y no desperdiciar reactivos y tiempo. (paginas 13-17)
- Al instante de hacer las mediciones volumétricas tratar en lo posible de realizarlos bajo las mismas condiciones y ser una sola persona quien las lleve a cabo para disminuir los errores.
- Cada solución a utilizar debe ser evaluada para verificar las características específicas es decir, determinar experimentalmente las concentraciones y disminuir las posibles concentraciones erradas, para evitar desfases en los cálculos y posteriormente errores en el tratamiento estadístico de los datos.

7. ANEXOS

EVALUACION DE LA RECUPERACION DE LA ADICION ESTANDAR			
R =		d=	
R/d >= 0.95 ?			
SI		NO	
R/d <=1.05 ?		R>=B ?	
SI	NO	SI	NO
Recuperación satisfactoria	R<=A ?	Recuperación satisfactoria	
NO	SI		
	Recuperación satisfactoria		

EVALUACION DE ALUMINIO

$$0.95 \times d - \frac{S}{\sqrt{6}} \times 2.01 = B$$

$$1.05 \times d - \frac{S}{\sqrt{6}} \times 2.01 = A$$

EVALUACION DE LA RECUPERACION DE LA ADICION ESTANDAR A1			
R = 107,56		d= 101,15	
R/d >= 0.95 ? R/d= 1,063			
SI		NO	
R/d <=1.05 ?		R>=B ?	
SI	NO	SI	NO
Recuperación satisfactoria	R<=A ? A=112,54	Recuperación satisfactoria	
NO	SI		
	Recuperación satisfactoria		

EVALUACION DE LA RECUPERACION DE LA ADICION ESTANDAR A2			
R = 202,78		d= 196,82	
R/d >= 0.95 ? R/d= 1,030			
SI		NO	
R/d <=1.05 ?		R>=B ?	
SI	NO	SI	NO
Recuperación satisfactoria	R<=A ? A= 209,09	Recuperación satisfactoria	
NO	SI		
	Recuperación satisfactoria		

8 BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Octavo curso-taller Validación de métodos analíticos. Instituto Nacional de Salud – Bogotá D.C. Sep /05.
- [2]. (\\amigo\pso\instructivos\protocolovalidacion v 2.0.doc).
- [3]. http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=s003475151996000100009&script=sci_arttext&tlng=es.
- [4]. www.scielo/scielo.php?pid=s0301732x2001000100014&script=sci_arttext&tlg=es.
- [5]. Documentación tesis - validación de metodología para el análisis de pH, hierro, alcalinidad, sólidos suspendidos totales y aluminio para el laboratorio de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.
- [6]. Técnicas de laboratorio, validación de métodos analíticos, numero 252, Junio 2000, paginas 382 – 383.

[7]. Norma técnica colombiana 531 (química revisión).

[8]. [Http ://www.tao.org/docrep/field/003/AB4825/AB482504.htm](http://www.tao.org/docrep/field/003/AB4825/AB482504.htm).

