

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**INFORME DE SUFICIENCIA  
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**TITULADO:**

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO PARA DETERMINACIÓN DE CLORO ÚTIL EN  
HIPOCLORITO DE CALCIO EN QUIMPAC**

**PRESENTADO POR:  
EDUARDO CONDOR GUEVARA**

**ASESOR:  
CHRISTIAN JACINTO HERNÁNDEZ**

**LIMA – PERÚ**

**2011**

Quiero dedicarle este trabajo a Dios que me ha dado la vida y fortaleza, por haberme permitido llegar hasta este punto.

A mis Padres y mis hermanas, por estar ahí cuando más los necesité, por sus consejos, sus valores y sobre todo por su amor.

A mi esposa por estar a mi lado, brindándome todo su amor, comprensión, sacrificio y sobre todo por brindarme su inmenso amor y paciencia.

A mis hijos que son mi alegría, mi fortaleza, mi motivo para salir adelante, lo mejor que me ha dado Dios.

## INDICE

### VALIDACIÓN DE MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE CLORO ÚTIL EN HIPOCLORITO DE CALCIO

RESUMEN.....	1
INTRODUCCION.....	2
OBJETIVO DE LA VALIDACIÓN.....	3
DIFERENCIA DE MÉTODOS DE ENSAYO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CLORO ÚTIL EN Ca(ClO) <sub>2</sub> .....	4
CAPITULO 1 FUNDAMENTO TEORICO	
1.1 TECNICA DE VALIDACION.....	6
1.2 VALIDACIÓN DE MÉTODOS NORMALIZADOS.....	9
1.3 PARÁMETROS DE VALIDACIÓN DE UN MÉTODO.....	10
1.3.1 Límite de detección.....	11
1.3.2 Límite de cuantificación.....	11
1.3.3 Exactitud.....	12
1.3.4 Precisión.....	13
1.3.5 Incertidumbre de medición.....	13
1.3.6 Sensibilidad.....	14
1.3.7 Robustez.....	14
1.3.8 Tolerancia.....	14
1.3.9 Estabilidad analítica de la muestra.....	14
1.3.10 Repetibilidad.....	15
1.3.11 Reproducibilidad.....	15
1.3.12 Test de consistencia.....	16
1.4 INCERTIDUMBRE DE LA MEDICION.....	20
1.4.1 El Mensurando.....	20
1.4.2 Modelo Físico.....	20
1.4.3 Modelo Matemático.....	21
1.4.4 Identificación de Fuentes de Incertidumbre.....	21
1.4.5 Cuantificación de las Fuentes de Incertidumbre.....	22
1.4.6 Incertidumbre estándar combinada (combinación).....	23
1.4.7 Magnitudes de entrada no correlacionadas.....	23
1.4.8 Magnitudes de entrada correlacionadas.....	24
1.4.9 Incertidumbre Expandida.....	25
1.4.10 Expresión de la incertidumbre.....	26

<b>CAPITULO 2 DESARROLLO DE LA VALIDACION DEL MÉTODO EMPLEADO PARA LA DETERMINACIÓN DE CLORO ÚTIL EN HIPOCLORITO DE CALCIO</b>	
2.1 DESARROLLO DE LA VALIDACIÓN.....	28
2.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTA DE HIPOCLORITO DE CALCIO .....	28
2.3 PROCEDIMIENTO DE ENSAYO .....	28
2.4 ESCRUTINIO DE RESULTADOS PARA DETERMINAR LA CONSISTENCIA Y VALORES ERRÁTICOS O ATÍPICOS .....	28
2.4.1 El estadístico de consistencia h de Mandel .....	28
2.4.2 El estadístico de consistencia k de Mandel.....	29
2.4.3 Prueba numérica de observación de valores erráticos o atípicos, Prueba de Grubbs .....	30
2.5 PRECISION.....	31
2.5.1 Estadísticos de precisión. ....	31
2.5.1.1 Desviación Estándar de Repetibilidad, Sr.....	31
2.5.1.2 Límite de repetibilidad, r .....	31
2.5.1.3 Desviación Estándar Relativa de Repetibilidad.....	31
2.5.1.4 Límite de Desviación Estándar Relativa de Repetibilidad.....	32
2.6 VERACIDAD.....	32
2.6.1 Prueba F de Fisher.....	32
2.6.2 Prueba t de Student.....	33
2.7 INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORO ÚTIL EN $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ .....	34
2.7.1 Identificación y Análisis de las Fuentes de Incertidumbre .....	34
 <b>CAPITULO 3 ,CALCULOS Y RESULTADOS OBTENIDOS</b>	
3.1 ESCRUTINIO DE RESULTADOS PARA DETERMINAR LA CONSISTENCIA.....	38
3.2 PRECISION.....	40
3.2.1 Desviación Estándar de Repetibilidad.....	40
3.2.2 Límite de Repetibilidad .....	41
3.2.3 Desviación Estándar Relativa de Repetibilidad.....	41
3.2.4 Límite de Desviación Estándar Relativa de Repetibilidad.....	41
3.3 VERACIDAD DEL METODO DE ENSAYO.....	42
3.3.1 Hipótesis estadística.....	42
3.3.2 Prueba t de Student.....	43

<b>3.4 INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORO ÚTIL EN <math>\text{Ca}(\text{ClO})_2</math></b> .....	<b>44</b>
3.4.1 Identificación y Análisis de las Fuentes de Incertidumbre .....	44
3.4.2 Desarrollo de las Incertidumbres de las Fuentes .....	45
3.4.2.1 Incertidumbre de las Soluciones Valoradas .....	45
3.4.2.2 Incertidumbre del Gasto .....	45
3.4.3 Incertidumbre combinada .....	46
3.4.4 Cálculo de la incertidumbre del método para determinación concentración de Cloro útil.....	46
<b>4. CONCLUSIONES</b> .....	<b>48</b>
<b>5. ANEXOS</b> .....	<b>50</b>
<b>6. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>55</b>

## RESUMEN

En Quimpac surge la necesidad de validar un método alternativo para la determinación de Cloro útil en el Hipoclorito de Calcio producido en Quimpac, el cual esta basado en la Norma ASTM D2022, donde se realizan variaciones que corresponden al uso de un reactivo por otro

La validación se realizó en Agosto de 2008, siguiendo los criterios y requisitos de calidad, de tal manera que el método analítico cumpla con las especificaciones para su aplicación.

Para ello, se realizaron diez determinaciones de cloro útil en una muestra de hipoclorito de calcio, haciendo uso del método de ensayo alternativo (a validar) y se comparó con los resultados obtenidos aplicando el método según la norma ASTM D2022.

La comparación se realizó realizando las pruebas estadísticas de consistencia h y k de Mandel, así como la prueba de Grubbs para la observación de valores erráticos o atípicos. Además, se aplicaron los criterios estadísticos de precisión y veracidad.

También se determino la incertidumbre del método alternativo.:  $U$  (expandida)= 0.39, que es hallada luego de evaluar todas las fuentes de incertidumbre, los factores que mas influyen en la incertidumbre del método es aportada por los analistas, los materiales volumétricos usados y los reactivos.

De acuerdo a los resultados de comparación obtenidos, se determina que el método alternativo es valido para su aplicación.

## INTRODUCCION

Hoy en día los laboratorios deben demostrar que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables y adecuados para su finalidad y propósito perseguido ya que muchas de las decisiones que se toman están basadas en la información que estos datos proporcionan. La validación de las metodologías, junto a otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar a los laboratorios que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables.

La validación es el proceso establecido para la obtención de pruebas documentadas y demostrativas de que un método de análisis es lo suficiente fiable y reproducible para producir el resultado previsto dentro de intervalos definidos.

La validación proporciona un alto grado de confianza y seguridad del método analítico y se realiza con carácter obligatorio cuando se desarrolla un nuevo procedimiento, ya que permite asegurar que el método propuesto hace lo que tiene que hacer.

Es por ello que en Quimpac surge la necesidad de validar un método alternativo para la determinación de Cloro útil en el Hipoclorito de Calcio producido en Quimpac.

- **Hipoclorito de calcio.**

El hipoclorito de calcio también llamado "cal clorada" es un producto químico granulado, oxidante fuerte; se caracteriza por su alto contenido de cloro disponible ( 65 % mín.), cuya fórmula es  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Es un agente germicida, bactericida, desinfectante efectivo en:

Potabilización del agua, Tratamiento de aguas residuales, para piscinas y otras. Además es un agente blanqueador.

- **Obtención**

El hipoclorito de calcio se fabrica a partir de una cal hidratada especial. El proceso tiene como etapa principal la reacción química del cloro gas con la cal, lo que da como resultado un sólido en polvo, el cual es envasado bajo criterios de hermeticidad y seguridad.

- **Usos**

Desinfección, esterilización, detoxificación, decoloración y deodorización de aguas industriales, potables y de piscinas.

En proceso de lavado (celulosa, pulpa de papel y Textiles).

Procesos de desinfección tanto en el ambiente doméstico como en Plantas de conservas de pescado, mariscos, etc.

Así mismo se usa en el tratamiento de efluentes cianurados.

## **OBJETIVO DE LA VALIDACIÓN**

Objetivo global:

- El aseguramiento de la calidad de los resultados y del método de ensayo aplicado en Quimpac, en la determinación del contenido de Cloro útil en Hipoclorito de Calcio, comparado con el método de ensayo según la **Norma ASTM D2022**.

Objetivos del desarrollo de validación:

- Determinación de la consistencia de datos y valores atípicos a partir de la prueba estadística h y K de Mandel y del test de Grubbs.
- Evaluación de la precisión del método a partir de la desviación estándar de repetibilidad  $S_r$ , el límite de repetibilidad  $r$ , desviación estándar relativa de repetibilidad y límite de desviación estándar relativa de repetibilidad.
- Evaluación de la veracidad de método utilizando el test de Fisher y test de student.
- Determinación de la incertidumbre expandida del método.



## DIFERENCIA DE MÉTODOS DE ENSAYO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CLORO ÚTIL EN $\text{Ca}(\text{ClO})_2$

El método alternativo a validar para la determinación de cloro util en hipoclorito de calcio esta basado en el método normalizado ASTM D2022, al cual se ha realizado básicamente dos modificaciones para su desarrollo.

1º Se ha reemplazado el ácido acético glacial por el ácido clorhídrico 1.0 N.

2º Se ha utilizado un volumen de 40 ml de solución de KI al 5%, equivalente a 2 gramos de KI (cristales).

Cuadro N°1 Diferencias entre métodos de ensayo

<b>NORMAS</b>	<b>Método ASTM D2022</b>	<b>Método Alternativo</b>	<b>Observación</b>
Peso de la muestra:	3.6 a 4.0 g	3.6 a 4.0 g	El uso de Acido Clorhídrico 1.0 N por el Acido Acético Glacial le dan al medio el mismo carácter ácido.
Dilución	500 ml	500 ml	
Alicuota	25ml.	25ml.	
Acido	<b>Ac. Acético Glacial</b>	<b>Ac. Clorhídrico 1.0 N</b>	
Yoduro de Potasio	<b>2 g KI (cristales)</b>	<b>40 ml KI 5 %</b>	2 g de KI(s) son equivalentes a 40 ml de Sol. De KI al 5%.

**CAPITULO 1**  
**FUNDAMENTO TEORICO**

## 1.1 TECNICA DE VALIDACION

Validar un método consiste en verificar y documentar su validez, esto es, su adecuación a unos determinados requisitos, previamente establecidos por el usuario para poder resolver un problema analítico particular. Estos requisitos son los que definen los parámetros o criterios de calidad que debe poseer un método a utilizar para resolver el problema analítico. El cuadro N° 2 muestra que estos criterios de calidad pueden ser de tipo estadístico o bien de tipo operativo / económico

Cuadro N° 2. Parámetros de calidad de un método analítico.

<b>Tipo estadístico</b>	<b>Tipo operativo/económico</b>
Exactitud, Rastreabilidad	Inversión
Precisión, Incertidumbre	Mantenimiento
Reproducibilidad	Rapidez
Especificidad	Facilidad de uso
Selectividad	Simplicidad
Límite de detección	
Límite de cuantificación	
Robustez	

Según la norma ISO 17025 los laboratorios deben validar los métodos que se utilicen en el laboratorio, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrollados por otros laboratorios. Además, también es necesario que el laboratorio valide los métodos de referencia aunque, en este caso, no es necesario que el laboratorio realice una validación completa. Asimismo, el laboratorio debe validar todo el procedimiento analítico teniendo en cuenta el intervalo de concentraciones y de matrices de las muestras de rutina. Los criterios de calidad que al menos deben verificarse son la exactitud, la precisión y la incertidumbre de los resultados obtenidos con el método ya que, de esta forma, se obtienen resultados rastreables y comparables.

El procedimiento analítico es el resultado de la adaptación de un método analítico, disponible en la bibliografía para determinar un analito, al análisis de muestras caracterizadas por la naturaleza de la matriz.

Así pues, una de las herramientas con las que se cuenta para asegurar la calidad de los productos y procedimientos es la validación de los mismos, por lo cual, la adopción de un nuevo método analítico debe estar soportado por suficientes datos de laboratorio y una validación bien documentada, que cumpla con los requisitos establecidos.

Por este motivo es necesario el uso de la estadística, puesto que la necesidad de soportar el proceso de validación exige el tratamiento estadístico para el manejo y análisis de los datos permitiendo juicios con criterio que llevan a una correcta evaluación. El uso de estadística (descriptiva e inferencial) asociada a un estudio de variabilidad de métodos analíticos, fue reportado en la literatura desde 1946. Posteriormente Youden publicó en 1975 un Manual Estadístico en la Asociación de Químico Analistas Oficiales (A.O.A.C.) en el cual se reportaron las bases de la validación de métodos. En 1978 la Asociación Química de la Sociedad

Americana para el Control de Calidad una descripción de diseños y procedimientos evaluativos, así como detalles para las pruebas de tolerancia de métodos analíticos.

**Para hablar de validación, es necesario conocer su significado.**

La validación de un método analítico es el proceso mediante el cual se establece por medio de estudios de laboratorio que las características representativas del método analítico cumplen con las especificaciones para su aplicación.

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

- métodos no estandarizados
- métodos diseñados o desarrollados internamente

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

La validación incluye:

- la especificación de los requisitos
- la determinación de las características de los métodos
- una verificación de que se pueden cumplir los requisitos al usar el método
- una declaración de su validez

La técnica para determinar el funcionamiento de un método puede ser una de las siguientes o su combinación:

- calibración con el uso de normas o materiales de referencia
- comparación de resultados obtenidos por otro(s) método(s)
- comparaciones entre laboratorios
- evaluación sistemática de los factores que influyen en los resultados
- evaluación de la incertidumbre de los resultados basados en el conocimiento científico de los principios teóricos del método y la experiencia práctica.

El laboratorio deberá registrar:

- los resultados obtenidos
- el procedimiento usado para la validación, y
- una declaración acerca de que el método se ajusta al uso propuesto

Para las necesidades de los clientes deben ser relevantes el intervalo y la exactitud de los valores que se pueden obtener de los métodos validados, como son:

- la incertidumbre de los resultados
- límite de detección
- selectividad del método
- linealidad
- límite de repetibilidad y reproducibilidad
- robustez contra influencias externas
- sensibilidad cruzada contra interferencias de la matriz de la muestra

Conforme avance el desarrollo del método, se deben llevar a cabo revisiones regulares para verificar que se siguen cumpliendo las necesidades del cliente. Cualquier cambio en los requisitos que necesiten modificaciones en el plan de desarrollo debe ser aprobado y autorizado.

## **1.2 VALIDACIÓN DE MÉTODOS NORMALIZADOS**

Si bien la norma ISO/IEC 17025 no requiere la validación de los métodos normalizados aplicados en un laboratorio específico, sí establece que se deberán obtener datos sobre el rendimiento de su propio uso, es decir que siempre resulta apropiado contar con algún grado de validación, incluso cuando se utilicen métodos normalizados.

Con frecuencia se asume que los métodos normalizados se pueden aplicar directamente y que se alcanzarán los niveles de rendimiento publicados por quienquiera que utilice el método, pero este no es un supuesto seguro. Se debe al menos practicar con el método a través de un proceso de capacitación para alcanzar una competencia aceptable.

Para métodos normalizados debe verificarse si la información existente sobre su validación es adecuada para el propósito requerido y si el laboratorio es capaz de alcanzar el nivel de rendimiento que se reporta como posible. Ante los cambios de analista es más relevante controlar el rendimiento del analista respecto a lo que se requiere y no según la información publicada en el método, aunque siempre es posible al menos verificar dicha información.

De acuerdo con lo anterior, un método debe validarse cuando:

- sea necesario verificar que los parámetros de rendimiento son adecuados para usarlos en un problema analítico específico
- se incorporen mejoras en el método
- se amplíe el alcance del método para nuevas matrices
- el control de calidad indique que el método está cambiando con el tiempo
- el método se use en un laboratorio diferente o con diferentes analistas o instrumentos.

### **1.3 PARÁMETROS DE VALIDACIÓN DE UN MÉTODO**

A continuación se hace una breve descripción de los parámetros que permiten evaluar el rendimiento de un método y se hace una indicación de qué se puede analizar para evaluar cada parámetro.

#### **Confirmación de identificación, selectividad y especificidad**

La identidad se establece cuando la señal producida en la etapa de medición puede ser atribuida únicamente al analito y no a la presencia de algo similar o la coincidencia. La selectividad y la especificidad evalúan la confiabilidad de las mediciones ante la presencia de interferencias; la segunda se considera por lo general como un 100% de selectividad. Las interferencias pueden disminuir o aumentar la señal atribuida al analito.

Estos parámetros no requieren mayor validación cuando se utilizan procedimientos normalizados para una matriz específica, puesto que el trabajo ya lo han adelantado quienes desarrollaron y validaron el método. En estos casos se deben tener muy en cuenta las especificaciones sobre posibles interferencias y la manera de suprimirlas, si existen. Sin embargo, el laboratorio debe considerar el estudio de las interferencias en la validación si las matrices de las muestras que analiza son muy variadas y si en alguna de ellas los interferentes se encuentran en niveles muy altos que pueden no ser suprimidos por los procesos recomendados. Este sería un caso de ampliación del alcance del método para nuevas matrices.

La selectividad de un método se estudia adicionando de manera deliberada a una muestra las interferencias que se crea tengan mayor probabilidad de estar presentes en las muestras. Si no se conoce a ciencia cierta la existencia o no de interferencias, se puede valorar la selectividad del método por comparación con la aplicación de otro método. La selectividad también puede estar afectada por la existencia del analito en una muestra en más de una forma, como libre o enlazado, o en diferentes estados de oxidación.

### 1.3.1 Límite de detección

Se debe saber cuál es la mínima concentración del analito que se puede detectar confiablemente cuando se aplica un método para el análisis de una muestra, aunque no existe un acuerdo universal sobre la terminología y existen varios criterios para su cuantificación. En algunos casos es suficiente brindar una indicación del nivel en el que la detección se torna menos confiable (promedio de lectura de blancos del método más tres veces su desviación estándar), pero resulta conveniente aplicar una metodología más exacta; en cualquier caso se recomienda informar el mecanismo seleccionado.

$$X_L = X_b + 3S_b$$

### 1.3.2 Límite de cuantificación

El LC es la mínima concentración de analito que se puede determinar con un nivel aceptable de precisión (repetibilidad) y exactitud. Varias convenciones lo definen como la concentración de analito correspondiente al valor del blanco más 5, 6 ó 10 desviaciones estándar de la media de blancos.

Ninguno de los dos límites representan niveles en los que la cuantificación es imposible; es simplemente una región en que la magnitud de las incertidumbres asociadas es de valor semejante al resultado real. El límite de cuantificación no se debe determinar por extrapolación por debajo del menor estándar analizado.

Intervalo de trabajo e intervalo lineal

Se debe determinar el intervalo de concentraciones de analito dentro del cual se puede aplicar el método; esto se refiere a las concentraciones efectivamente medidas y no a las



muestras originales. En el extremo inferior del intervalo de concentraciones el factor limitante es el valor del límite de detección; en el extremo superior el alcance depende de la respuesta del instrumento o de condiciones analíticas establecidas como óptimas.

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un rango de respuesta lineal (intervalo lineal); los cálculos de regresión por si solos pueden ser insuficientes para establecer la linealidad; se debe complementar con una inspección visual de la línea y los residuos. En general los controles de linealidad requieren efectuarse con al menos 10 concentraciones o valores diferentes.

La evaluación del intervalo de trabajo y del intervalo lineal permiten definir qué grado de calibración se requerirá al usar el método; en el intervalo lineal puede ser suficiente un punto de calibración para establecer la pendiente de la línea de calibración. En el resto del intervalo de trabajo será necesaria la calibración en múltiples puntos, preferiblemente más de seis. La respuesta del instrumento a la concentración no tiene que ser perfectamente lineal para que el método sea eficaz, pero la curva debe ser repetible cotidianamente. El intervalo de trabajo y el intervalo lineal pueden ser diferentes para matrices diferentes según el efecto de las interferencias que aporte la matriz.

### **1.3.3 Exactitud (y sesgo)**

La exactitud, que es la cercanía de un resultado al valor verdadero, se evalúa en la validación por comparación con los valores de referencia de un material caracterizado (material de referencia, MR), o con valores tomados de otro método caracterizado. Los valores de referencia deberían ser trazables a las normas internacionales; los materiales de referencia certificados (MRC) generalmente se aceptan como trazables. Es ideal que el MR sea de matriz natural lo más similar posible a las muestras de interés. En caso contrario los MR pueden ser:

- preparados por adiciones de MRC puro u otros de pureza y estabilidad adecuadas a muestras típicas, o
- muestras típicas bien caracterizadas, controladas para verificar su estabilidad y pasadas por un proceso interno de control de calidad.

Usualmente la aplicación de un método involucra un sesgo combinado: el sesgo del método que surge de errores sistemáticos inherentes a él (sin importar el laboratorio que aplica el método), y el sesgo del laboratorio que surge de errores sistemáticos característicos del laboratorio. El sesgo obtenido en una validación debe compararse con el sesgo reportado para el método y el obtenido por varios laboratorios que utilicen el mismo método.

#### **1.3.4 Precisión**

Las dos medidas más comunes de la precisión, que generalmente se define en términos de la desviación estándar o el coeficiente de variación (desviación estándar relativa) son la repetibilidad y la reproducibilidad. La repetibilidad, que es la precisión más pequeña esperada, da una idea de la variabilidad que se espera cuando un método es aplicado por un solo analista en un equipo durante un periodo corto (análisis por duplicado). En el otro extremo, la reproducibilidad, que representa la variabilidad que se obtiene cuando una muestra es analizada por varios laboratorios tiene un valor más amplio. La precisión intermedia y más útil en casos específicos se obtiene cuando se evalúa la reproducibilidad entre analistas en un mismo laboratorio.

La repetibilidad y la reproducibilidad generalmente dependen de la concentración del analito y por lo tanto se deben determinar para diferentes concentraciones, estableciendo, cuando sea relevante, la relación entre la concentración y el coeficiente de variación.

A partir de las desviaciones estándar de repetibilidad ( $s_r$ ) y reproducibilidad ( $s_R$ ) se pueden calcular los límites de repetibilidad,  $r$ , y de reproducibilidad,  $R$ , que permiten al analista saber si la diferencia entre análisis duplicados es significativa, en las respectivas condiciones.

#### **1.3.5 Incertidumbre de medición**

La incertidumbre de medición es un parámetro simple que expresa el rango de valores posibles sobre la base del resultado de la medición; su estimación por procedimientos adecuados toma en cuenta todos los efectos reconocidos que afectan el resultado. La estimación de la incertidumbre de un método debe tomar en cuenta la precisión general de

largo plazo, el sesgo, la incertidumbre del MR, la incertidumbre de calibración, y cualquier otro efecto significativo, como pueden ser la temperatura o tiempo de análisis, si aplican.

### **1.3.6 Sensibilidad**

La sensibilidad es el gradiente de la curva de respuesta, o lo que es lo mismo, el cambio en la señal correspondiente a un cambio de concentración de analito. Para el intervalo lineal de un método, la sensibilidad corresponde a la pendiente de la recta de calibración, y es un parámetro objeto de seguimiento cuando se efectúan calibraciones rutinarias.

### **1.3.7 Robustez**

Es una medida de qué tan bien responde un método analítico ante una implementación no tan perfecta, ya que si ciertas etapas del método no se implementan con el suficiente cuidado, tendrán un efecto severo sobre la efectividad del método. Generalmente este parámetro aplica para métodos desarrollados por el laboratorio, en los cuales se realizan variaciones deliberadas en el método y se cuantifica el efecto en el rendimiento, antes de entrar en estudios de colaboración. Por lo tanto es una variable que no necesariamente debe ser objeto de la validación cuando se utilizan métodos normalizados.

### **1.3.8 Tolerancia**

Se deben establecer aquellos factores ajenos al método como diferentes equipos, lotes de reactivos, columnas, etc., que se puedan presentar al reproducir el método en otras condiciones de uso.

### **1.3.9 Estabilidad analítica de la muestra**

Propiedad de una muestra, preparada para su cuantificación, de conservar su integridad fisicoquímica y la concentración del analito, después de almacenarse durante un tiempo determinado bajo condiciones específicas.

### 1.3.10 Repetibilidad

Condiciones bajo las cuales se obtiene resultados independientes de una prueba con el mismo método, con los mismos accesorios de laboratorio, en el mismo laboratorio, por el mismo operador usando el mismo equipo en intervalos de tiempo cortos.

La desviación estándar de la repetibilidad ( $s_r$ ), es útil calcular el límite de repetibilidad "r", el cual permite al analista decidir si es significativa la diferencia entre el análisis de duplicados de la muestra determinados bajo condiciones de repetibilidad.

El límite de repetibilidad (r) es el valor menor que o igual que, al cual la diferencia absoluta entre los dos resultados de pruebas individuales obtenidas bajo condiciones de repetibilidad se espera se encuentre, con una probabilidad de 95% y se da por la formula:

$$r = t_{\infty} * \sqrt{2} * s_r$$

Donde  $t_{\infty}$  es el valor de t de Student de colas para  $u = \infty$  a una confianza dada (El nivel de confianza normalmente establecido es de 95% donde el valor es 1.96) y  $s_r$  es la desviación estándar medida bajo condiciones de repetibilidad.

### 1.3.11 Reproducibilidad

Condiciones bajo las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, en un material idéntico, en diferentes laboratorios por diferentes operadores usando diferentes equipos.

La desviación estándar de la reproducibilidad  $s_R$ , es útil calcular el límite de reproducibilidad "R", el cual permite al analista decidir si es significativa la diferencia entre el análisis de duplicados de la muestra determinados bajo condiciones de reproducibilidad.

El límite de reproducibilidad es el menor valor que o igual a, al cual la diferencia absoluta entre dos resultados de pruebas individuales obtenidas bajo condiciones de reproducibilidad puede esperarse, con una probabilidad de 95% y se da por la formula:

$$R = t_{\infty} * \sqrt{2} * s_R$$

Donde  $t_{\infty}$  es el valor de  $t$  de Student de colas para  $u = \infty$  a una confianza dada (El nivel de confianza normalmente establecido es de 95% donde el valor es 1.96), y  $s_R$  es la desviación estándar medida bajo condiciones de reproducibilidad.

### 1.3.12 Test de consistencia

#### 1.3.12.1 Consistencia entre laboratorios: estadístico $h$ de Mandel

El estadístico de consistencia  $h$  es un indicador de cómo el promedio de los resultados de un laboratorio particular compara con el promedio del resto de los laboratorios. Está definido por:

$$h_i = \frac{(x_i - x_m)}{s_{\bar{x}}}$$

Donde:

$x_i$  Es el promedio de cada laboratorio  $i$  respecto al promedio global  $x_m$ ;

$x_m$  Es el promedio global.

$s_{\bar{x}}$  Desviación típica de los promedios de todos los laboratorios;

$p$  Numero de laboratorios participantes

#### Valor crítico de $h$

El valor crítico de  $h$  se determina de acuerdo a:

$$h_{\text{crítico}} = \frac{(p-1)t}{\sqrt{p(t^2 + p - 2)}}$$

Dónde:  $t$  es la  $t$  de Student con  $p - 2$  grados de libertad, al nivel de significación de 0,5 % a dos colas.

### 1.3.12.2 Consistencia intralaboratorios, estadístico $k$ de Mandel

El estadístico de consistencia  $k$  es un indicador de cómo la variabilidad intralaboratorio de un laboratorio particular (bajo condiciones de repetibilidad) compara con el resto de los laboratorios combinados. Está definido por:

$$k_i = \frac{S_i}{S_r}$$

Donde:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p S_i^2}{p}} ;$$

$S_i$  Desviación estándar típica de los resultados de cada laboratorio particular

$S_r$  Desviación estándar de repetibilidad.

$n$  Número de replicaciones.

#### Valor crítico de $k$

El valor crítico de  $k$  se determina de acuerdo a:

$$k_{\text{crítico}} = \sqrt{\frac{p}{1 + \frac{p-1}{F}}}$$

Donde  $F$  es el valor de la distribución de Fisher-Snedecor con  $(n-1)$  y  $(p-1)(n-1)$  grados de libertad al nivel de significación de 0.5 %.

Los resultados aberrantes son eliminados utilizando los estadísticos de consistencia  $h$  y  $k$  conforme a la norma ASTM E691.

### 1.3.12.3 Técnica numérica - Test de Grubbs

El test de Grubbs también se puede usar como test de consistencia de los resultados medidos en un laboratorio usando materiales idénticos.

En el test de Grubbs, los datos a ser analizados deben ser ordenados en orden ascendente, que es, para una serie de  $p$  valores  $x_j = \{j=1, 2, \dots, k\}$ , donde  $x_1$  es el menor y  $x_k$  el mayor.

La prueba de Grubbs, que consiste en la evaluación de los valores extremos del conjunto de mediciones, ya que si los valores extremos mayores o menores son consistentes se asegura que los demás datos son consistentes.

Los estadísticos de la prueba de Grubbs son:

$$G_s = \frac{x_s - \bar{x}}{S} \quad G_i = \frac{\bar{x} - x_i}{S}$$

Donde:

- $G_s$  es el estadístico de Grubbs para el dato mayor
- $x_s$  es el dato mayor del conjunto de datos
- $\bar{x}$  es el promedio del conjunto de datos
- $S$  es la desviación estándar del conjunto de datos
- $G_i$  es el estadístico de Grubbs para el dato menor
- $x_i$  es el dato menor del conjunto de datos

Normalmente, los valores críticos con un nivel de significación  $\alpha = 1\%$  y  $\alpha = 5\%$  se usan como criterios para valores aberrantes y extraños, respectivamente. En otras palabras,

- Si el test estadístico es mayor que el valor crítico del 1 %, el ítem ensayado es llamado un estadístico aberrante;
- Si el test estadístico es mayor que el valor crítico del 5 % pero menor que el valor crítico del 1 % se llama un estadístico extraño;
- Si el test estadístico es menor o igual que el valor crítico del 5 %, el ítem ensayado se acepta como correcto.

Si como consecuencia de los tests de consistencia se encuentra un valor aberrante o extraño, el laboratorio que produce ese valor aberrante o extraño deberá ser consultado para posible error técnico (por ejemplo, error tipográfico, muestra equivocada, calibración impropia, un error en la ejecución del experimento, etc.).

Si la explicación del error técnico es tal que hace imposible reemplazar el ítem sospechoso, el aberrante será rechazado (descartado) del estudio al menos que haya una buena razón para mantenerlo, mientras que un valor extraño puede ser retenido en el estudio.



## 1.4 INCERTIDUMBRE DE LA MEDICION

### 1.4.1 El Mensurando

Los mensurandos son las magnitudes particulares objeto de una medición.

Un mensurando puede ser medido directamente o bien en forma indirecta a partir de magnitudes de entrada que se relacionan con él a través de un modelo matemático o relación funcional.

La relación entre el mensurado  $Y$  (o magnitud de salida) depende de una serie de magnitudes de entrada  $X_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ).

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

La función modelo  $f$  representa el procedimiento de medición y el método de evaluación, describe como se obtiene los valores de magnitud de salida  $Y$  a partir de los valores de las magnitudes de entrada  $X_i$ .

### 1.4.2 Modelo Físico

Un modelo físico de las mediciones consiste en el conjunto de suposiciones sobre el propio mensurando y las variables físicas o químicas relevantes para la medición.

Estas suposiciones usualmente incluyen:

- Relaciones fenomenológicas entre variables
- Consideraciones sobre el fenómeno como conservación de cantidades, comportamiento temporal, comportamiento espacial, simetrías.
- Consideraciones sobre propiedades de la sustancia como homogeneidad e isotropía.

Una medición física, por más simple que sea, tiene asociado un modelo que solo se aproxima al proceso real.

### 1.4.3 Modelo Matemático

Es una descripción del modelo físico utilizando lenguaje matemático. Tal como se ha señalado, el modelo matemático es una aproximación al modelo físico, es decir una descripción imperfecta del fenómeno que se está midiendo pero que es adecuada a propósitos particulares y específicos.

El modelo matemático es normalmente representado como la relación funcional  $f$  entre las variables medidas  $X_i$  (conocidas también como valores de entrada) y el mesurando  $Y$  (o valor de salida), esto es:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

Dado que no es posible determinar exactamente el valor de cada variable de entrada  $X_i$ , en la realidad únicamente se puede hacer la mejor estimación, por ello, en lenguaje matemático es mejor representar el modelo matemático como:

$$y = \hat{f}(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

### 1.4.4 Identificación de Fuentes de Incertidumbre

El siguiente paso en el proceso de estimación de la incertidumbre es determinar las fuentes de incertidumbre que afectan el modelo físico, el modelo matemático, a las variables influyentes o a los parámetros de entrada.

Entre las fuentes de incertidumbre presentes con mayor frecuencia se encuentran:

- La incertidumbre del patrón utilizado en la calibración del instrumento
- La incertidumbre propia de la calibración de los instrumentos utilizados en los ensayos.
- La repetibilidad de las lecturas.
- La reproducibilidad de las mediciones por cambio de observadores, instrumentos, condiciones de las pruebas, etc.

- Características del propio instrumento, como resolución, histéresis, deriva, etc.
- Variaciones de las condiciones ambientales.
- La definición del propio mensurando

#### 1.4.5 Cuantificación de las Fuentes de Incertidumbre

Según el método de evaluación utilizado para estimar su valor numérico, la incertidumbre del resultado de una medición puede agruparse en una de las siguientes categorías:

- **Evaluación Tipo A**

La incertidumbre de una magnitud de entrada  $X_i$  obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima con base en la dispersión de los resultados individuales.

Si  $X_i$  se determina por  $n$  mediciones independientes, resultando en valores  $q_1, q_2, \dots, q_n$ , el mejor estimado  $x_i$  para el valor de  $X_i$  es la media de los resultados individuales:

$$x_i = \bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n q_j$$

La desviación estándar experimental de la media:

$$u(x_i) = s(q) = \frac{s(q)}{\sqrt{n}}$$

Así que resulta para la incertidumbre estándar de  $X_i$ .

$$u(x_i) = \frac{1}{\sqrt{n}} * \sqrt{\frac{1}{n-1} * \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2}$$

- **Evaluación Tipo B**

Las fuentes de incertidumbre de tipo B son cuantificadas usando información externa u obtenida por experiencia. Estas fuentes pueden ser:

Certificados de .Calibración

Manual del Instrumento de medición, especificaciones del instrumento.

Normas o Literatura

Valores de Mediciones Anteriores

#### 1.4.6 Incertidumbre estándar combinada (combinación)

La incertidumbre estándar del mensurando  $Y$ , estimada mediante el estimador  $y$ , por lo tanto, resultado de la medición, se obtiene combinando apropiadamente las incertidumbres estándares de los estimados de las magnitudes de entrada  $[u(x_i)]$ , que puede ser de tipo A, B e incluso, combinada.

#### 1.4.7 Magnitudes de entrada no correlacionadas

La varianza mancomunada se determina según la siguiente ecuación:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^L c_i^2 \cdot u^2(x_i)$$

Donde:

$c_i = \left. \frac{\partial f}{\partial X_i} \right|_{x_i}$  : Derivadas parciales evaluadas en  $X_i = x_i$ . Frecuentemente llamadas coeficiente de sensibilidad, describen como el estimado de la magnitud de salida y varia con los cambios en los valores de los estimados de las magnitudes de entrada  $X_i$ .

La incertidumbre estándar combinada del resultado de la medición, designada por  $u_c$ , es la raíz cuadrada positiva de la varianza mancomunada:

$$u_c(y) = +\sqrt{u_c^2(y)}$$

Donde:

$$u_i(y) = c_i \cdot u(x_i)$$

La incertidumbre estándar combinada del resultado de la medición es una desviación estándar estimada que caracteriza la dispersión de los valores que pudieran ser razonablemente atribuidos al mensurando Y.

#### 1.4.8 Magnitudes de entrada correlacionadas

La varianza mancomunada se determina según la siguiente ecuación:

$$u_c^2(y) = \sum_{l=1}^L \sum_{z=1}^L c_l \cdot c_z \cdot u(x_l, x_z)$$

Desarrollando la ecuación anterior:

$$u_c^2(y) = \sum_{l=1}^L c_l^2 \cdot u^2(x_l) + 2 \sum_{l=1}^{L-1} \sum_{z=l+1}^L c_l \cdot c_z \cdot u(x_l, x_z)$$

Donde:

$u(x_l, x_z)$ : la covarianza estimada asociada a los términos  $x_l$  y  $x_z$ . Se determina según la siguiente ecuación:

$$u(x_{l,i}, x_{z,i}) = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_{l,i} - \bar{x}_l) \cdot (x_{z,i} - \bar{x}_z)$$

En términos del coeficiente de correlación, más fácilmente comprensible que la covarianza, el segundo término se puede escribir como:

$$2 \sum_{l=1}^{L-1} \sum_{z=l+1}^L c_l^2 \cdot c_z^2 \cdot u(x_l) \cdot u(x_z) \cdot r(x_l, x_z)$$

Donde:  $u_c^2(y) = \left[ \sum_{l=1}^L c_l \cdot u(x_l) \right]^2$

### 1.4.9 Incertidumbre Expandida

Partiendo de la suposición que la incertidumbre estándar sigue una distribución normal, se puede afirmar que esta representa un intervalo centrado en el estimado del mensurando que contiene el valor verdadero con una probabilidad  $p$  del 68% aproximadamente.

Cuando por razones prácticas, legales o técnicas se requiere expresar el resultado a una probabilidad mayor, es necesario expandir la incertidumbre estándar en un factor  $k$ , denominado factor de cobertura, obteniéndole de esta manera una incertidumbre expandida  $U$ .

$$U = ku_c$$

Para una distribución normal, un factor de cobertura  $K=2$  define un intervalo cuyo nivel de confianza es aproximadamente 95% y  $K=3$  define un intervalo cuyo nivel de confianza es aproximadamente 99%.

Condiciones que favorecen que la incertidumbre estándar se aproxime a una distribución normal son:

- Que el mensurado  $Y$  sea estimado a partir de un número significativo de argumentos  $X_i$  que pueden ser descritos mediante distribuciones de probabilidad bien definidas, por ejemplo distribuciones normales, rectangulares, etc.
- Las contribuciones de las estimaciones de los argumentos contribuyen en cantidades comparables, ya sea estimada como una incertidumbre tipo A o tipo B.
- La función sujeta a estudio tiene un comportamiento lineal.
- La incertidumbre asignada a cada argumento posee un número no pequeño a grados de libertad.

Cuando estas condiciones no se dan y es necesario realizar una estimación de la incertidumbre a partir de los grados efectivos de libertad. Según la ecuación de Welch-Satterhwaite los grados efectivos están dados por la ecuación:

$$v_{efec} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}}$$

Cuando la incertidumbre de un argumento es estimada como una incertidumbre tipo A, se puede asignar n-1 grados de libertad; si se estima como una incertidumbre tipo B siguiendo una distribución rectangular se le asigna infinito numero de grado de libertad.

Conociendo los grados efectivos de libertad  $v_{efec}$ , determina el factor de cobertura  $K_p$  haciendo uso de una tabla de t-student para el nivel de confianza deseado. Finalmente se calcula la incertidumbre expandida como:

$$U_p = k_p u_c$$

Donde  $p$  representa el nivel de confianza seleccionado.

#### 1.4.10 Expresión de la incertidumbre

La expresión de la incertidumbre expandida  $U$  incluye su indicación como un intervalo centrado en el mejor estimado y del mensurando, la afirmación de que  $p$  es del 95% (o el valor elegido) aproximadamente y el numero efectivo de grados de libertad, cuando sea requerido. Una manera de expresar el resultado de la medición es:

$$Y = y \pm U$$

Normalmente, la incertidumbre expandida se expresa con una o dos cifras significativas. Expresarla con más cifras no tiene sentido práctico. Si se desea expresar con una sola cifra debe analizarse previamente la perdida de la información y el peligro de sobre estimar o subestimar la magnitud de la incertidumbre producto del proceso de redondeo.

**CAPITULO 2**

**DESARROLLO DE LA VALIDACION DEL MÉTODO EMPLEADO PARA LA**

**DETERMINACIÓN DE CLORO ÚTIL EN HIPOCLORITO DE CALCIO**



## 2.1 DESARROLLO DE LA VALIDACIÓN

La validación se realizó con la determinación de los siguientes parámetros:

- Precisión
- Veracidad
- Incertidumbre

El desarrollo de la validación se realizó con dos analistas

## 2.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA DE HIPOCLORITO DE CALCIO

La muestra de Hipoclorito de Calcio usado en el desarrollo de la validación fue muestreada de acuerdo a los procedimientos establecidos, de tal manera que asegure la representatividad del producto (69 % Cloro útil aprox.).

La determinación de cloro útil en hipoclorito de Calcio se realiza según en método a validar (método Quimpac) y según método normalizado ASTM D2022.

## 2.3 PROCEDIMIENTO DE ENSAYO:

- Método Aplicado Quimpac (Anexo 1)
- Método ASTM D2022 (Anexo 2)

## 2.4 ESCRUTINIO DE RESULTADOS PARA DETERMINAR LA CONSISTENCIA Y VALORES ERRATICOS O ATIPICOS

Esta se realiza antes de proceder a la evaluación estadística para eliminar datos inconsistentes.

**2.4.1 El estadístico de consistencia  $h$** ; es un indicador de cómo el promedio de los resultados de un laboratorio particular compara con el promedio del resto de los laboratorios. Está definido por:

$$h_i = \frac{(x_i - x_m)}{s_{\bar{x}}}$$

Donde:

$\bar{x}_i$  Es el promedio de cada laboratorio  $i$  respecto al promedio global  $\bar{x}_m$ ;

$\bar{x}_m$  Es el promedio general.

$s_{\bar{x}}$  Desviación típica de los promedios de todos los laboratorios;

$p$  Numero de laboratorios participantes

**2.4.2 El estadístico de consistencia  $k_i$** ; es un indicador de cómo la variabilidad intra laboratorio de un laboratorio particular (bajo condiciones de repetibilidad) compara con el resto de los laboratorios combinados. Está definido por:

$$k_i = \frac{s_i}{s_r}$$

Donde:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p s_i^2}{p}};$$

$s_i$  Desviación estándar típica de los resultados de cada laboratorio particular

$s_r$  Desviación estándar de repetibilidad.

$n$  Número de replicaciones.

Los estadísticos calculados de  $k$  y de  $h$ , se comparan con sus respectivos valores críticos, calculados al nivel de significación de 0.5%.

Los resultados con desvíos significativos se descartan y se vuelven a recalcular nuevamente los estadísticos anteriores. El proceso anterior se repite hasta que no haya valores que excedan los valores críticos, de esta forma se obtiene un grupo de resultados finales, estadísticamente consistente.

### 2.4.3 Prueba numérica de observación de valores erráticos o atípicos – Prueba de Grubbs.

La prueba de Grubbs se aplica para identificar valores erráticos o atípicos, utilizando la siguiente fórmula:

$$G = \frac{|Valor\ sospechoso - Y_{promedio}|}{s}$$

Donde:

Le valor sospechoso es aplicado para el máximo ( $G_p$ ) y el mínimo ( $G_1$ ) valor obtenido en la serie de datos.

S es la desviación estándar para cada serie de datos.

Una vez que se ha determinado el estadístico de prueba de Grubbs se compara contra los valores críticos de la prueba de Grubbs y se determina si el valor es un valor atípico o un valor fuera de rango de acuerdo al siguiente criterio:

Si el estadístico de prueba de Grubbs es menor al valor crítico del 5% se considera que es un valor adecuado para la medición; si el valor es mayor que el valor crítico del 5%, pero menor que el valor crítico del 1% se considera el valor de la medición como atípico.

Hay que revisar si no hubo una inconsistencia en la medición, de no ser así se considera también como un dato válido. En el caso de que el estadístico de prueba sea mayor que el valor crítico del 1%, el valor de la medición se considera como valor fuera de rango y se desecha el valor debido a que el valor no es consistente con los demás datos. En caso de haber encontrado un valor fuera de rango se debe de volver a evaluar los datos restantes con la misma prueba, ya que el valor desechado puede estar ocultando otros valores fuera de rango.

## 2.5 PRECISION

Del análisis estadístico de los resultados, después del proceso de detección y eliminación de valores aberrantes (inconsistentes), se obtiene un conjunto de estadísticos, que describen la precisión de las determinaciones realizadas: La desviación estándar de repetibilidad, desviación estándar de repetibilidad,

### 2.5.1 Estadísticos de precisión.

#### 2.5.1.1 Desviación Estándar de Repetibilidad $S_r$ ;

Se determina Desviaciones estándar de los resultados en condiciones de repetibilidad.

#### 2.5.1.2 Límite de repetibilidad. $r$ ;

A partir de la desviación estándar de la repetibilidad calculamos el límite de repetibilidad "r", el cual nos permite decidir si es significativa la diferencia entre análisis duplicados de una muestra, realizados en condiciones de repetibilidad.

$$r = t_{\infty} * \sqrt{2} * S_r$$

$$r = 2.8 * S_r$$

Donde  $t_{\infty}$  es el valor de  $t$  de Student de colas, a un nivel de confianza normalmente establecido de 95% donde el valor es 1.96 y  $S_r$  es la desviación estándar medida bajo condiciones de repetibilidad.

#### 2.5.1.3 Desviación Estándar Relativa de Repetibilidad, RDSr

A partir de la desviación estándar de repetibilidad se calcula la desviación estándar relativa de repetibilidad o el coeficiente de variación, que es una medida del error relativo y se usa para comparar resultados medidos en distintas escalas

$$RDSr = S_r * 100 / m$$

#### 2.5.1.4 Límite de Desviación Estándar Relativa de Repetibilidad, LRDSr

$$\text{LRDSr} = 2.8 * \text{DSRr}$$

## 2.6 VERACIDAD

Comparación con otro método o un valor de referencia (método normalizado).

De esta manera analizaremos si existe una diferencia significativa entre los valores que se obtienen del método alternativo a validar y el método normalizado según ASTM D2022.

### 2.6.1 Prueba F de Fisher

En una prueba estadística empleada para la comparación de varianzas.

Consideramos la hipótesis nula que dice que las varianzas no presentan diferencias significativas entre sí.

Se plantea la hipótesis nula  $H_0$

$$H_0: S_A^2 = S_B^2$$

" No hay diferencia relevante entre las varianzas de un analista con el otro"

$$H_1: S_A^2 \neq S_B^2$$

" Hay diferencia entre las varianzas de un analista con el otro"

Determinamos la variable aleatoria de distribución F de Fisher a partir de la desviación estándar de cada grupo de datos.

$$F = \frac{(S_A)^2}{(S_B)^2}$$

Se compara con  $F_{\text{tab}}(0.05, n_2-1, n_1-1)$ .

Si  $F < F_{\text{tab}}$  admitimos  $H_0$ , se comprueba que ambos métodos son igual de precisos.

El valor de  $F_{\text{tab}}$  para comparar las varianzas a manos se puede obtener de tablas.

### 2.6.2 Prueba t de Student

Determina si los valores de los promedios de 2 conjuntos de datos son equivalentes utilizando ambos métodos.

Para poder realizar la prueba t de student, la varianza entre 2 valores pertenecientes a 2 conjuntos de datos debe ser homogénea, es decir haber cumplido con los criterios de F.

Dados dos conjuntos de datos:

Conjunto	Media	Varianza	Número de datos
1	$\bar{x}_1$	$s_1^2$	$n_1$
2	$\bar{x}_2$	$s_2^2$	$n_2$

Para decidir si los promedios muestrales  $\bar{x}_1$  y  $\bar{x}_2$  difieren significativamente tomamos la

hipótesis nula  $H_0: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$

Se calcula el estadístico t:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Donde  $S^2$  es la varianza promedio:

$$S^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Que tendrá  $n_1 + n_2 - 2$  grados de libertad. Este valor de t se compara con el valor tabulado  $t(0.05, n_1 + n_2 - 2)$ . Si  $t_{exp} < t_{tabla}$  se acepta la hipótesis nula, es decir, las dos medias son estadísticamente iguales.

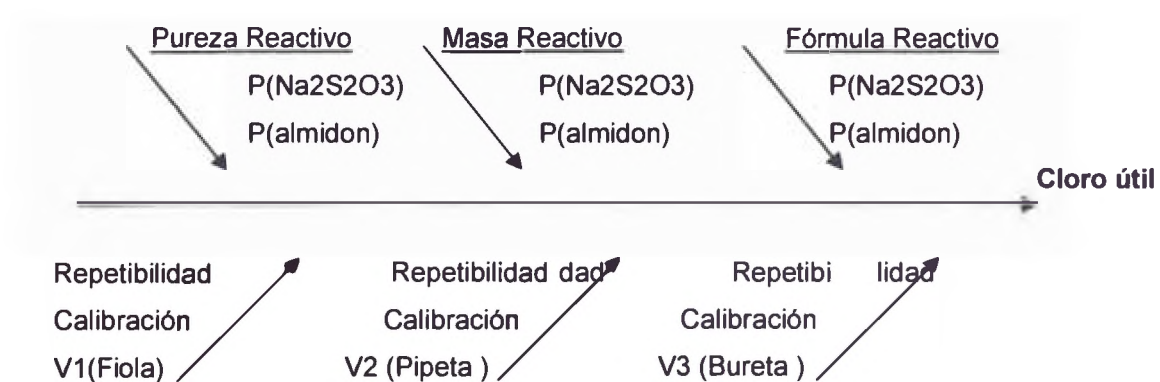
## 2.7 INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORO ÚTIL EN $\text{Ca}(\text{OCI})_2$

Para el cálculo de la incertidumbre de los materiales de vidrio, se ha tomado el valor máximo permisible para el tipo de material clase A

### 2.7.1 Identificación y Análisis de las Fuentes de Incertidumbre

Fuentes de Incertidumbre en la Determinación - Diagrama de Causa – Efecto

No se ha considerado la incertidumbre del indicador debido a que no interviene en el cálculo del ensayo



Los factores que mas influyen en la incertidumbre del método es aportada por los analistas, los materiales volumétricos usados y los reactivos valorados utilizados.

**CAPITULO 3**  
**CALCULOS Y RESULTADOS OBTENIDOS**



**TABLA DE VALORES VÁLIDOS:**

Las siguientes tablas muestran los resultados de cloro útil en hipoclorito de calcio obtenido por el método alternativo y por el método normalizado ASTM D2022, realizado por dos analistas.

- **Método Alternativo a Validar (método QUIMPAC)**

Tabla N°1 Datos obtenidos por el analista A, según el método alternativo Quimpac

<b>Analista</b>	<b>A</b>		
<b>Replicas</b>	<b>W(muestra) gramos</b>	<b>Gasto ml</b>	<b>Cloro útil %</b>
1	3.9070	38.20	<b>69.28</b>
2	3.9015	38.10	<b>69.30</b>
3	3.9025	38.10	<b>69.28</b>
4	3.9017	38.10	<b>69.29</b>
5	3.9031	38.05	<b>69.18</b>
6	3.9045	38.10	<b>69.25</b>
7	3.9012	38.10	<b>69.30</b>
8	3.9057	38.15	<b>69.31</b>
9	3.9053	38.10	<b>69.23</b>
10	3.9018	38.00	<b>69.11</b>
<b>PROMEDIO</b>	<b>3.9034</b>	<b>38.10</b>	<b>69.26</b>
<b>DESVIACION</b>	<b>0.0021</b>	<b>0.053</b>	<b>0.076</b>

Tabla N°2 Datos obtenidos por el analista B, según el método alternativo Quimpac

<b>Analista</b>	<b>B</b>		
<b>Replicas</b>	<b>W(muestra) gramos</b>	<b>Gasto ml</b>	<b>Cloro útil %</b>
1	3.9023	38.05	<b>69.19</b>
2	3.9062	38.15	<b>69.21</b>
3	3.9004	38.05	<b>69.23</b>
4	3.9061	38.05	<b>69.13</b>
5	3.9038	38.10	<b>69.26</b>
6	3.9043	38.10	<b>69.25</b>
7	3.9011	38.00	<b>69.12</b>
8	3.9055	38.10	<b>69.23</b>
9	3.9077	38.10	<b>69.19</b>
10	3.9050	38.00	<b>69.05</b>
<b>PROMEDIO</b>	<b>3.9042</b>	<b>38.07</b>	<b>69.20</b>
<b>DESVIACION</b>	<b>0.0024</b>	<b>0.048</b>	<b>0.075</b>

- **Método Normalizado ASTM D2022**

Tabla N°3 Datos obtenidos por el analista A, según el método normalizado ASTM D2022

<b>Analista</b>	<b>A</b>		
<b>Replicas</b>	<b>W(muestra) gramos</b>	<b>Gasto ml</b>	<b>Cloro útil %</b>
1	3.9007	38.00	<b>69.13</b>
2	3.9073	38.15	<b>69.29</b>
3	3.9041	38.10	<b>69.25</b>
4	3.9053	38.05	<b>69.14</b>
5	3.9067	38.15	<b>69.30</b>
6	3.9018	38.10	<b>69.29</b>
7	3.9055	38.15	<b>69.32</b>
8	3.9085	38.20	<b>69.36</b>
9	3.9017	38.00	<b>69.11</b>
10	3.9033	38.05	<b>69.18</b>
<b>PROMEDIO</b>	<b>3.9045</b>	<b>38.10</b>	<b>69.24</b>
<b>DESVIACION</b>	<b>0.0026</b>	<b>0.069</b>	<b>0.088</b>

Tabla N°4 Datos obtenidos por el analista B según el método normalizado ASTM D2022

<b>Analista</b>	<b>B</b>		
<b>Replicas</b>	<b>W(muestra) gramos</b>	<b>Gasto ml</b>	<b>Cloro útil %</b>
1	3.9032	38.00	<b>69.09</b>
2	3.9068	38.10	<b>69.20</b>
3	3.9079	38.10	<b>69.18</b>
4	3.9045	38.00	<b>69.06</b>
5	3.9098	38.20	<b>69.33</b>
6	3.9073	38.15	<b>69.29</b>
7	3.9064	38.10	<b>69.21</b>
8	3.9025	38.00	<b>69.10</b>
9	3.9091	38.05	<b>69.07</b>
10	3.9078	38.00	<b>69.00</b>
<b>PROMEDIO</b>	<b>3.9065</b>	<b>38.07</b>	<b>69.15</b>
<b>DESVIACION</b>	<b>0.0024</b>	<b>0.071</b>	<b>0.106</b>

$$\%CI \text{ útil} = (G \times F \times 7.092) / W$$

**F** <sub>Na2S2O3</sub> = 1.0006, factor de corrección de concentración del titulante.

**G:** Volumen gastado de titulante Tiosulfato de Sodio 0.1N, en ml.

**W:** Peso de Hipoclorito de Calcio, en gramos.

### 3.1 ESCRUTINIO DE RESULTADOS PARA DETERMINAR LA CONSISTENCIA Y VALORES ERRATICOS O ATIPICOS

Esta se realiza antes de proceder a la evaluación estadística para eliminar datos inconsistentes.

Tabla N°5 Resultados de Cloro útil obtenidos en la 1era hora

Analista	Resultados – 1era Hora				
	R1	R2	R3	R4	R5
<b>A</b>	69.28	69.30	69.28	69.29	69.18
<b>B</b>	69.19	69.21	69.23	69.13	69.26

Tabla N°6 Resultados de Cloro útil obtenidos en la 2da hora

Analista	Resultados 2da. Hora				
	R1	R2	R3	R4	R5
<b>A</b>	69.25	69.30	69.31	69.23	69.11
<b>B</b>	69.25	69.12	69.23	69.19	69.05

Tabla N°7 Resultados estadísticos por grupos.

	A1	A2	B1	B2
	69.38	69.25	69.19	69.25
	69.30	69.30	69.31	69.12
	69.28	69.31	69.23	69.23
	69.29	69.23	69.13	69.19
	69.18	69.11	69.26	69.05
<b>Valor Máximo</b>	69.38	69.31	69.31	69.25
<b>Valor Mínimo</b>	69.18	69.11	69.13	69.05
<b>Promedio</b>	69.29	69.24	69.22	69.17
<b>S.D.</b>	0.072	0.081	0.068	0.080
<b>Media General (Promedio de Promedios - 2 analistas)</b>	69.23			
<b>SD ( DST de los Promedios - 2 analistas)</b>	0.049			
<b>p (número de grupos de análisis)</b>	4			
<b>Promedio Grande</b>	69.29			
<b>Promedio Pequeño</b>	69.17			

### 3.1.1 Calculo de la estadística de Consistencia entre Laboratorios (Mandel: h) y de Consistencia dentro de Laboratorios (Mandel: k)

Tabla N°8 Valores de h y k obtenidos.

Dato Experimental		Dato de tabla	
h de Mandell (p=4, n=5)		1%	5%
hA1 =	1.17	1.49	1.42
hA2 =	0.23		
hB1 =	-0.16		
hB2 =	-1.25		
k de Mandell		1%	5%
kA1 =	0.96	1.43	1.31
kA2 =	1.08		
kB1 =	0.90		
kB2 =	1.05		

En la tabla N° 8, se muestran los valores de h y k, de acuerdo a los resultados se tiene lo siguiente:

- h experimental < h tabla, entonces los valores del conjunto de datos son consistentes.
- k experimental < k tabla, entonces los valores del conjunto de datos son consistentes.
- Todos están dentro de los valores de tabla críticos tanto al 1% y 5%.

Fig. N° 1

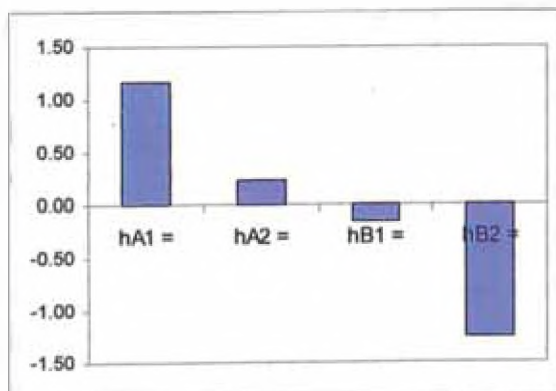
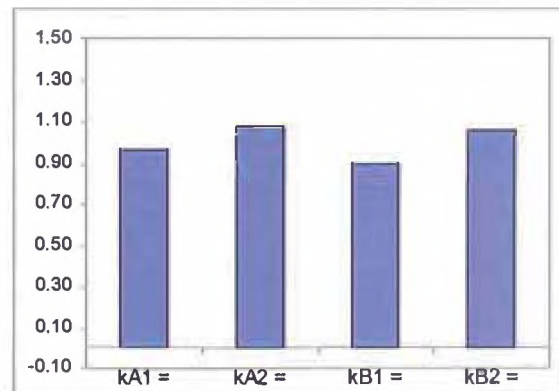


Fig. N° 2



El análisis de la fig. 1 y 2 de h y k indican que los resultados no son marcadamente diferentes de los otros.

### 3.1.2 Prueba numérica de observación de valores erráticos o atípicos – Prueba de Grubbs.

Tabla N° 9 Resultados de Grubbs obtenidos

Dato Experimental		Dato de tabla	
		1%	5%
GpA1 (del grupo A1) =	1.32	1,76 p=10	1,72 p=10
GpA2 (del grupo A2) =	0.91		
GpB1 (del grupo B1) =	1.24		
GpB2 (del grupo B2) =	1.01		
G1A1 (del grupo A1) =	1.49		
G1A2 (del grupo A2) =	1.60		
G1B1 (del grupo B1) =	1.42		
G1B2 (del grupo B2) =	1.43	1.496 p=4	1.481 p=4
Gp (Todos los datos) =	1.17		
G1 (Todos los datos) =	1.25		

Donde:

Gp - el valor máximo valor obtenido

G1 - el valor mínimo valor obtenido

De acuerdo a los resultados obtenidos, no hay ningún valor errático o atípico.

## 3.2 PRECISION

Se obtiene un conjunto de estadísticos, que describen la precisión de las determinaciones realizadas (tabla N°1 y tabla N°2): La desviación estándar de repetibilidad, límite de repetibilidad, desviación estándar relativa de repetibilidad, límite de desviación estándar relativa de repetibilidad.

### 3.2.1 Desviación Estándar de Repetibilidad $S_r$ :

Resultados de la desviación estándar de repetibilidad  $S_r$

Analista	$S_r$
A	0.076
B	0.075

### 3.2.2 Límite de Repetibilidad. $r$ ;

Resultados del límite de repetibilidad  $r$

$$r = 2.8 * s_r$$

<b>Analista</b>	<b><math>r</math></b>
<b>A</b>	0.213
<b>B</b>	0.210

Nos permite decidir si es significativa la diferencia entre análisis duplicados de una muestra, es decir, el valor por debajo del cual se encuentra, con una probabilidad del 95%, el valor absoluto de la diferencia entre dos resultados, obtenidos bajo condiciones de repetibilidad.

### 3.2.3 Desviación Estándar Relativa de Repetibilidad, $RDSr$

$$RDSr = S_r * 100 / \bar{x}$$

<b>Analista</b>	<b><math>\bar{x}</math></b>	<b><math>RDSr</math></b>
<b>A</b>	69.26	0.11%
<b>B</b>	69.24	0.11%

Es una medida del error relativo y se usa para comparar resultados medidos en distintas escalas

### 3.2.4 Límite de Desviación Estándar Relativa de Repetibilidad, $LRDSr$

Tomando la  $DSRr$  promedio de los dos analistas, se tiene:

$$LRDSr = 2.8 * DSRr$$

$$LRDSr = 0.31 \%$$

Entonces cuando se repita el análisis de una muestra en condiciones de repetibilidad, la desviación estándar de repetibilidad no tendrá que ser mayor a 0.31% del contenido de cloro útil en la muestra.

### 3.3 VERACIDAD DEL METODO DE ENSAYO

Comparación con otro método o un valor de referencia.

De esta manera analizaremos si existe una diferencia significativa entre los valores que se obtienen del método a validar (método Quimpac) y el método según ASTM D2022.

Tabla N° 10 Determinación de cloro útil – Ambos métodos

N° Replicas	Método Quimpac	Método ASTM
	Analista A	Analista A
1	69.28	69.13
2	69.30	69.29
3	69.28	69.25
4	69.29	69.14
5	69.18	69.30
6	69.25	69.29
7	69.30	69.32
8	69.31	69.36
9	69.23	69.11
10	69.11	69.18
<b>Promedio</b>	69.26	69.24
<b>Máximo</b>	69.38	69.36
<b>Mínimo</b>	69.11	69.11
<b>DST</b>	0.076	0.088

#### 3.3.1 Hipótesis estadística

$$H_0: S_A^2 = S_B^2$$

" No hay diferencia relevante entre las varianzas de un analista con el otro"

$$H_1: S_A^2 \neq S_B^2$$

" Hay diferencia entre las varianzas de un analista con el otro"

Determinamos la variable aleatoria de distribución F de Fisher a partir de la desviación estándar de cada grupo de datos.

$$F = \frac{(S_A)^2}{(S_B)^2}$$

Para:

$$n_1 = 10$$

$$n_2 = 10$$

g.l para el numerador =  $n_1 - 1 = 9$  (grados de libertad)

g.l para el denominador =  $n_2 - 1 = 9$  (grados de libertad)

Ftabla (g.l = 9, 2 colas) = 4.026

<b>F exp.</b>	<b>F tabla</b>
1.327	4.026

Como  $F_{exp.} < F_{tabla}$ , entonces hay homogeneidad entre las DST de los resultados entre ambos metodos. Las varianzas no presentan diferencia significativa.

### 3.3.2 Prueba t de Student (determinar que los resultados promedios son equivalentes utilizando ambos métodos)

Para poder realizar la prueba t de student, la varianza entre 2 valores pertenecientes a 2 conjuntos de datos debe ser homogénea, es decir haber cumplido con los criterios de F.

Hipótesis nula  $H_0: \bar{X}_1 = \bar{X}_2$

Se calcula el estadístico t:

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Grados de libertad (g.l) =  $n_1 + n_2 - 2 = 18$

t tabla (g.l = 18, 2 colas, intervalo de confianza 95%) = 2.1



$t_{exp.}$	$t_{tabla}$
0.022	2.10

Como  $t_{exp.} < t_{tabla}$ , los resultados comparados son equivalentes estadísticamente.

De acuerdo al criterio y a los resultados de las pruebas de significancia F y T, se acepta la hipótesis nula, por lo tanto los resultados son aceptables y equivalentes estadísticamente.

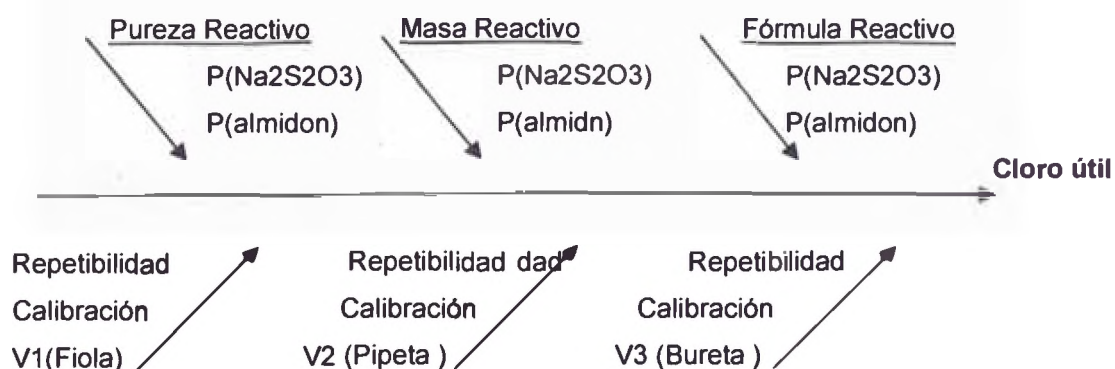
### 3.4 INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORO ÚTIL EN $Ca(OCl)_2$

Para el cálculo de la incertidumbre de los materiales de vidrio, se ha tomado el valor máximo permisible para el tipo de material clase A

#### 3.4.1 Identificación y Análisis de las Fuentes de Incertidumbre

Fuentes de Incertidumbre en la Determinación - Diagrama de Causa – Efecto

No se ha considerado la incertidumbre del indicador debido a que no interviene en el cálculo del ensayo .



### 3.4.2 Desarrollo de las Incertidumbres de las Fuentes

#### 3.4.2.1 Incertidumbre de las Soluciones Valoradas

Tabla N° 11 Tiosulfato de Sodio - Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1N

Item	Certificado	Incertidumbre K=2
Balanza 1	CSA-1648-2006	$U=(0.000003368 * \text{Lectura})+0.00008$
Bureta 50 ml(6)	QPCA-B50-2005.09.06	0.05
Fiola 500 ml (71)	QPCA.F500-2005.10.71	0.25
Pipeta 25 ml(197)	QPCA.P25-2006.08.197	0.030

Pureza: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - 100.3 % .lote K31783964, asumiendo una distribución rectangular se tiene:

Tabla N° 12

Pureza	U	Distribución Rectangular	Ux
100.3	0.003	1.732050808	0.001732051

Tabla N°13 Reactivo: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

IUPAC	P. Atómico	Ux Registrado	Distribución Rectangular	Valencia	Ux Molar	(Ux Molar) <sup>2</sup>
K <sub>2</sub>	39.0963	0.00005	1.732050808	2	5.7735E-05	3.333E-09
Cr	51.9961	0.00005	1.732050808	2	5.7735E-05	3.333E-09
O	15.9994	0.00005	1.732050808	7	0.000202073	4.083E-08
Total	242.1845					4.75E-08
Ux FORMULA						0.000218

#### 3.4.2.2 Incertidumbre del Gasto

Tabla N° 14

Item	U	Ux PARCIAL	(Ux PARCIAL) <sup>2</sup>
Bureta	0.05	0.025	0.000625
T°C Calib. 20°	T . Ambiente 22.4	0.000504	2.54016E-07
Repetitividad		0.06852	0.00469
Total			0.00532
Ux gasto u(G1)			0.07294

### 3.4.3 Incertidumbre combinada

Tabla N° 15

Item	X	Ux	Ux/X	(Ux/X) 2	K = 2
Peso K2Cr2O7	0.1700	4.02863E-08	2.36978E-07	5.616E-14	
Pureza	1.003	4.16891E-08	4.15644E-08	1.728E-15	
Formula	242.18	0.00022	8.99913E-07	8.098E-13	
Gasto (G1)	34.6	0.072936263	0.002107984	4.4436E-06	
Pipeta 25 l(197)				0.0300	
Fiola 500 ml 71)				0.2500	
TOTAL				4.4436E-06	
Incertidumbre Total (Ux Na2S2O3 0.1 N)				0.002108	0.0042

### 3.4.4 Cálculo de la incertidumbre del método para determinación concentración de Cloro útil

#### 3.4.4.1 Calculo de la concentración:

A.- Cloro útil:

$$A = \% \text{ Cl u} = \frac{G1 \times N1 \times F1 \times 7.09}{Wm}$$

Wm

Donde:

$$G1 = 38.10 \quad u(G1) = 0.07294$$

$$N1 = 0.1$$

$$F1 = 1.0006 \quad u(F1) = 0.00211$$

$$Wm = 3.9034 \quad u(W) = 6.0E-05$$

$$PM = 70.9054 \quad u(PM) = 0.000050$$

Entonces:

$$A = 69.264$$

$$u_A = A \times \sqrt{\left(\frac{uG1}{G1}\right)^2 + \left(\frac{uF1}{F1}\right)^2 + \left(\frac{PM}{PM}\right)^2 + \left(\frac{uW}{W}\right)^2}$$

$$uA = 69.264 \times \sqrt{8.103 \text{ E-}06}$$

$$uA = 69.264 \times 0.002847 = 0.197$$

Para:  $K = 2$  y 95 % de confianza

$$u(\text{Cloro util}) = \pm 0.39$$

$$\% \text{ Cloro útil} = 69.26 \pm 0.39$$

## **CONCLUSIONES**

#### 4. CONCLUSIONES

Luego del tratamiento estadístico realizado a los datos obtenidos en la validación del método de ensayo aplicado en Quimpac para la determinación de cloro útil en Hipoclorito de Calcio producido en Quimpac, se concluye lo siguiente:


- De acuerdo al Test de Consistencia de  $h$  y  $k$  de Mandel, los valores de la serie de datos son consistentes y se encuentran dentro de los valores de tabla tanto al 1% y 5%.
- De acuerdo al Test de Grubbs, no hay valores atípicos para cada serie de datos.
- La desviación estándar de repetibilidad fue 0.76 y el límite de repetibilidad fue 0.213.
- De acuerdo los resultados de la prueba de F de Fisher y t de Student, los resultados obtenidos por el método alternativo son aceptables y equivalentes a los resultados obtenidos según el método ASTM D2022.
- El método de ensayo alternativo validado en Quimpac para la determinación de cloro útil en Hipoclorito de Calcio es aplicable, confiable y equivalente al método ASTM D2022
- La incertidumbre del método validado para un nivel de confianza de 95% es:

$$u(\text{Cloro util}) = \pm 0.39$$

**ANEXOS**

## 5. ANEXOS

- Anexo 1

 <b>QUIMPAC S.A.</b>	<b>MANUAL DE METODOS DE ENSAYO DE PRODUCTO TERMINADO</b>	<b>Código : HC1PT001</b> <b>Revisión : 00</b> <b>Aprobado : GC</b>
	<b>HIPOCLORITO DE CALCIO</b>	<b>Fecha : 14/09/07</b> <b>Página : 1 de 2</b>

### PARAMETRO: CONCENTRACIÓN DE HIPOCLORITO DE CALCIO Y CONTENIDO DE CLORO DISPONIBLE

#### 1. Objetivo

Determinar la concentración del Hipoclorito de Calcio Industrial y contenido de Cloro Disponible (útil)

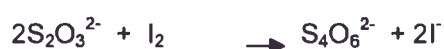
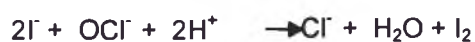
#### 2. Alcance

Este método es aplicable al Hipoclorito de Calcio de la planta de Quimpac S.A.

#### 3. Principio

El principio de este método se basa en la teoría de Oxido-Reducción, donde la especie oxidante del hipoclorito de calcio oxida al Yoduro en exceso en medio ácido. El Yoduro oxidado a Yodo molecular es determinado por titulación con una solución estandarizada de Tiosulfato de Sodio.

Reacciones:





#### 4. Interferencias

No se ha observado interferencias críticas que alteren la ejecución del método.

#### 5. Materiales y Equipos

- Balanza analítica con 0.1 mg de aproximación
- Erlenmeyer de 250-300 ml
- Bureta de 50 ml clase A
- Agitador magnético
- Pastilla magnética

#### 6. Reactivos

- Agua desmineralizada
- Tiosulfato de Sodio 0.1 N
- Ácido clorhídrico 1 N
- Yoduro de Potasio 5%
- Almidón 0.5%

La preparación de los reactivos se realizará de acuerdo al Manual de Reactivos Químicos y Patrones del Laboratorio Central Oquendo.

#### 7. Preparación, Manejo y Conservación de la Muestra

El muestreo del producto se realiza de acuerdo a la Instrucción de Muestreo del Producto Terminado Hipoclorito de Calcio.

La muestra una vez en el Laboratorio no necesita ningún tipo de preparación previa.

#### 8. Procedimiento de Análisis

Pesar entre 3.6 y 4 g de muestra, transferir a una fiola volumétrica de 500 ml conteniendo aproximadamente 100 mL de agua y enrasar. Luego agitar por un tiempo de aproximadamente 15 minutos. Tomar una alícuota de 25 mL y vaciar a un erlenmeyer conteniendo aproximadamente 100 mL de agua. Agregar 40 mL de KI al 5% y 20 mL de ácido clorhídrico 1N. Agitar y titular con tiosulfato de sodio 0.1N hasta que la solución presente una coloración amarillo pálido; agregar aprox. 2 mL de almidón y

continuar titulando con tiosulfato de sodio 0.1N hasta que la solución se torne incolora, anotar el gasto (G)

### 9. Cálculo y Expresión de Resultados

$$\% \text{ Ca ( OCl) }_2 = \frac{G * f_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0.1N})} * 7.15}{W}$$

$$\% \text{ Cl}_{\text{dispon.}} = \frac{G * f_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0.1N})} * 7.092}{W}$$

### 10. Incertidumbre del Método de Ensayo

Ver el Manual de Incertidumbres de los Métodos de Ensayo.

### 11. Registro de Datos y Reporte de Resultados

Los datos de los análisis son registrados en el cuaderno de protocolo de análisis del respectivo producto.

Los análisis se realizan por duplicado y los resultados se reportan con 2 cifras decimales.

### 12. Condiciones Ambientales

El método se aplica en las condiciones generales que se presenta en el laboratorio, durante toda la época del año.

Por las características químicas del producto este tiende a degradarse fácilmente, no siendo posible la comparación del efecto de las condiciones ambientales.

### 13. Condiciones de Seguridad

El Hipoclorito de Calcio debido a su alto contenido de cloro y soda residual, se deberá tener cuidado en su manejo, manipulación y almacenamiento, por lo que se recomienda revisar el Manual MSDS de Producto Terminado y para el caso de los reactivos el Manual MSDS de Reactivos.

### 14. Referencia

Standard Test methods of Sampling and Chemical analysis of chlorine-containing bleaches ASTM D-2022.

• Anexo 2

ASTM D 2022 – 89 (2003)

CALCIUM HYPOCHLORITE

29. Scope

29.1 These methods, as written, cover the usual products with 70 to 75 % available chlorine and water content between 0.1 and 5.0 %. Water content as high as 10 % may be determined by adjusting the sample size.

30. Sampling

30.1 Samples shall be taken from a well-mixed sample representing various parts of the container. If not powdered or granular, the sample shall be ground to break up lumps with a minimum exposure to the atmosphere.

AVAILABLE CHLORINE

31. Summary of Test Method

31.1 Available chlorine is determined iodometrically by titration, with standard thiosulfate solution, of the iodine released by treatment with potassium iodide and acetic acid.

32. Reagents

32.1 *Acetic Acid*, glacial.

32.2 *Potassium Iodide* (KI), crystals, iodate-free.

32.3 *Sodium Thiosulfate Solution Standard*, (0.1 N)—Prepare a 0.1 N solution of sodium thiosulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) (see 7.3) and standardize against primary standard potassium dichromate ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) or resublimed iodine by standard procedures.

32.4 *Starch Indicator Solution* (0.5 %)—See 7.4.

33. Procedure

33.1 From a well-mixed sample, transfer 3.6 to 4.0 g to a tared, glass-stoppered, weighing bottle and weigh to the nearest 0.1 mg. Place a dry powder funnel in the neck of a 500-mL volumetric flask containing about 100 mL of water. Carefully transfer the sample through the funnel into the flask and rinse weighing bottle and funnel with a fine stream of water from a wash bottle. Stopper the flask and swirl the solution until most of the sample has dissolved. Make up to volume with water, stopper, and mix thoroughly. While shaking or swirling to keep any solids in suspension and ensure representative sampling, pipet a 25-mL aliquot into a 500-mL Erlenmeyer flask containing 125 to 150 mL of water. Add 2 g of KI crystals, mix, and add 8 mL of glacial acetic acid. Mix and titrate at once with 0.1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  solution. When most of the iodine color has

disappeared, add 2 mL of starch indicator solution and continue to the usual starch end point.

34. Calculation

34.1 Calculate the weight percent of available chlorine or of calcium hypochlorite as follows:

$$\text{Available chlorine as Cl, weight \%} = [(VNA \times 0.03546)/W] \times 100 \quad (9)$$

Calcium hypochlorite ( $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ), weight %

$$= [(VNA \times 0.03575)/W] \times 100$$

where:

$V$  =  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  solution required for titration of the sample, mL,

$N$  = normality of the  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  solution,

$A$  = aliquot factor (500/25 = 20), and

$W$  = sample taken, g.

WATER

35. Summary of Test Method

35.1 A weighed sample is added to a quantity of *o*-dichlorobenzene (boiling point 180°C). The water is distilled off and collected under petroleum ether in a calibrated receiver.

36. Apparatus (Fig. 2)

36.1 *Heat Source*, *A*, 500-W Boekeltype electric heater.

36.2 *Boiling Flask*, *B*, 500-mL borosilicate, round-bottom, with 35/25 socket joint, and 1½-in. minimum length neck to accommodate a clamp to serve as handle.<sup>6</sup>

36.3 *Distillation Column*, *C*, Vigreux-type, 12-in. effective length, with 35/25 socket joint at the bottom.<sup>7</sup> The bottom ball-and-socket joint is used to avoid a tendency of taper joints to freeze in this analysis. Insulate by wrapping with wetted asbestos paper, *D*.

36.4 *Condenser*, *E*, water-cooled, special design with standard-taper 24/40 joint.

<sup>6</sup> Catalog No. 4325 flask modified as its neck length has been found satisfactory for this purpose.

<sup>7</sup> Catalog No. 3525 column modified as its bottom joint has been found satisfactory for this purpose.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

## 6. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Guía para validaciones de métodos de ensayo. OAA Organismo Argentino de Acreditación, Set. 2003.
2. Valid Analytical Methods and Procedures, Christopher Burgess, 2000.
3. Guía Para el Calculo de la Incertidumbre, Wolfgang A. Schmid – Ruben J.Lazos, México, 2000.
4. Validation and Qualification in Analytical Laboratories, Ludwig Huber, Second Edition. 2007.