

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN CRISTÓBAL DE
HUAMANGA**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



**Validación del método de ensayo modificado, por espectrofotometría
VIS en la determinación de sulfatos que reducen la resistencia
mecánica del concreto**

Tesis para optar el título profesional de:
Ingeniero Químico

Presentado por:
Bach. Romeo Loyo Ayala

Asesor:
Mg. Ing. Abdías Ascarza Moisés

Ayacucho - Perú

2023

DEDICATORIA

A mi madre en agradecimiento por enseñarme el sentido de la vida y por el apoyo desinteresado a lo largo de mis días.

A la empresa Ingeotecon en donde actualmente laboro, la cual me acogió y brindó muchas oportunidades para poder crecer profesionalmente, además de facilitarme sus instalaciones para poder realizar las investigaciones.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional San Cristóbal de Huamanga, Facultad de Ingeniería Química y Metalurgia, escuela profesional de Ingeniería Química.

A los docentes, administrativos de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional San Cristóbal de Huamanga por aportar con las diferentes gestiones y el compartir de sus conocimientos para formar profesionales.

Al Maestro Abdías Ascarza Moisés quien supo orientarme y apoyarme en el desarrollo del presente trabajo de investigación. Gracias por todo.

RESUMEN

Con el presente trabajo de investigación se logró realizar la validación del método de ensayo modificado propuesto, para la determinación de iones sulfato por el método instrumental en una matriz de agua, para ello se tuvo como guía principal la norma técnica peruana NTP 339.178. Para poder realizar la validación del método propuesto se tuvieron que verificar diferentes parámetros recomendados por el INACAL. En primer lugar, el equipo tuvo que estar verificado por lo cual se realizó una evaluación de funcionalidad por el proveedor del equipo logrando así comprobar la operatividad del mismo. Además, también fue calibrado por un ente externo que emitió la respectiva incertidumbre asociada al espectrofotómetro. En segundo plano el parámetro de validación evaluado fue la linealidad en el intervalo de 0 ppm a 100 ppm. También se obtuvo un valor de $r = 0,9998$; se comprobó que el método tenía una distribución normal, con la evaluación de Anderson Darling, así mismo se corroboró que no se tenía influencia de residuos sobre la variable de absorbancia. Como tercer punto se desarrolló la repetibilidad del método para los diferentes niveles (10 ppm, 20 ppm y 60 ppm) los cuales tuvieron como desviación estándar relativa de 6,6 %; 2,94 % y 1,7 % respectivamente, lo cual indica en los tres casos una buena recuperación. Como cuarto parámetro se evaluó la exactitud del método usando como herramientas la t de Student y la precisión con Horwitz, comprobándose al final que el método propuesto modificado es veraz y preciso, por lo tanto, exacto. También se calculó como quinto parámetro el límite instrumental a partir del cual se obtuvo el límite de detección (2,505 ppm) y límite de cuantificación (7,979 ppm). En el último parámetro evaluado, se desarrolló la estimación de la incertidumbre que tuvo como fuentes principales la influencia en el análisis de la dilución del volumen, el volumen de muestra, la repetibilidad del analista, la curva de calibración del método modificado y la calibración del equipo, todos estos se combinaron con la ley de propagación de la incertidumbre y después se identificó la fuente que aporta mayor incertidumbre y corresponde a la curva de calibración. Como punto final se verifica la aplicación del método de ensayo propuesto realizando un Inter laboratorio para la comparación de los resultados con el método validado y un ente acreditado con el nombre de Laboratorios Analíticos del Sur.

Palabras clave: Método de ensayo, espectrofotometría, parámetros de validación, muestras representativas.

ABSTRAC

The present research work carried out the validation of the proposed modified test method, for the determination of sulphate ions by the instrumental method in a water matrix, for which the Peruvian technical standard NTP 339.178 was used as the main guide. In order to carry out the validation of the proposed method, different parameters recommended by INACAL had to be verified. In the first place, the equipment had to be verified, for which a functionality evaluation was carried out by the equipment supplier, thus verifying its operability, in addition, it was calibrated by an external entity that issued the respective uncertainty associated with the spectrophotometer, then in the background, the evaluated validation parameter was linearity in the interval from 0 ppm to 100 ppm, a value of $r = 0.9998$ was also obtained, it was verified that the method had a normal distribution, with the evaluation of Anderson Darling, of the same. In this way, it was confirmed that there is no influence of residues on the absorbance variable, as a third point the repeatability of the method was developed for the different levels (10 ppm, 20 ppm and 60 ppm) which had a relative standard deviation of 6,6 %; 2,94 % and 1,7 % respectively, which indicates that in the three cases one obtained a good recovery, as a fourth parameter the accuracy of the method was evaluated using the student's t and the precision with Horwitz as a tool, verifying at the end that the proposed method modified is true and precise, therefore, exact, as the fifth parameter the instrumental limit was calculated from which the detection limit (2,505 ppm) and quantification limit (7,979 ppm) were obtained, the last parameter evaluated was the estimate of the uncertainty that had as main sources that influence the analysis of the dilution of the volume, the volume of the sample, the repeatability of the analyst, the calibration curve of the modified method and the calibration of the equipment, all these were combined with the law of the propagation of the uncertainty and then the source that provides the greatest uncertainty and corresponds to the calibration curve was identified, as an end point the application of the proposed test method was verified by performing an Interlaboratory for the comparison of the results with the validated method and an accredited entity with the name of Laboratorios Analíticos del Sur.

Keywords: Test method, spectrophotometry, validation parameters, representative samples.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	iv
ABSTRAC	v
ÍNDICE GENERAL	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	x
ÍNDICE DE ANEXOS	xi
INTRODUCCIÓN	xii
ASPECTOS GENERALES	1
1.1. Descripción del problema.....	1
1.2. Formulación del problema	2
1.2.1.Problema principal	2
1.2.2.Problemas específicos	2
1.3. Objetivos	3
1.3.1.Objetivos generales.....	3
1.3.2.Objetivos específicos	3
1.4. Justificación de la investigación	3
1.4.1.Justificación económica	3
1.4.2.Importancia de la investigación	4
1.4.3.Limitación de la investigación.....	4
1.4.4.Delimitación de la investigación.....	4
1.5. Hipótesis	4
1.5.1.Hipótesis Principal.....	4
1.5.2.Hipótesis específicas.....	5
1.6. Generalidad de la empresa Ingeotecon E.I.R.L.	5
1.6.1.Ubicación geográfica.....	5
1.6.2.Laboratorio de Ingeotecon.....	6
MARCO TEÓRICO.....	10
2.1. Antecedentes de la Investigación	10
2.1.1.Antecedentes internacionales	10

2.1.2. Antecedentes nacionales	11
2.2. Soluciones de Sulfatos.....	12
2.3. Efecto de los sulfatos	12
2.4. Presencia de sulfatos en suelos y agua	14
2.5. Análisis de sulfatos en suelos y agua.....	14
2.6. Espectroscopia UV / VIS	15
2.1.3. Blanco	15
2.1.4. Determinación de la muestra.....	16
2.1.5. Línea de calibración	16
2.7. Validación y verificación de métodos de ensayo	17
2.1.6. Validación	17
2.1.7. Verificación	17
2.1.8. Importancia de la validación	18
2.1.9. Plan de validación de un método de ensayo	18
2.1.10. Parámetros para la validación	19
2.1.11. Precisión	19
2.1.12. Exactitud	21
2.1.13. Límite de detección	22
2.1.14. Límite de cuantificación	23
2.1.15. Selectividad	24
2.1.16. Linealidad y rango	24
2.1.17. Rango	26
2.1.18. Incertidumbre	27
2.8. Marco Legal	37
2.8.1. Normativa general.....	38
2.8.2. Normativas aplicables a la investigación	38
METODOLOGÍA DE ESTUDIO	39
3.1. Delimitación del estudio	39
3.2. Nivel de investigación.....	39
3.3. Población y muestra.....	39
3.3.1. Población	39
3.3.2. Muestra	40
3.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos	40

3.4.1. Técnicas de recolección de datos	40
3.4.2. Técnicas de procesamiento de datos	41
3.4.3. Técnicas de análisis de datos	41
3.5. Equipos y reactivos de laboratorio.....	41
3.6. Variables del proceso.....	42
3.6.1. Selección de variable	42
3.6.2. Operacionalización de variables.....	42
3.7. Metodología experimental	43
3.7.1. preparación de soluciones.....	43
3.8. Parámetros de validación	44
3.8.1. Evaluación de la linealidad de la curva de calibración – linealidad	44
3.8.2. Evaluación de la repetibilidad del método	44
3.8.3. Evaluación de la exactitud del método	44
3.8.4. Evaluación límite de detección y cuantificación	44
3.8.5. Estimación de la incertidumbre para el método de ensayo	44
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1. Verificación de la lectura del espectrofotómetro	46
4.2. Evaluación de la linealidad con muestras de concentración conocida	49
4.3. Evaluación de la precisión en condiciones repetibilidad (método modificado).....	57
4.4. Evaluación del parámetro de exactitud del método modificado	59
4.5. Límite de detección y cuantificación	61
4.6. Evaluación de la incertidumbre	63
4.7. Aplicación del análisis en muestras de agua	70
CONCLUSIONES	71
RECOMENDACIONES	73
BIBLIOGRAFÍA	74
ANEXOS	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Ubicación de las instalaciones de Ingeotecon E.I.R.L	5
Figura 2 Organigrama de la empresa Ingeotecon E.I.R.L	8
Figura 3 Mapa de procesos de Ingeotecon E.I.R.L	9
Figura 4 Componentes principales de un espectrofotómetro.....	15
Figura 5 Línea de calibración trazando los valores de absorbancia en función de la concentración.....	16
Figura 6 Ejemplo de resultado de repetibilidad en una medición	21
Figura 7 Ejemplo de reproducibilidad para cinco analistas	21
Figura 8 Ejemplo de límite de cuantificación.....	23
Figura 9 Curva de calibración obtenida a partir de 6 mediciones de concentración vs absorbancia.....	25
Figura 10 Ejemplo de curva de calibración	26
Figura 11 Interrelación entre los conceptos de valor verdadero, valor medido, error e incertidumbre	27
Figura 12 Diagrama ISHIKAWA para identificar componentes de la incertidumbre.....	30
Figura 13 Incertidumbre tipo B con distribución rectangular	33
Figura 14 Incertidumbre tipo B con distribución triangular.....	34
Figura 15 Incertidumbre tipo B con distribución con probabilidad normal.....	34
Figura 16 Gráfica de línea ajustada absorbancia (y) vs concentración (x)	50
Figura 17 Gráfico para la evaluación de la normalidad de los residuos.....	54
Figura 18 Influencia de los residuos en la evaluación de la linealidad	56
Figura 19 Diagrama causa efecto (ISHIKAWA)	64
Figura 20 Diagrama de Pareto para la identificación de fuentes de incertidumbre en la validación del método modificado.....	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concreto expuesto a soluciones de sulfatos.....	13
Tabla 2. Parámetros de validación para métodos no instrumentales e instrumentales	19
Tabla 3. Valor de factor de cobertura k_p que proporciona un intervalo correspondiente a un nivel de confianza p , suponiendo distribución normal.....	36
Tabla 4. Equipos usados	41
Tabla 5. Materiales y reactivos usados	42
Tabla 6. Operacionalización de variables	42
Tabla 7. Exactitud y precisión de longitud de onda del equipo GENESYS 30.....	47
Tabla 8. Exactitud y precisión fotométrica	48
Tabla 9. Resultados de evaluación de linealidad realizadas en 2 días en el laboratorio de INGEOTECN E.I.R.L.....	49
Tabla 10. Resultados obtenidos a partir de datos de la concentración	51
Tabla 11. Datos de evaluación de probabilidad de residuo mediante el estadístico Anderson Darling, obtenida con la hoja de cálculo.....	53
Tabla 12. Cálculo de P- value.....	54
Tabla 13. Cálculo de distribución normal con el estadístico Anderson Darling	55
Tabla 14. Cuadro para análisis de varianza	56
Tabla 15. Cuadro resumen de lecturas obtenidas para mediciones de 10 ppm	57
Tabla 16. Cuadro resumen de lecturas obtenidas para mediciones de 20 ppm	58
Tabla 17. Cuadro resumen de lecturas obtenidas para mediciones de 20 ppm	59
Tabla 18. Datos obtenidos para la prueba de repetibilidad.....	60
Tabla 19. Resultados de evaluación de blanco instrumental.....	61
Tabla 20. Lecturas de absorbancia obtenidas a partir del límite de detección instrumental.....	62
Tabla 21. Parámetros que aportan mayor incertidumbre al método de ensayo validado.....	69
Tabla 22. Resultados de análisis de sales de sulfato de muestras de agua del centro poblado de Yanama.....	70

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1 Matriz de consistencia: “Validación del método de ensayo modificado, por espectrofotometría VIS en la determinación de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto.....	76
ANEXO 2 Certificado de calibración de balanza analítica.....	77
ANEXO 3 Certificado de calibración para el espectrofotómetro Genesys 30	80
ANEXO 4 Reporte de prueba de producción y verificación de operatividad del sistema	83
ANEXO 5 Reactivos (sulfato de sodio anhidro y cloruro de bario) usados en la validación	85
ANEXO 6 Certificado de análisis del cloruro de sodio usado en la validación.....	86
ANEXO 7 Algunos equipos usados en el desarrollo de la validación.....	87
ANEXO 8 Algunos materiales usados para desarrollar la validación (fiolas, piseta, dispositivo de filtración, pipetas volumétricas y graduadas, vasos de precipitados, matraz Erlenmeyer).....	88
ANEXO 9 Evaluación de linealidad mediante la obtención de una curva de calibración con concentraciones muestras de concentración conocida.....	89
ANEXO 10 Evaluación del parámetro de repetibilidad en la validación del método	90
ANEXO 11 Procedimiento de referencia normativa NTP 339.179 para la validación del método de ensayo.	91
ANEXO 12 Certificado de calibración de horno por un ente acreditado	97
ANEXO 13 Datos de calibración para determinar la incertidumbre por repetibilidad	102
ANEXO 14 Vista del centro poblado de Yanama y coordenadas de muestreo	103
ANEXO 15 Centro poblado de Yanama y punto de muestreo de agua para análisis....	104
ANEXO 16 Tabla de valores de Fisher para diferentes grados de libertad	105
ANEXO 17 Certificado de acreditación del Laboratorios Analíticos del Sur.....	106
ANEXO 18 Resultados de análisis de agua del centro poblado de Yanama	107

INTRODUCCIÓN

Actualmente la norma internacional ISO/EIC 17025: 2017, tiene como un requisito en su numeral 7.2.1 desarrollar la validación de un método de ensayo, e indica que se debe realizar cuando se pretenda usar, cuando se realice algún tipo de modificación que afecte los resultados o cuando se necesite evaluar su desempeño en el proceso de análisis. (ISO/EIC 17025, 2017)

En el trabajo de investigación se valida el proceso del método de ensayo analítico en la cuantificación de sales de sulfatos que en sus altas concentraciones son dañinos para las diferentes estructuras de concreto las cuales en medio acuoso pueden reaccionar con el cemento y generar un gel expansivo que con el tiempo genera micro fisuras, después fisuras hasta el punto de colapsar dicha estructura, además de ser uno de tantos parámetros para control de calidad en suelos que soportaran cargas de estructuras de concreto y principalmente en aguas que se usan en la dosificación y la elaboración de concreto fresco en cualquier tipo de construcción, razón por la cual las obras civiles en nuestra región podrían presentar poca durabilidad ya que en muchas obras no se toman en cuenta estos parámetros.

La norma técnica peruana para la determinación de sulfatos en suelos y agua subterránea (NTP 339.178, Revisada el 2015), nos describe el proceso para cuantificar el contenido de ion sulfato soluble en suelos y aguas subterráneas, en el trabajo de investigación se redujo el volumen de muestra que se usa para el respectivo análisis y el uso de una celda de espectrofotómetro de 1 cm de paso de luz y no de 4 cm como menciona dicha norma, por razones de costo y tiempo en el proceso de análisis.

Al validar el método de ensayo propuesto por espectrofotometría VIS para determinar las sales de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto, se realizaron, la evaluación de linealidad, evaluación de repetibilidad, evaluación de exactitud (veracidad y precisión), evaluación LCM y LDM y la estimación de la incertidumbre combinada.

El método que se propone es consistente, económico y mucho más rápido que el método indicado por la norma en estudio.

CAPÍTULO I

ASPECTOS GENERALES

1.1. Descripción del problema

Se conoce que las obras civiles en nuestra región muchas veces son de poca durabilidad física, fundamentalmente por el incumplimiento de las normas establecidas en los rangos permisibles de sulfatos, cloruros, carbonatos, entre otros, siendo el parámetro más importante el contenido de los sulfatos que determinan la durabilidad del concreto, razón por lo cual se propone un método alternativo de análisis valorado, en la determinación de sales de sulfatos en menor tiempo y costo de análisis.

La validación del método de ensayo modificado que se desarrolló es un requisito fundamental e importante antes de su uso cotidiano como señalan las normas y directrices, ya que existen laboratorios que modifican métodos, pero no los validan, razón por lo cual los resultados legalmente se consideran no confiables ya que en muchos casos no cumplen con lo estipulado en las normas, directrices y métodos de ensayo.

Los requisitos de las normas ISO/EIC 17025, ISO 15189 e ISO 15195 han ayudado a aclarar esta cuestión. Por ejemplo, la necesidad de demostrar que los métodos son adecuados para el uso previsto que se establece claramente en la sección 7.2.2.1 de la norma ISO/EIC 17025; “El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos desarrollados en el laboratorio y los métodos normalizados utilizados fuera de su alcance previsto o modificados de otro modo”.

“El laboratorio debe utilizar los métodos de pruebas o de muestreos, que satisfagan las

necesidades del cliente y que sean apropiados para los ensayos o las calibraciones que se realice" (Urachem,2014).

Un método de ensayo modificado tiene que ser validado, para que los usuarios con la confianza de los resultados puedan tomar decisiones adecuadas para garantizar la durabilidad de sus obras civiles.

El INACAL en su directriz DA-acr-20D detalla que los métodos de ensayo no estandarizados y los métodos estandarizados que fueron modificados, ampliados o aplicados a un campo diferente de la norma original establecida y cuando es necesario demostrar la equivalencia de dos métodos de ensayo, necesariamente deben ser validados (INACAL, 2017).

Se propone un método de análisis de sulfatos por el proceso espectrofotométrico VIS valorado, que genera confianza en los resultados al demostrar su consistencia.

La validación para este caso fue necesaria porque se modificó el volumen de muestra (de 50 mL a 10 mL) del analito, del mismo modo se varió el tamaño de celda del espectrofotómetro de 4 cm a 1 cm; lo cual permitió reducir el tiempo en la emisión de los resultados y reducción de costos en la ejecución del método. Todo ello para poder determinar el contenido de sales de sulfatos en la matriz de aguas como resultados confiables que son usadas en la elaboración de concreto fresco de los diferentes proyectos de construcción civil.

1.2. Formulación del problema

1.2.1. Problema principal

¿Cómo validar un método de ensayo modificado empleando espectrofotometría VIS en la determinación de sales de sulfato que reducen la resistencia mecánica del concreto?

1.2.2. Problemas específicos

- ¿Cómo verificar la exactitud y precisión de la longitud de onda del espectrofotómetro GENESYS 30 para el uso en la validación del método de ensayo modificado?
- ¿Cómo evaluar los parámetros de linealidad, límites de detección, cuantificación,

repetibilidad, incertidumbre y exactitud en la validación del método de ensayo modificado?

- ¿Cómo verificar la aplicabilidad del método de ensayo validado en muestras de agua del riachuelo del asentamiento humano de Yanama?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivos generales

Validar el método de ensayo modificado empleando la espectrofotometría VIS para determinar las sales de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto.

1.3.2. Objetivos específicos

- Verificar la exactitud y precisión de la longitud de onda del espectrofotómetro Genesys 30 para el uso en la validación del método de ensayo modificado.
- Evaluar los parámetros de linealidad, límites de detección, cuantificación, repetibilidad, incertidumbre y exactitud en la validación del método modificado para la determinar las sales de sulfatos.
- Verificar la aplicación práctica del método validado en muestras de agua del riachuelo del asentamiento humano de Yanama.

1.4. Justificación de la investigación

1.4.1. Justificación económica

Las decisiones importantes para garantizar la durabilidad de un proyecto de obra civil la cual es muy costosa, son tomadas en base a resultados válidos y confiables ya sea antes, en proceso o después de la ejecución de dicho proyecto.

Así mismo con la validación del método modificado se podrá reducir los costos en la realización del ensayo al reducir la cantidad de analito (50 mL a 10 mL) y cuando se reduce el tamaño de celda del espectrómetro (de 4 cm a 1 cm), como lo señala la American Public Health Association, en su publicación donde describe el proceso con volumen reducido y celda espectrofotométrica de 1 cm.

La implementación de este tipo de análisis rápido y económico, incentivará a los interesados a realizar los procesos respectivos para la cuantificación de sales de sulfatos

fundamentalmente, para garantizar que las obras civiles tengan mejor durabilidad.

Esta investigación brindará información experimental, sobre como validar los procesos analíticos instrumentales.

1.4.2. Importancia de la investigación

Incentivar a los usuarios a realizar la validación de los métodos de ensayos modificados o empíricos que usen, para garantizar la confiabilidad de los resultados, para este caso el método propuesto reduce significativamente el costo y en tiempo de análisis de muestras.

Los procesos de las mediciones analíticas, consistentes y objetivas propuestas cumplen los requisitos de validación según las normas establecidas, siendo necesario tener resultados válidos y confiables al evaluar la calidad de la materia prima en la elaboración de concreto fresco y el espacio que será de soporte para las diferentes estructuras de construcción civil.

1.4.3. Limitación de la investigación

Pocos profesionales especialistas para la calibración del espectrómetro, dificultad para encontrar filtros patrones para la verificación del equipo, según el modelo, la ausencia de laboratorios acreditados en nuestra región.

1.4.4. Delimitación de la investigación

Espacial

La investigación se desarrolló en el laboratorio de Ingeotecon Contratistas y Ejecutores E.I.R.L. ubicado en el AAHH Covadonga Mz P2 lote 08 – Huamanga – Ayacucho, las muestras fueron tomadas del riachuelo del asentamiento humano de Yanama que fue usado para la elaboración de concreto, en el proyecto de saneamiento básico de Yanama

Temporal

Se desarrolló en los periodos 2021 – 2022.

1.5. Hipótesis

1.5.1. Hipótesis Principal

Se cuenta con la validación del método modificado empleando la espectrofotometría VIS para determinar las sales de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto.

1.5.2. Hipótesis específicas

- Se realiza la verificación de la exactitud y precisión de la longitud de onda del espectrofotómetro GENESYS 30 usado en la validación del método de ensayo modificado.
- La validación del método modificado se logra obteniendo resultados aceptables de la linealidad, límites de detección, cuantificación, repetibilidad, exactitud y estimando la incertidumbre asociada.
- Se verifica la aplicación práctica del método validado usando muestras de agua del riachuelo del asentamiento humano de Yanama.

1.6. Generalidad de la empresa Ingeotecon E.I.R.L.

1.6.1. Ubicación geográfica

Las instalaciones de Ingeotecon se encuentran ubicadas en la Región de Ayacucho, provincia de Huamanga, distrito de Ayacucho en el AAHH Covadonga Mz P2 lote 8, como se puede observar en la figura 1 ($13^{\circ} 8' 9.16''$ latitud sur - $74^{\circ} 13' 40.32''$ longitud oeste).

Figura 1

Ubicación de las instalaciones de Ingeotecon E.I.R.L



Nota. Google Heart (2021)

1.6.2. Laboratorio de Ingeotecon

1.6.2. Oficina de administración

Espacio donde se atienden a los clientes, visitantes, receptionan documentos, entregan informes, entregan cotizaciones.

1.6.2. Sección de recepción de muestras

Lugar en el cual se coordinan con los clientes sobre las solicitudes de servicios, se identifican las muestras, codifican muestras y almacenan hasta la aprobación de las solicitudes de servicios.

1.6.2. Sección de conservación de contramuestras

En esta sección se almacenan las contramuestras de diferentes servicios por un tiempo determinado para realizar algún reensayo cuando sea necesario.

1.6.2. Sección de ensayos de concreto

Es donde se desarrollan los ensayos de resistencia de diferentes tipos de muestras o especímenes de concreto; ya sean testigos, vigas, cubos de lechada, cubos de mortero, unidades de albañilería, carga puntual en rocas, entre otros. Todos con el fin de determinar la resistencia mecánica y algunas propiedades físicas.

1.6.2. Sección de ensayos de límites de consistencia y gravedad específica

Zona en la cual se realizan ensayos de límites de consistencia de Atterberg (límite líquido, límite plástico, índice de plasticidad), con el fin de determinar la clasificación de un determinado suelo. Así mismo se realiza el ensayo de la gravedad específica de agregados y suelos por el método del picnómetro. Ambos métodos con referencia a normativas ASTM Y NTP respectivamente.

1.6.2. Sección de ensayos especiales

Se obtienen especímenes de ensayos los cuales son llevados a condiciones de campo (humedad, densidad) para después determinar diferentes parámetros necesarios según la solicitud del cliente, los cuales son ensayados con equipos semiautomáticos.

1.6.2. Sección de secado

Se desarrolla el secado de muestras en horno, todo ello mayormente bajo la normativa de la ASTM D2216, o según requiera el caso.

1.6.2. Sección de granulometría

Ambiente en el cual se realiza la prueba de granulometría de diferentes materiales como suelos, agregados, materiales para filtros, granulometrías globales, etc.

1.6.2. Sección de ensayos de compactación

Es donde ejecutan ensayos para determinar la densidad máxima y contenido óptimo de humedad de un suelo (Proctor modificado), CBR, Elaboración de suelo cemento y aditivos químicos

1.6.2. Sección de ensayos químicos

Esta sección es el soporte donde se ensayan los diferentes métodos de ensayo en matrices de agua, suelos, agregados, concretos, rocas. Como podrían ser: pH, Cloruros, sulfatos, durabilidad al sulfato de magnesio, azul de metileno, materia orgánica, azul de metileno, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, alcalinidad total, granulometría por sedimentación, entre otros.

1.6.2. Depósito, almacén de equipos y materiales de campo y patrones de referencia

Donde se tienen diferentes equipos, materiales de referencia, reactivos, enceres, materiales de escritorio, equipos de protección personal, etc.

1.6.2. Oficina técnica

La información generada en laboratorio y servicios de campo (registros) son procesadas en hojas de cálculo o software para la elaboración del respectivo informe.

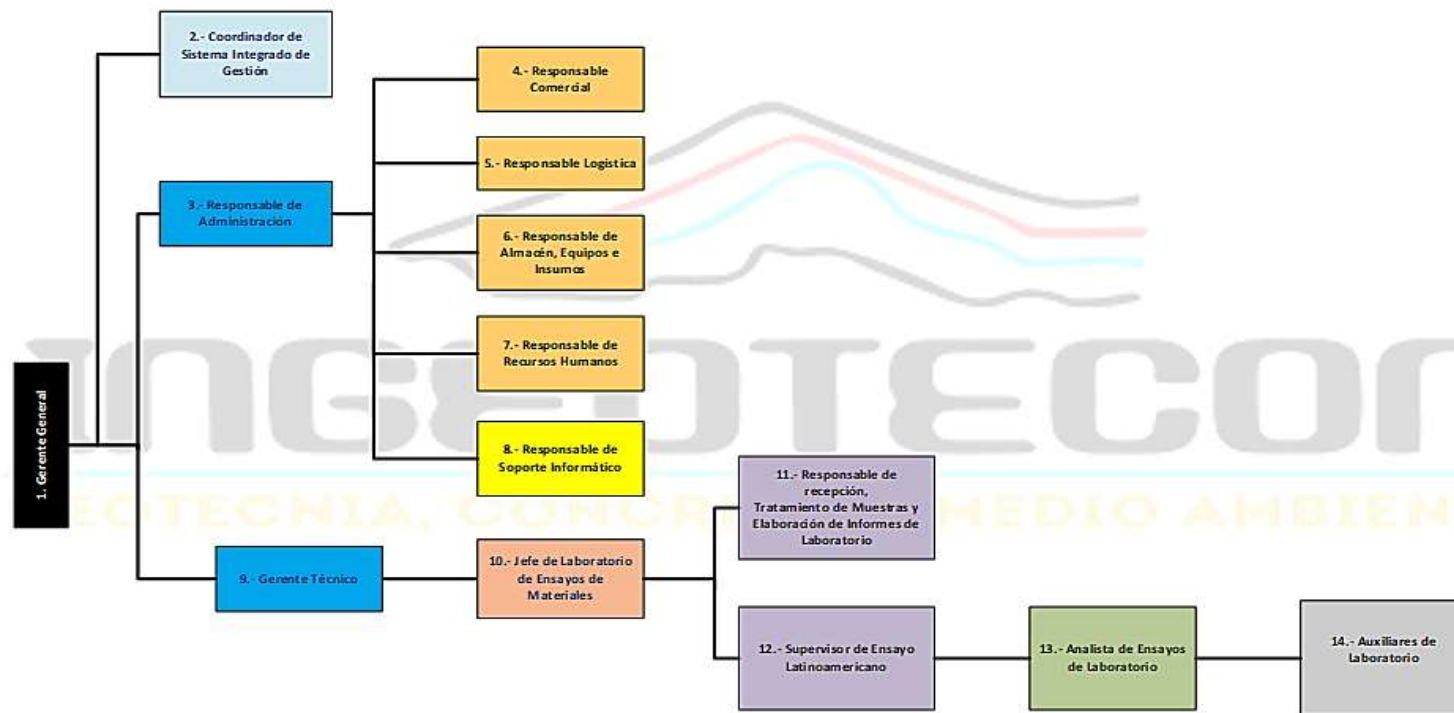
En la figura 2 y 3 se da a conocer el organigrama y el mapa de procesos de la empresa Ingeotecon respectivamente.

Figura 2

Organigrama de la empresa Ingeotecon E.I.R.L

	GESTIÓN DE RECURSOS HUMANOS	Código: D-REH-01
	DOCUMENTO	Versión: 01
	ORGANIGRAMA	Fecha: 2021-01-11
		Página: 1 de 1

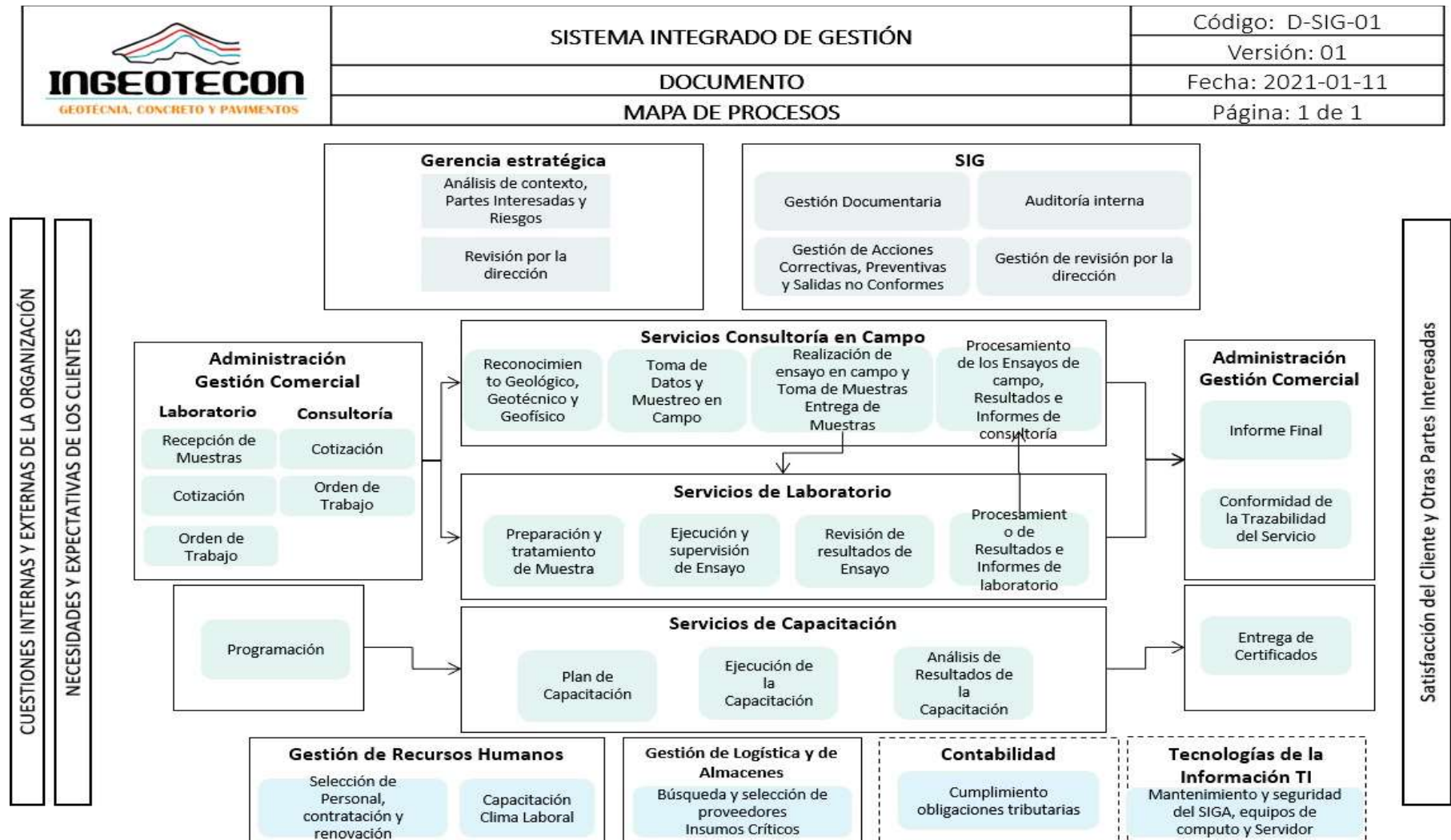
ORGANIGRAMA DE LA UNIDAD DE LABORATORIO



Nota. Sistema Integrado de Gestión de Ingeotecon

Figura 3

Mapa de procesos de Ingeotecon E.I.R.L



Nota. Sistema Integrado de Gestión de Ingeotecon

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes de la Investigación

2.1.1. Antecedentes internacionales

La validación de métodos de ensayos constituye los principios para la realización de servicios científicos técnicos y una garantía de la calidad de los resultados que se proporcionarán. El objetivo de un análisis químico es generar resultados confiables los cuales serán utilizados para la toma de decisiones, generalmente en el monitoreo y control de calidad de diferentes industrias. Uno de los aspectos más importantes para conseguir este objetivo es la validación de los métodos de ensayo que se pretenden utilizar. En el presente trabajo se realiza la validación de la determinación de sales de iones sulfatos por el método turbidimétrico o instrumental, para lo cual; se evaluaron los parámetros recomendados de acuerdo a su metodología como: Linealidad, precisión, límites de detección y de cuantificación.

Durante el estudio, se utiliza un estándar de referencia interno; se realizan ensayos de recuperación de muestras y se compararon los resultados obtenidos en muestras residuales industriales con los reportados por un laboratorio de referencia; utilizando las de pruebas de hipótesis, prueba de Fisher y test de Student, demostrándose que no existen diferencias significativas para un 95 % de confiabilidad entre ellos. (Rodríguez. 2010, p.39)

Se concluye que el método para la determinación de iones sulfatos en agua potable mostró ser apropiada para las concentraciones establecidas por la normativa vigente, si esta cambia el método estará sujeto a una revalidación. Además, se comprobó que a bajas concentraciones las desviaciones aumentan considerablemente, cuando se realiza la evaluación estadística de la validación del método descrito. (Aponte. 2010, p. 63)

Para calibrar el espectrómetro se realizaron pruebas de: exactitud, precisión, estabilidad, linealidad, repetibilidad espectral y fotométrica, luz difusa, ruido, resolución y la evaluación de la incertidumbre.

Para determinar la precisión fotométrica se utilizó cuatro diferentes tipos de filtros: siendo el filtro blanco al 50 % de transmitancia, filtro amarillo al 50 % de transmitancia, filtro blanco al 10 % de transmitancia y filtro amarillo al 10 % de transmitancia, una vez realizadas las lecturas de los mismos se comparó el valor experimental con los valores de referencia y se comprobó que los valores no presentaron diferencias significativas y en todos los casos el valor del sesgo fue menor de ± 0.005 según especificación del equipo.

Al evaluar la linealidad, se prepararon seis soluciones de dicromato de potasio en un rango de 20 ppm a 100 ppm, se les realizó la lectura a cada solución, de los cuales se obtuvo un coeficiente de regresión de 0,999; lo cual nos muestra la excelente relación lineal entre la absorbancia y la concentración. (Martínez, Pérez. 2009, p.7)

2.1.2. Antecedentes nacionales

Raquí (2021) menciona en las conclusiones de su trabajo de “Validación de un método turbidimétrico modificado frente al método normalizado en muestras de agua a diferentes concentraciones de sulfato” que para diferentes concentraciones realizadas por el método turbidimétrico obtenido en el laboratorio Certilab y el método modificado, se observa que no existen diferencias significativas:

- Para la solución patrón de concentración (1 mg/L, 5 mg/L y 10 mg/L) comparado con el método modificado se tiene: 0,962; 0,935; 0,948; 4,995; 4,981; 5,009 y 9,975; 10,002; 9,989 respectivamente
- Para la solución patrón de concentración (1 mg/L, 5 mg/L y 10 mg/L) se tienen resultados comparados con el método normalizado se tiene: 1,02; 1,02; 0,98; 5,04; 5,04; 4,96 y 10,01; 10,01; 9,96 respectivamente.

Además, para la evaluación de la linealidad del método, se aplicó un análisis de regresión lineal, para obtener la recta que mejor se ajuste $Y = 0,074$. El coeficiente de correlación obtenido es $r^2 = 0,999$; lo que demuestra una alta correspondencia entre a la concentración y la señal analítica del método para las determinaciones realizadas, con un 95 % de confiabilidad.

El estudio del método presentó adecuadas características de desempeño al ser preciso y veraz, con un adecuado intervalo de concentración presentando un coeficiente de variación (CV) menor a 10 %.

2.2. Soluciones de Sulfatos

El concreto expuesto a soluciones de sulfato puede ser afectado y deteriorado hasta un grado que depende básicamente de tres aspectos; como la composición del concreto, la calidad del concreto en el lugar, así como el tipo y la concentración de iones sulfato.

Cuando hablamos del ataque de sulfato al concreto es necesario conocer las características del concreto resistente a los sulfatos, de modo que podamos dar los pasos apropiados para minimizar el deterioro del concreto expuesto a estos compuestos químicos.

El ataque se produce cuando las concentraciones relativamente altas de sulfatos entran en contacto con los compuestos hidratados de la pasta de cemento, este contacto provoca una reacción química que genera expansión en la pasta y crea una presión capaz de romper la estructura y finalmente desintegrar el concreto. (Londoño, 2018).

2.3. Efecto de los sulfatos

El concreto que va a estar sometido a soluciones o suelos que contengan sulfatos debe cumplir con los requisitos de la tabla 1, el concreto debe estar hecho con un cemento que proporcione resistencia a los sulfatos y que tenga una relación agua-material cementante máxima y un $f'c$ mínimo según la tabla 1

Tabla 1
Concreto expuesto a soluciones de sulfatos

Exposición a sulfatos	Sulfato soluble en agua (SO_4^{2-}) presente en el suelo, porcentaje en peso	Sulfato (SO_4^{2-}) en el agua, ppm	Tipo de cemento	Relación máxima agua-material cementante (en peso) para concretos de peso normal *	f'c mínimo (Mpa) para concretos de peso normal y ligero*
Insignificante	$0,0 \leq (SO_4^{2-}) < 0,1$	$0,0 \leq (SO_4^{2-}) < 150$	.-.	.-.	.-.
Moderada **	$0,1 \leq (SO_4^{2-}) < 0,2$	$150 \leq (SO_4^{2-}) < 1500$	II, IP(MS), IS(MS), P(MS), I(PM)(MS), I(SM)(MS)	0,5	28
Severa	$0,2 \leq (SO_4^{2-}) < 2,0$	$1500 \leq (SO_4^{2-}) < 10000$	V	0,45	31
Muy severa	$2,0 < (SO_4^{2-})$	$10000 < (SO_4^{2-})$	Tipo V más puzolana***	0,45	31

Nota. * Puede requerirse una relación agua cemento menor o una resistencia más alta para lograr baja permeabilidad. ** Se considera el caso de agua de mar como exposición moderada.

*** Puzolana que se ha comprobado por medio de ensayos, o por experiencia, que mejorala resistencia a sulfatos cuando se usa en concretos que contienen cemento tipo V, fuente. Ministerio de vivienda construcción y saneamiento (2021)

2.4. Presencia de sulfatos en suelos y agua

Los sulfatos, sales en agua a excepción de los de Pb, Ba, Sr, se hallan profusamente distribuidos en todas las aguas. El ion procede principalmente de los procesos de disolución del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sin olvidar las cantidades procedentes de la oxidación bacteriana de sulfuros. La concentración de sulfatos en aguas oscila entre 20 y 50 mg/L, en los ríos de Norte América y del Norte de Europa y en zonas mediterráneas, presenta niveles sustancialmente superiores a > 400 mg/L.

Cabe ahora mencionar, por su importancia al efecto desfavorable que producen altos contenidos de sulfatos (tanto cálcicos como magnésicos) en obras destinadas para el sector público, generando la sal de CANDLOT-MICHAELIS conocido generalmente como “cáncer del cemento” que daña irremisiblemente el hormigón.

Como efecto positivo, ha de destacarse que aguas con alto contenido en sulfato insolubiliza los metales pesados allí presentes y minimiza su toxicidad.

Por último, se hace referencia que los sulfatos en el agua de bebida provocan sabores amargos, estando el umbral de gusto en función del catión del concreto que sea mayoritario en el agua, por ejemplo, unos 350 mg/L para sulfatos sódico y 500 mg/L para sulfato de magnesio. (UJA 2010, p. 11)

2.5. Análisis de sulfatos en suelos y agua

El sulfato (SO_4^{2-}) está ampliamente distribuido en la naturaleza y puede presentarse en aguas naturales en concentraciones que van desde unos pocos a varios miles de miligramos por litro. Los residuos del drenaje de minas pueden aportar grandes cantidades de (SO_4^{2-}) debido a la oxidación de la piritita, debido a que los sulfatos de sodio y magnesio ejercen una acción catalítica.

Selección del método

El método cromatográfico de iones es adecuado para concentraciones superiores a 0,1 mg/L y los métodos gravimétricos lo son para concentraciones (SO_4^{2-}) superiores a 10 mg/L.

El método turbidimétrico es aplicable a un rango de 1 a 40 de (SO_4^{2-}) mg/L y el método automatizado de azul de metiltimol es el método de analizar una gran cantidad de

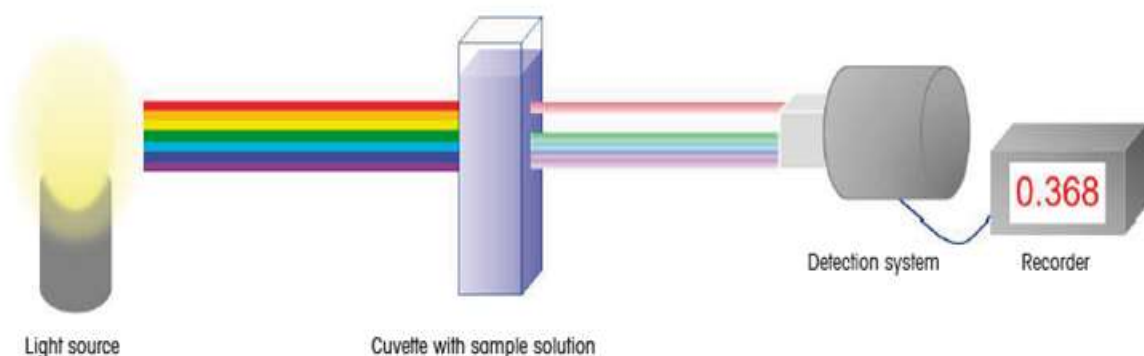
muestras de sulfato, analizándose unas 30 muestras por hora (American Public Health Association, 2017, p. 4-197)

2.6. Espectroscopia UV / VIS

Un espectrofotómetro UV/VIS mide la intensidad de la luz que pasa a través de una solución de muestra en una celda y la compara con la intensidad de la luz antes de que pase a través de la muestra. Teniendo como componentes principales: una fuente de luz, una celda porta muestras, un dispositivo de dispersión para separar las diferentes longitudes de onda de la luz (por ejemplo, un monocromador) y un detector adecuado como se muestra en la figura 4.

Figura 4

Componentes principales de un espectrofotómetro



Nota. Mettler-Toledo AG, Analytical (2015)

El principio de funcionamiento de un espectrofotómetro de basa en los siguientes pasos:

2.1.3. Blanco

- El disolvente (por ejemplo, agua o alcohol) se añade a un recipiente transparente y no absorbente
- Un rayo de luz emitido por la fuente de la luz atraviesa la cubeta con el disolvente.
- La intensidad de la luz transmitida a diferentes longitudes de onda se mide luego mediante un detector colocado después de la cubeta con el disolvente y se registra.

2.1.4. Determinación de la muestra

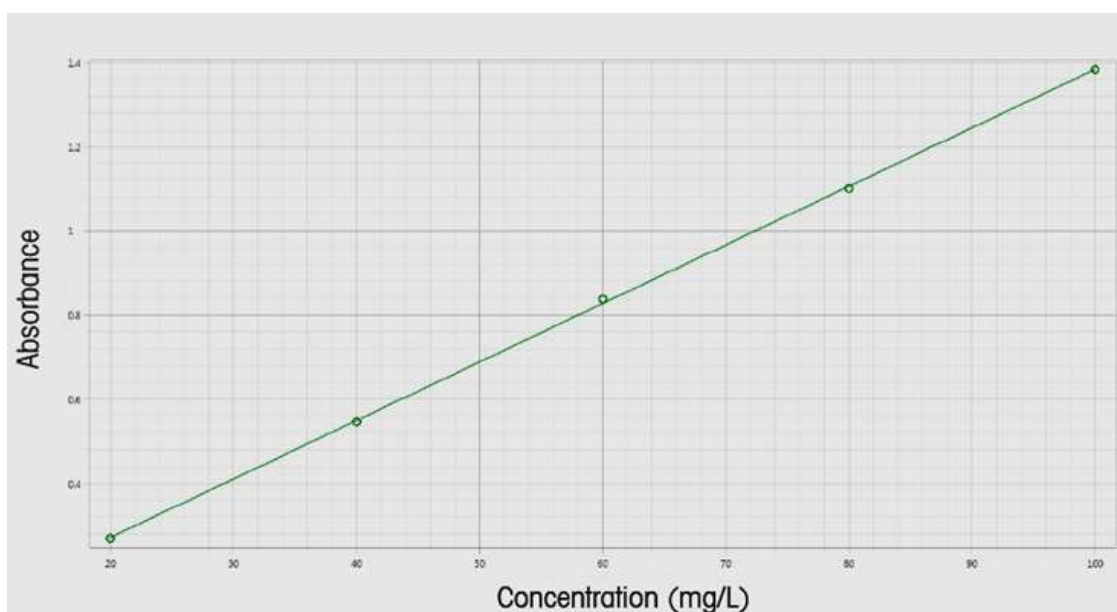
- Se disuelve la muestra en el solvente y se agrega a la cubeta.
- Un haz de luz emitido por la fuente de luz atraviesa la cubeta con la muestra
- Al pasar a través de la cubeta, la luz atraviesa la cubeta con la muestra.
- A continuación, el detector mide la luz transmitida.
- El cambio de la intensidad de la luz en diferentes longitudes de onda se calcula dividiendo la intensidad transmitida de la solución de muestra por los valores correspondientes del blanco.

2.1.5. Línea de calibración

Para determinar la concentración desconocida de una solución de muestra mediante espectroscopia UV/VIS, primero se debe crear una línea de calibración. Esto se hace midiendo la absorción de luz de varias soluciones estándar de diferentes concentraciones conocidas a una longitud de onda predefinida en el rango de 380 nm a 420 nm. En el siguiente ejemplo se miden 5 soluciones estándar de concentraciones crecientes a una longitud de onda predefinida: 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L y 100 mg/L. (Mettler-Toledo AG, Analytical, 2015).

Figura 5

Línea de calibración trazando los valores de absorbancia en función de la concentración



Nota. Se determinan los valores de absorbancia de las soluciones estándar, fuente. Mettler-Toledo AG, Analytical, 2015

2.7. Validación y verificación de métodos de ensayo

2.1.6. Validación

La validación de un método consiste básicamente en la definición de un requisito analítico y la confirmación, mediante un examen y provisión de evidencias objetivas, y de esta manera se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto y demostrar capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas.

Las actividades de validación de métodos y el desarrollo de métodos están estrechamente vinculados. Muchas de las características de desempeño que se evalúan durante la validación, también lo son en mayor o menor medida, durante el desarrollo del método. Sin embargo, es importante recordar que debe llevar a cabo una validación formal de la versión final del método (el procedimiento documentado).

Además, se menciona que se debe validar un método de prueba cuando sea necesario demostrar que sus características de desempeño son adecuadas para el uso previsto. Por ejemplo, se indica en el apartado de la Norma ISO/IEC 17025 que el laboratorio debe validar:

- Métodos no normalizados;
- Métodos diseñados/desarrollados por el laboratorio;
- Métodos normalizados usados fuera de su ámbito de aplicación;
- Ampliaciones o modificaciones de métodos normalizados.

(A focus for analytical Chemistry in Europe, 2014, P. 10).

2.1.7. Verificación

La ISO 9000 define la verificación como “la confirmación, a través de la aportación de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos especificados”.

El propio Vocabulario Internacional de Términos Fundamentales y Generales de Metrología (VIM) establece que la verificación es “la aportación de evidencia objetiva de que un elemento dado satisface los requisitos especificados” y que la validación es una “verificación, donde los requisitos especificados son adecuados para un uso previsto” (A focus for analytical chemistry in Europe, 2014, P. 12).

2.1.8. Importancia de la validación

Diariamente se llevan a cabo millones de pruebas, mediciones y exámenes en miles de laboratorios de todo el mundo. Por ejemplo, para apoyar la asistencia sanitaria; controlar la calidad de agua potable, calidad en los alimentos; analizar la composición elemental de una aleación para confirmar su idoneidad para su uso en la construcción aeronáutica y en el análisis forense de los fluidos corporales en las investigaciones criminales. Prácticamente todos los aspectos de la sociedad dependen, de una manera u otra, del trabajo analítico. (A focus for analytical chemistry in Europe, 2014, P. 10)

2.1.9. Plan de validación de un método de ensayo

Para poder realizar una validación se debe desarrollar un plan en el cual se tienen diferentes etapas como puede ser:

- a. Definir el objetivo y alcance del plan.
- b. Seleccionar las normas y documentos de referencia que se adecuen al objetivo.
- c. Planificación del proceso.
 - Definición de las matrices de ensayo, instrumentos a calibrar.
 - Asignación de responsabilidades.
 - Características generales del plan, tales como prioridades del uso previsto, teniendo en cuenta además requisitos legales, normativos y propios.
 - Planteamiento de modificaciones a las normas, fundamentos que sustenten dichas modificaciones.
- d. Definir parámetros de validación y criterios de aceptación
 - Documentación del procedimiento operacional de método.
 - Comprobar si las características de funcionamiento de los equipos disponibles en el laboratorio son compatibles con las requeridas por el método de estudio.
 - Caracterizar materiales, por ejemplo, estándares y reactivos.
 - Realizar experimentos de validación “preliminares”.
- e. Ajustar los parámetros de validación del método y criterios de aceptación, si es necesario.
- f. Ejecutar los experimentos de validación “finales”.

- g. Preparar la propuesta final del procedimiento operacional para la ejecución del método rutinariamente.
- h. Definir criterio de revalidación.
- i. Definir tipo y frecuencia de verificación de control de calidad del método.
- j. Conservación de registros.

2.1.10. Parámetros para la validación

Se tiene algunos parámetros de validación para casos que no requieran equipos de medición y para casos donde sí se requieran usar equipos de medición (instrumentales).

Tabla 2

Parámetros de validación para métodos no instrumentales e instrumentales

ítem	Parámetros	Determinación de contenidos	Análisis físico – químicos - instrumentales
1	Exactitud (Veracidad +Precisión)	Evaluar	Evaluar
2	Linealidad * /Rango Lineal	No aplica	Evaluar
3	Sensibilidad	No aplica	Evaluar
4	Rango de trabajo	Evaluar	Evaluar
5	Selectividad y/o especificidad	Evaluar	Evaluar
6	Límite de detección	Si/No	Evaluar
7	Límite de cuantificación	Si/No	Evaluar
8	Incertidumbre	Evaluar	Evaluar
9	Robustez	Evaluar	Evaluar

Nota. (*) Aplicable a técnicas que usan una curva de regresión, fuente. Grupo Líder World (2021).

2.1.11. Precisión

La precisión (precisión de la medida) es una medida de que tan cerca están entre sí. Generalmente se expresa mediante parámetros estadísticos que distribuyen los resultados, típicamente la desviación estándar (o desviación estándar relativa), obtenidos realizando las mediciones repetidas en un material adecuado en condiciones específicas. La decisión sobre las “condiciones específicas” es un aspecto importante a la hora de

evaluar la precisión de la medida – las condiciones determinan el tipo de estimación obtenida.

La “repetibilidad” y reproducibilidad de medición” representan las dos medidas de precisión que se pueden obtener. La documentación de los métodos estandarizados incluirá normalmente tanto la repetibilidad y reproducibilidad de datos, donde sean aplicables.

La repetibilidad, es decir, dar la más pequeña variación en los resultados, es una medida de la variabilidad en los resultados cuando un solo analista usa el mismo equipo durante un corto periodo de tiempo como se muestra en la figura 6.

La reproducibilidad, que significa dar la mayor variación en los resultados, es una medida de la variabilidad en los resultados entre laboratorios, como se observa en la figura 7 (A focus for analytical chemistry in Europe, 2014, P. 35)

También se define como el grado de concordancia entre los resultados independientes de una prueba, obtenidos bajo condiciones estipuladas.

La precisión depende únicamente de la distribución de los errores aleatorios y no está relacionada con el valor real.

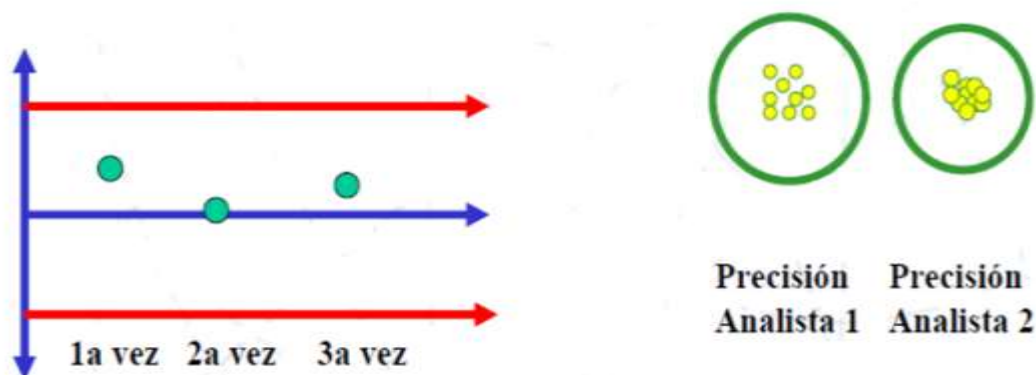
La precisión se determina mediante el procesamiento estadístico de un conjunto de dato determinado, y se da en:

Condiciones de repetibilidad

Realización de varias veces el mismo ensayo en las mismas condiciones, sobre la misma muestra, durante intervalos cortos de tiempo.

Figura 6

Ejemplo de resultado de repetibilidad en una medición



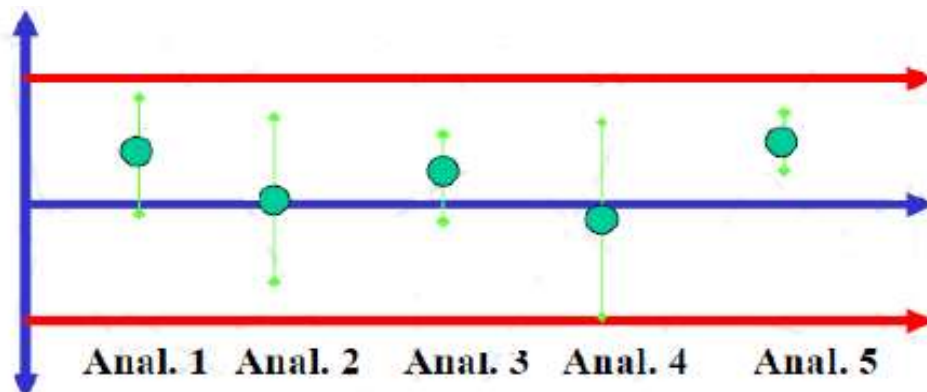
Nota: Grupo Líder World (2021)

Condiciones de reproducibilidad

Se puede evaluar, por ejemplo, con la misma muestra, el mismo operador, etc., pero en diferentes intervalos de tiempo (pruebas interlaboratorios).

Figura 7

Ejemplo de reproducibilidad para cinco analistas



Nota: Grupo Líder World (2021)

2.1.12. Exactitud

La validación del método intenta estudiar la precisión mediante la evaluación de efectos sistemáticos y aleatorios en los individuos. Por lo tanto, la exactitud suele estudiarse en términos de dos componentes: “veracidad” y “precisión”. Además, una expresión cada vez más común de exactitud es “incertidumbre de medición”, que es un valor único.

Es el grado de concordancia existente entre el resultado del ensayo y un valor aceptado de referencia.

Los principales indicadores de la calidad de resultados y por ende de la validación de un método son la veracidad y la precisión.

$$\textit{Exactitud} = \textit{veracidad} + \textit{precisión} \quad (1)$$

2.1.13. Límite de detección

Esta es la concentración mínima del analito en la muestra, que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse como un valor exacto.

Las muestras utilizadas deben ser preferentemente muestras en blanco (que no tengan cantidades detectables de analito) o muestras de pruebas cuyas concentraciones de analito estén cercanas o por debajo del límite de cuantificación.

Las muestras blanco funcionan bien en métodos en los que se obtiene una señal mensurable para un blanco, como son la espectrofotometría y la espectroscopia atómica. Sin embargo, para técnicas como la cromatografía en las que se detecta un pico por encima del ruido, son necesarios niveles de concentración cercanas o superiores al límite de cuantificación (Urachem, 2014).

Su determinación cuenta los valores analíticos proporcionados por dos tipos de soluciones; los patrones y el blanco reactivo

Basado en la concentración

En general, el límite de detección se suele expresar también como:

$$LDM = t * sb \quad (2)$$

Donde:

t: valor constante estadística t' de Student para un nivel de confianza del 99 % y una desviación estándar estimada con n-1 grados de libertad; siendo n=7, el valor de t será 3,14.

sb= desviación estándar del blanco reactivo fortificado

2.1.14. Límite de cuantificación

Este es el nivel mínimo de analito que puede ser medido con la exactitud y precisión, en condiciones aceptables de prueba de rendimiento.

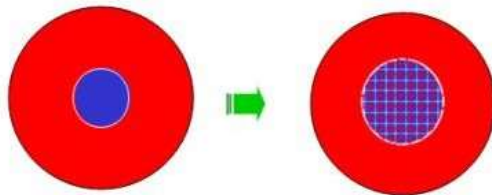
El “desempeño aceptable” se considera de varias maneras según las pautas incluida la presión y la veracidad, o la medición de la incertidumbre. En la práctica, sin embargo, el límite de cuantificación, se calcula según la mayoría de las convenciones como la concentración del analito en la desviación estándar obtenida a niveles bajos multiplicada por un factor.

Figura 8

Ejemplo de límite de cuantificación

LIMITE DE CUANTIFICACION

Mínimo nivel de analito que puede ser medido con la exactitud y precisión, bajo las condiciones de ensayo



Nota: Grupo Líder World (2021)

Basado en la concentración: en general, el límite de cuantificación se suele expresar también como:

$$LCM = 10 * S \quad (3)$$

Donde:

LCM=Límite de detección del método

S = Desviación estandar

2.1.15. Selectividad

La selectividad analítica se refiere a “la medida en la que el grado puede usarse para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias en otros componentes que tengan un comportamiento similar”

Esta es la medición en la que un método determina que un analito particular dentro de una mezcla compleja, puede estar interferido por otros componentes de la mezcla.

Efecto de las interferencias

Podemos decir que los métodos analíticos constan de una etapa de medición, procedido o no por una etapa de aislamiento. Durante la etapa de medición, la concentración de un analito generalmente no se mide directamente. En su lugar se cuantifica una propiedad específica (por ejemplo, intensidad de luz). Por lo tanto, es crucial establecer que la propiedad de medición se debe únicamente al analito y no a nada química o físicamente similar, o que resulte de un sesgo en el resultado de la medición. Puede ser necesario que la etapa de medición sea precedida por una etapa de aislamiento para mejorar la selectividad de un sistema de medición (Urachem, 2014, p.19)

Las interferencias pueden causar un incremento o pérdida de la señal del mensurando.

Pruebas:

- El análisis de materiales de referencia
- Adición de matriz

2.1.16. Linealidad y rango

El intervalo de trabajo del método a validar, debe indicarse como parte del procedimiento documentado. Durante la validación, es necesario confirmar que el método se puede utilizar en este intervalo. Para evaluar el intervalo de trabajo, el laboratorio debe determinar tanto la linealidad del método como el procedimiento de calibración propuesto e indicado en el método (Urachem, 2014, p. 14).

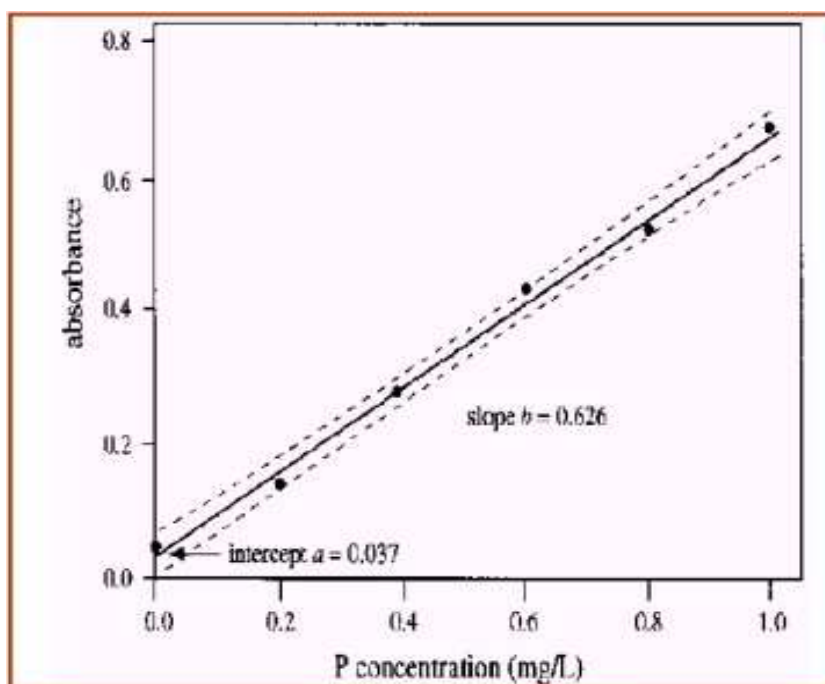
Muchos métodos se basan en el procesamiento de la muestra recibida en el laboratorio sea procesada (digerida, extraída, diluida) antes de que pueda presentarse al instrumento

de medición y se registre una señal. En estos casos, hay dos intervalos de trabajo, el intervalo de trabajo del método, donde se relaciona con la concentración de la muestra que se expresa como mg/kg en una muestra sólida y mg/l en una solución después de extraer la muestra. En la figura 9 se da un ejemplo de curva de calibración para el método instrumental.

Define la habilidad del método para obtener resultados de la prueba proporcionales a la concentración del analito.

Figura 9

Curva de calibración obtenida a partir de 6 mediciones de concentración vs absorbancia



Nota. se infiere que el intervalo lineal es el intervalo de concentraciones del analito sobre las cuales el método da resultados de pruebas proporcionales a la concentración del analito.

Fuente. (Grupo Líder World, 2021)

En la figura 9 se demuestra:

- La relación entre X e Y existe (ANOVA) $P < 0.05$
- La distribución normal de los residuos
- Gráfico de residuos, para demostrar la influencia de los residuos sobre la variable de influencia
- Determinar el coeficiente de regresión "r" El cual se determina con la

ecuación 4.4 (r).

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (4)$$

El r para considerarlo adecuado debe ser mayor a 0,998

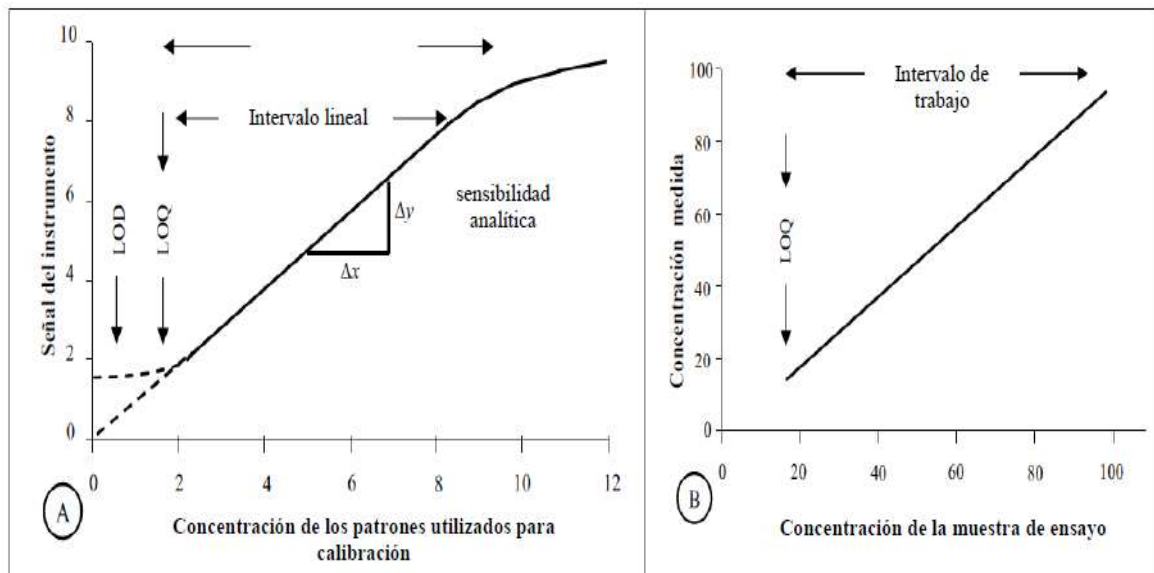
2.1.17. Rango

El rango de un método analítico es el intervalo entre la más alta y la más baja concentración (cantidades) del analito, para la cual se ha demostrado que el método analítico tiene un nivel apropiado de precisión, veracidad y linealidad.

Rango lineal (intervalo de trabajo del instrumento).

Figura 10

Ejemplo de curva de calibración



Nota. A) Ejemplo típico de una curva de respuesta obtenida con un método instrumental.

Se identifican las características del desempeño “intervalo de trabajo”, “intervalo lineal”, “sensibilidad analítica”, “LDM” y “LCM”. B) Ejemplo típico de una curva obtenida con un

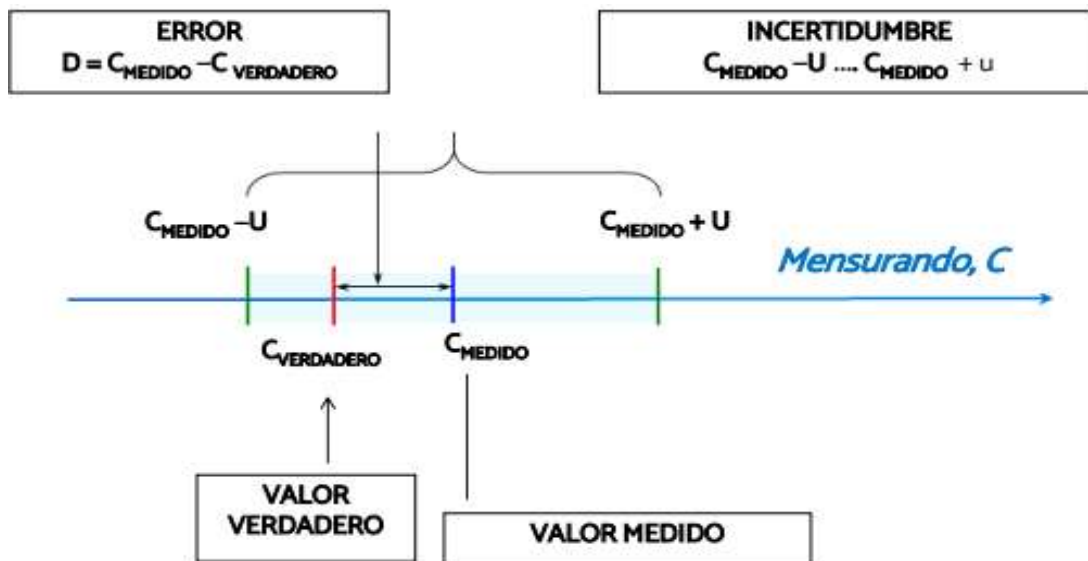
procedimiento de medición en el que se presenta la concentración medida en función de la concentración de la muestra de ensayo. (Lider world, 2021).

2.1.18. Incertidumbre

La calidad del resultado de medición, su precisión, se caracteriza por la incertidumbre de la medición (o simplemente incertidumbre), que define el intervalo alrededor del valor medido " C_{MEDIDO} ", donde se encuentra con cierta probabilidad el valor verdadero " $C_{\text{VERDADERO}}$ ". La incertidumbre de la medición U en sí es la mitad de la anchura de ese intervalo y siempre es no negativo.

Figura 11

Interrelación entre los conceptos de valor verdadero, valor medido, error e incertidumbre



Nota. Lider world, 2021

Proceso de estimación de incertidumbre

El proceso para estimar la incertidumbre de la medición debe incluir las siguientes etapas:

- Especificación del mensurando
- Establecer un modelo matemático, es decir, expresar matemáticamente la relación del mensurando (magnitud y parámetro que se de miden y se les representa por "Y" y las variables de las cuales depende (X_i))
- Identificar las cantidades que pueden afectar la medición o depender el resultado de la medición, llamadas cantidades de influencia.
- Identificación de las fuentes de incertidumbre (diagrama causa – efecto)
- Cuantificar los componentes de la incertidumbre:
- Una vez identificadas las fuentes de incertidumbre, el siguiente paso es cuantificar la

- incertidumbre asociada con esas fuentes.
- g. Calcular la incertidumbre combinada $\mu_c(y)$.
 - h. Elegir un nivel de confianza y cuantificar el número de grados de libertad asociado a la estimación realizada y determinar el factor de cobertura; datos que permiten definir el intervalo que involucra la estimación de la incertidumbre de la medición.
 - i. Estimación de la incertidumbre expandida.
 - j. Informar el resultado de la medida incluyendo el valor de incertidumbre asociada.

Etapas 1.- especificación del mensurando:

En el contexto de la estimación de la incertidumbre, la “especificación del mensurando” requiere una declaración clara de lo que se va medir, así como una expresión que relacione el valor del mensurando con los parámetros en cual depende. Estos parámetros pueden ser otros mensurandos, cantidades que no se miden directamente, o constantes. Toda esta información debe incluirse en un procedimiento operativo de trabajo.

Esta es la magnitud de la medida que se desea determinar. El mensurando no puede definirse por uno u otro valor, sino mediante la descripción de aquella magnitud a medir (Urachem/CITAC, 2012, p. 9)

Ejemplo: determinación de la concentración de plata en muestras de geoquímicos.

Etapas 2.- establecer el modelo matemático de la medición:

El modelo matemático es una expresión matemática, que determina el mensurando Y, este se determina a partir de otras N magnitudes $X_1, X_2, \dots, X_N$, por medio de una función f:

$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) = f(X_i)$ La estimación X_i se indica como X_i Siendo:

Y = Magnitud de salida

$X_1, X_2, \dots, X_N$ Magnitudes de entrada que permiten obtener el valor del mensurando f = función modelo.

Ejemplo: el modelo matemático sería la expresión matemática que relaciona las magnitudes de entrada (con Ag curva, volumen, peso) con la estimación del mensurando (concentración de Ag).

$$\text{Con Ag} = \frac{\text{con Ag}(\text{curva}) * V}{W}$$

- Magnitudes de entrada: con Ag (curva), volumen (V), peso (W), que permiten obtener el valor del mensurando.

$$Y = f(X_1, X_2, X_3) = f(\text{con Ag}(\text{curva}), V, W)$$

- Con Ag: Magnitud de salida del mensurando.

Etapas 3 – identificar fuentes de incertidumbre:

Se debe presentar una lista exhaustiva de fuentes relevantes de incertidumbre. En este paso, no hay necesidad de preocuparse por la cuantificación de componentes individuales; el objetivo es tener perfectamente claro sobre qué debería considerarse.

Hay muchas fuentes posibles de incertidumbre en una medición, por ejemplo:

- Muestreo
- Condiciones de almacenamiento
- Efectos instrumentales
- Pureza de reactivos
- Estequiometría asumida
- Corrección del blanco
- Condiciones de medida
- Efecto matriz de la muestra
- Efectos del operador

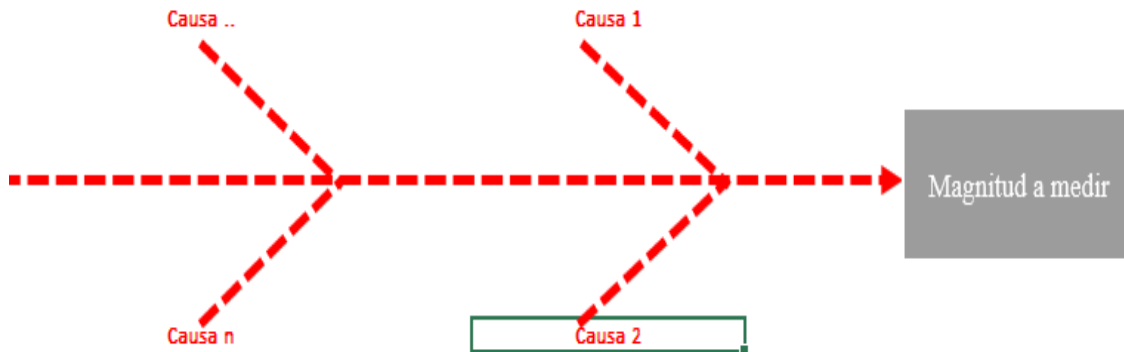
Nota. La incertidumbre se compone de contribuciones de diversas fuentes. Algunas se describen por las cantidades de entrada (magnitudes de influencia).

Fuentes de incertidumbre basadas en el modelo matemático asociado a la medición, se escribe la ecuación completa para el resultado. Los parámetros de la ecuación constituyen las ramas principales del diagrama de causa – efecto (diagrama de Ishikawa o “espina de pescado”).

Etapla 4 – cuantificar los componentes de la incertidumbre:

Figura 12

Diagrama ISHIKAWA para identificar componentes de la incertidumbre



Se eligen procedimientos alternativos para la estimación de la incertidumbre, dentro de estos procedimientos, mencionaremos algunos:

- Procedimiento general ISO (también conocida como aproximación “bottom-up”
- Procedimiento de estimación según la especificación técnica ISO 21748 (Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation).
- Procedimiento de estimación empleando la información obtenida de un proceso de validación.
- Procedimiento global de estimación de la incertidumbre de medición.

Etapla 5- cuantificación de la incertidumbre

Una vez identificadas las fuentes de incertidumbre, el siguiente es cuantificar la incertidumbre asociada a estas fuentes. Estos se hacen mediante:

- La evaluación de la incertidumbre asociada con cada fuente individual y posteriormente combinarlas.
- Determinando directamente la contribución combinada a los resultados de incertidumbre de todas o parte de estas fuentes, usando datos del desempeño del método.

En la práctica, es necesaria, y hasta conveniente, una combinación de estos dos principios.

Incertidumbre estándar, es la incertidumbre del resultado de una medición, expresada en forma de desviación estándar.

La desviación estándar asociada al resultado de la medición denominada **incertidumbre estándar combinada** y representada por $u_c(y)$, se determina a partir de la desviación estándar asociada a cada magnitud de entrada X_i , denominada incertidumbre estándar y representada por $u(X_i)$.

$$u_c(y) = f[u(x_1), u(x_2), \dots, u(x_N)] \quad (5)$$

Siendo:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \rightarrow y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

Incertidumbre estándar combinada: $u_c(y)$

Incertidumbre estándar: $u(x_1), u(x_2), \dots, u(x_N)$

Cada estimación de magnitud de entrada X_i , así como su incertidumbre estándar $u(x_i)$ se obtienen a partir de una distribución de valores posibles de la magnitud de entrada X_i .

Evaluación de la incertidumbre tipo A y tipo B

- Método de evaluación tipo A. está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones.
- Método de evaluación tipo B: Son otras maneras de determinar la incertidumbre basándose en información externa al laboratorio u obtenida a partir de la experiencia.

Evaluación tipo A – bajo condiciones de repetibilidad

La evaluación tipo A de la incertidumbre se utiliza cuando se realizan observaciones independientes entre sí de una de las magnitudes de entrada X_i bajo las mismas condiciones de medida la dispersión de los resultados. (Grupo líder world, 2021, p. 39).

$$s^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(a_i - \bar{a})^2}{n - 1} \quad (6)$$

$$\frac{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n}{n} \quad (7)$$

Se usa para hallar la incertidumbre estándar (desviación estándar de la media) bajo condiciones de precisión.

$$u(x_i) = s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

Evaluación tipo A – bajo condiciones de reproducibilidad

Es una contribución que, si se ha calculado correctamente con un conjunto de repeticiones representativas (tiempo, varios operadores, equipos, varias condiciones).

Esta contribución se estimará como la desviación típica experimental de reproducibilidad de la serie de valores de los cuales se calcula, si la media de la desviación es cero.

$$u_R = s_R \quad (9)$$

$$T_1 = \sum n_l \bar{Y}_l \quad (10)$$

$$T_2 = \sum n_l \bar{Y}_l^2 \quad (11)$$

$$T_3 = \sum n_l \quad (12)$$

$$T_4 = \sum n_l^2 \quad (13)$$

$$T_5 = \sum (n_l - 1) \bar{S}_l^2 \quad (14)$$

$$S_r^2 = \frac{T_5}{T_3 - p} \quad (15)$$

$$S_l^2 = \left[\frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3(p-1)} - S_r^2 \right] \left[\frac{T_3(p-1)}{T_3^2 - T_4} \right] \quad (16)$$

$$S = \sqrt{S_r^2 + S_l^2} \quad (17)$$

Método de evaluación tipo B de la incertidumbre estándar

Se estiman incertidumbres estándar usando información relevante disponible. Algunas fuentes de información pueden comprender:

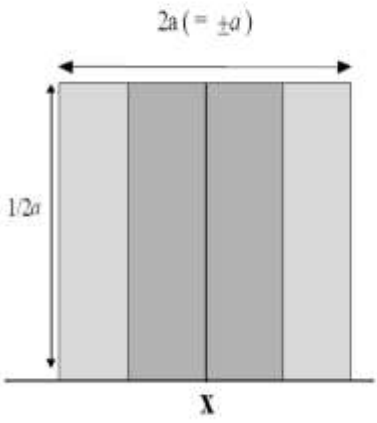
- Certificados de calibración
- Catálogos de proveedores. Por ejemplo, tolerancia de los objetos volumétricos de vidrio obtenido mediante catálogo del fabricante.

Por conveniencia, los valores $u^2(x_i)$ y $u(x_i)$ así evaluados, se denominan respectivamente varianza tipo B e incertidumbre típica Tipo Distribución rectangular.

En las siguientes figuras (13,14 y 15) se muestra como calcular la incertidumbre estándar a partir de los parámetros de las dos funciones de distribución más importantes, y se da una indicación de las circunstancias en que debe usarse cada una de ellas.

Figura 13

Incertidumbre tipo B con distribución rectangular

Distribución rectangular		
Forma	Usar cuando:	Incertidumbre
	• Un certificado o alguna otra especificación da unos límites sin especificar el nivel de confianza (por ejemplo, 25 mL $\pm$ 0,05 mL) • Se ha hecho una estimación en forma de un rango máximo ($\pm a$) sin conocimiento de la forma de la distribución.	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$

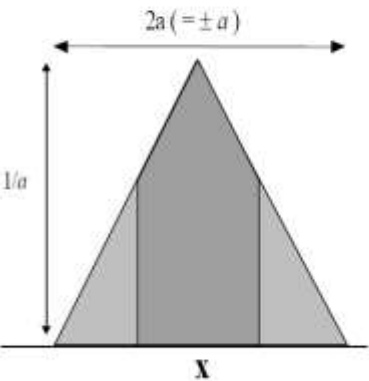
Nota. Urachem, 2014

Distribución triangular

En la figura 14 se puede observar la incertidumbre tipo B con distribución triangular.

Figura 14

Incertidumbre tipo B con distribución triangular

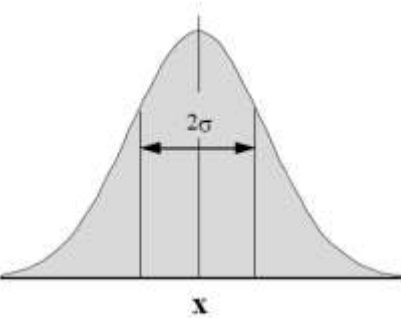
Distribución triangular		
Forma	Usar cuando:	Incertidumbre
	- La información disponible referida a x está más delimitada que en una distribución rectangular. Los valores cercanos a x son más probables que los próximos a los límites. - Se ha hecho una estimación en forma de un rango máximo ($\pm a$) descrito por una distribución simétrica.	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$

Nota. Urachem, 2014

Distribución de probabilidad normal

Figura 15

Incertidumbre tipo B con distribución con probabilidad normal

Distribución normal		
Forma	Usar cuando:	Incertidumbre
	- Se ha hecho una estimación a partir de observaciones repetidas de un proceso de variación aleatoria. - Se ha dado una incertidumbre en forma de una desviación estándar s, una desviación estándar relativa $s/\bar{x}$, o un porcentaje de coeficiente de variación %CV sin especificar la distribución. - Se ha dado una incertidumbre en forma de intervalo de confianza de un 95 % (u otro) $x \pm c$ sin especificar la distribución.	$u(x) = s$ $u(x) = s$ $u(x) = x \cdot (s / \bar{x})$ $u(x) = \frac{\%CV}{100} \cdot x$ $u(x) = c / 2$ (para c al 95 %) $u(x) = c / 3$ (para c al 99,7 %)

Nota. Urachem, 2014

Etapla 6 -Evaluación de la incertidumbre estándar combinada

Antes de combinarlas, todas las contribuciones de las incertidumbres deben expresarse como incertidumbre estándar, es decir, como desviaciones estándar, puede implicar una conversión de algunas de las otras medidas de dispersión.

Incertidumbre estándar combinada (magnitudes no correlacionadas) cuando las magnitudes de entrada no están correlacionadas, la incertidumbre estándar combinada u_c (y) se pueden expresar como una combinación de las incertidumbres estándares individuales $u(x_i)$ de cada variable $x_1, x_2, \dots x_n$. (Grupo líder world, 2021, p. 40)

También denominada – ley de la propagación de la incertidumbre

$$u_c^2(y(x_1, x_2, \dots x_n)) = \sum_{i=1}^n c_i^2 u(x_i)^2 \quad (18)$$

Donde:

$y(x_1, x_2, \dots x_n)$ Es una función de las variables $x_1, x_2, \dots x_n$

c_i Es el coeficiente de sensibilidad, el cual se expresa como:

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial y}{\partial x_i}; \text{ coeficiente de sensibilidad, el cual se calcula mediante la derivada parcial.}$$

Siendo f la función de la ecuación, expresada como y .

Reemplazando tenemos:

$$u_c^2 = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial y}{\partial x_i} \right|^2 u^2(x_i) \quad (19)$$

Regla 1: para modelo que es una suma o diferencia, por ejemplo

$$Y = (p + q + r + \dots) \quad (20)$$

La incertidumbre estándar combinada

$$u_c(y(p, q \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (21)$$

Regla 2: para modelo que es un producto o divisor, por ejemplo

$$y = (p * q * r * \dots) \quad (22)$$

O $y = p / (p * q * r * \dots)$, la incertidumbre estándar combinada $u_c(y)$.

Donde: $\frac{u(q)}{q}$ se denomina incertidumbre estándar relativa

$$u_c(y) = \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots} \quad (23)$$

Etapas 7- determinación del factor de cobertura (K)

Obtener el valor del factor de cobertura k_p que proporciona un intervalo correspondiente a un nivel de confianza especificado p, requiere un conocimiento detallado de la distribución caracterizada por el resultado de medida y su incertidumbre típica combinada. (Grupo líder world, 2021, p. 43)

Tabla 3

Valor de factor de cobertura k_p que proporciona un intervalo correspondiente a un nivel de confianza p, suponiendo distribución normal

Nivel de confianza p (en porcentaje)	Factor de cobertura k_p
68,27	1
90	1,645
95	1,960
95,45	2
99	2,576
99,73	3

Nota. Grupo líder world (2021)

Etapa 8 – evaluación de la incertidumbre expandida

El cálculo de la incertidumbre expandida U , se realiza:

$$U = ku_c \quad (24)$$

La incertidumbre expandida proporciona un intervalo dentro del cual se considera que el valor del mensurando con un alto nivel de confianza. La U se obtiene multiplicando $u_c(y)$ por un factor de cobertura k , la elección del factor k se basa en el nivel de confianza que se desea.

Expresión de la incertidumbre

La expresión de la incertidumbre expandida U incluye al

$$Y = \bar{y} \pm U \quad (25)$$

Se debe asegurarse que el número de cifras significativas del valor del mensurando sea consistente con el de la incertidumbre.

Magnitudes correlacionadas

Ley de propagación para magnitudes correlacionadas

$$u_c^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j)$$

The diagram illustrates the components of the uncertainty propagation formula. An orange arrow points from the term $u^2(x_i)$ in the first sum to an orange-bordered box labeled "Magnitudes de entrada **no correlacionadas**". A green arrow points from the term $u(x_i, x_j)$ in the second sum to a green-bordered box labeled "Magnitudes de entrada **correlacionadas**".

2.8. Marco Legal

El Perú tiene diferentes normativas con revisión vigente que aplican a sus diversos rubros cualquier proyecto sea cual fuera su naturaleza se debe regir a las disposiciones jurídicas las cuales son muy amplias y sobre ello se debe tener la información correcta.

En los siguientes párrafos se mencionan algunos reglamentos de interés.

2.8.1. Normativa general

Constitución Política del Perú de 1993.

- Ley Marco para el Crecimiento de la Inversión Privada – Decreto Legislativo N° 757.
- Ley General del Ambiente – Ley N° 28611.
- Ley General de Salud – Ley N° 26842.
- Ley General de Residuos Sólidos – Ley N° 27314.
- Decreto Legislativo N° 1065 que modifica la Ley N° 27314 Ley General de Residuos Sólidos.
- Reglamento de Ley General de Residuos Sólidos – Decreto Supremo N° 057-2004-PCM y que Regula de Transporte Terrestre de Materiales y Residuos Peligrosos – Ley N° 28256.

2.8.2. Normativas aplicables a la investigación

- Reglamento nacional de edificaciones (DS N° 011-2019-vivienda)
- Reglamento Legislativo N° 1126, Decreto Legislativo que establece controles sobre insumos químicos y productos fiscalizados, maquinarias y equipos utilizados para la elaboración de productos ilícitas.
- Decreto Supremo N° 009-2013- en áreas geográficas para la implementación del régimen especial para el control de bienes fiscalizados
- El “Manual de Ensayo de Materiales” es una de las normas establecidos por el reglamento nacional de gestión de infraestructura vial aprobado por D.S. N° 034-2008-MTC y constituye uno de los documentos técnicos normativos, que rigen a nivel nacional y es obligatorio el cumplimiento por los órganos responsables de la gestión de la infraestructura vial de los tres niveles de gobierno: nacional, regional y local.
- Estándares De Calidad Ambiental (ECA) para agua y establecen disposiciones complementarias Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM.
- NORMA TÉCNICA PERUANA NTP 339.178 2002 (revisada el 2015) Suelos. Método de ensayo normalizado para la determinación cuantitativa de sulfatos solubles en suelos y agua subterránea.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA DE ESTUDIO

3.1. Delimitación del estudio

La validación del método de ensayo modificado en el trabajo de investigación para determinar sulfatos, se realizó en la obra del asentamiento humano de Yanama, en la cual se utilizaron muestras del riachuelo Yanama, por ello todos los análisis son referentes a esta obra con el método de análisis propuesto, los mismo, fueron analizados en el laboratorio de INGEOTECN EIRL, situado en Covadonga de la ciudad de Ayacucho.

3.2. Nivel de investigación

El desarrollo de esta investigación es de diseño no experimental ya que la variable independiente no ha sido manipulada para comprobar cómo es afectada la variable dependiente y por la naturaleza de la información es cuantitativa.

El estudio es de la forma aplicada porque se tiene un enunciado problema, recolección de datos, información, crítica de datos y fuente, formulación de hipótesis e interpretación de los resultados.

3.3. Población y muestra

3.3.1. Población

Para comprobar la utilidad del método validado se tuvo como matriz el agua superficial del riachuelo del Centro Poblado de Yanama. El punto de muestreo fue:

Latitud: 13°11' 59.14" Sur

Longitud: 74°13' 7.62" Oeste

3.3.2. Muestra

Para comprobar la utilidad del método se obtuvieron muestras representativas(alícuotas) del riachuelo del Centro Poblado de Yanama.

Para poder realizar lo propuesto se usó como referencia el “Protocolo para el monitoreo de la calidad de los recursos hídricos superficiales” del ANA, el cual señala:

- Que inicialmente se deben preparar los materiales, equipos e indumentaria de protección personal, cooler, frascos para transporte de muestra, guantes, refrigerantes, materiales para rotulado entre otros.
- Se debe realizar un reconocimiento del entorno, donde se identifican condiciones atípicas, presencia de residuos, actividades humanas, etc.
- Rotulado y etiquetado de los recipientes con autoadhesivos, los siguientes datos son importantes; nombre del solicitante, código del punto de muestreo, tipo de cuerpo de agua, fecha y hora del muestreo, Nombre del responsable de la toma de muestra, tipo de análisis requerido
- Procedimiento de la toma de muestra (6.15. del protocolo del ANA), se tiene Un riachuelo (muy bajo caudal).
 - a. Ubicarse en un punto medio de la corriente principal, donde la corriente sea homogénea, evitando aguas estancadas y poco profundas.
 - b. Medir parámetros de campo (no aplica para este caso)
 - c. Coger un recipiente, retirar la tapa y contratapa sin tocar la superficie del frasco.
 - d. Antes de colocar las muestras, los frascos se deben enjuagar como mínimo dos veces a excepción de los frascos para el análisis de parámetros orgánicos o microbiológicos.
 - e. Coger las botellas por debajo del cuello, sumergirla en dirección opuesta al flujo.
 - f. Considerar un espacio de alrededor de 1 % aproximadamente de la capacidad del envase para aquellos parámetros que requieran preservación.

3.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos

3.4.1. Técnicas de recolección de datos

Para la recolección de datos se utiliza un muestreo simple, denominada también discreta. Que consiste en la toma de una porción de agua en un punto lugar determinado para su

análisis individual. Representan las condiciones y características de la composición original del cuerpo de agua en el lugar, tiempo y circunstancias particulares en el instante en el que se realizó su recolección todo ello de acuerdo al ítem 6 del monitoreo de la calidad de los recursos hídricos superficiales de la ANA (Autoridad Nacional del Agua).

3.4.2. Técnicas de procesamiento de datos

La validación es un proceso netamente estadístico, por ello como herramienta fundamental se usan el Excel y el Minitab, obteniendo gráficas, tablas, y resultados de cálculo.

3.4.3. Técnicas de análisis de datos

Los programas de Excel y Minitab dan un valor específico en base a la información brindada, de manera complementaria los datos obtenidos en 3.4.2, deben ser interpretados ya que muchas veces se obtiene basta información, las técnicas son los criterios de aceptación de un resultado como es el caso de p-valor, t student. RSD, Fisher, etc.

3.5. Equipos y reactivos de laboratorio

Tabla 4

Equipos usados

Item	Equipo	Marca	Modelo	Serie
1	Balanza analítica 220 g	Ohaus	PR224/E	B947625415
2	Agitador magnético	Neuation Istir Uno	N/I	FE1706110647
3	Bomba de vacío	cps	VPGD	3H144412
4	Equipo de filtración	N/I	N/I	N/I
4	Espectrofotómetro	Thermo Fisher cientific	Genesys 30	9A1W117103
5	Estufa de secado	Pinzuar	PG-190	298
6	Centrífuga	Kert Lab 0406	0406-2	201407162

Tabla 5**Materiales y reactivos usados**

Materiales usados
Vasos de precipitado, pisetas, pipetas (1 mL, 10 mL), bureta de 50 mL, pinzas, espátulas, celdas de espectrofotómetro, papel de filtro, embudo buchner, etc.
Reactivos usados
Cloruro de bario di-hidratado ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)
Cloruro de sodio ($NaCl$)
Glicerina ($C_3H_8O_3$)
Agua destilada (H_2O)
Ácido nítrico (HNO_3)
Sulfato de sodio (Na_2SO_4)

3.6. Variables del proceso**3.6.1. Selección de variable**

Se identifica la variable independiente:

- X = Validación del método de ensayo modificado Variable dependiente

3.6.2. Operacionalización de variables**Tabla 6****Operacionalización de variables**

Objetivo general: Validar un método modificado empleando la espectrofotometría UV/VIS para determinar las sales de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto.					
Variable independiente	Definición conceptual	Dimensiones	Indicadores	Tipo	Valorización
Validación del método de ensayo modificado	La validación de un método de ensayo es necesaria para poder emitir resultados confiables según el INACAL y la norma ISO/ IEC 17025	Adimensional	* Coeficiente de correlación (r) * Distribución de probabilidad normal * Análisis de varianza (Anova) * F de Fisher * Repetibilidad por Horwitz	Numérica	.-.

3.7. Metodología experimental

3.7.1. preparación de soluciones

3.7.1.1. Cloruro de bario

Se dispusieron de cristales de cloruro de bario di - hidratado ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) de tamaño entre las mallas No. 20 y No. 30. Para ello 0,5 g, es vertida directamente en la alícuota, para precipitar las sales de sulfatos si se encuentran.

3.7.1.2. Solución de glicerina (1:1)

De acuerdo al método de ensayo se mezcló 1 volumen de glicerina con 1 volumen de agua, para este caso se usó 100 mL de cada uno. Con el fin de mantener en suspensión de las partículas contenidas en la alícuota.

3.7.1.3. Solución de cloruro de sodio (240 g /L)

Se disolvió 240 g de cloruro de sodio (NaCl) en agua destilada para obtener 500 mL de solución, previamente acidificada con ácido clorhídrico concentrado (HCl gravedad específica 1,19), y se diluyó a 1 litro con agua destilada.

3.7.1.4. Solución estándar de sulfato (1 mL = 0,1 mg (SO_4^{-2}))

Se disolvió 0,1479 g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) en 500 mL agua destilada y se diluyó con agua a 1 litro en un frasco volumétrico (fiola), esta solución fue usada para realizar la curva de calibración y realizar las diferentes diluciones requeridas.

3.7.1.5. Preparación de la muestra

Se filtró la muestra a través del papel del filtro Whatman 42, (si la muestra aun presenta turbidez después del filtrado inicial, usar un filtro de membrana de 0,45 micras).

Se tomaron 10 mL de muestra, se agregó cloruro de bario, 1 mL de solución de cloruro de sodio acidificada, 2 mL de solución de glicerina, se deja reposar por 1 minuto y luego se llevó a dilución a 50 mL con agua destilada en una fiola, de esta mezcla se vertió a la celda o cubeta del espectrofotómetro para luego realizar la medición respectiva. (Norma Técnica Peruana, 2015, p. 6)

3.8. Parámetros de validación

3.8.1. Evaluación de la linealidad de la curva de calibración – linealidad

Se tomaron 9 fioles de 50 mL, limpias y secas, a cada fiola se agregó una solución estándar de concentración conocida; de 0 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL, 30 mL, 40 mL y 50 mL, cada una de las cuales se diluyeron y se enrasaron con agua destilada hasta los 50 mL. Cada una de las fioles contenían según su dilución; 0,0 ppm; 4,0 ppm; 10,0 ppm; 20 ppm; 30 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm y 100 ppm, respectivamente.

Con los valores obtenidos en cada lectura se obtuvo una curva con la ecuación respectiva la cual sirvió para determinar las concentraciones de sulfatos además de evaluar la linealidad del método de ensayo.

3.8.2. Evaluación de la repetibilidad del método

A partir de la solución estándar de sulfato de sodio de 100 ppm se obtuvieron diluciones para obtener concentraciones de 20 ppm y 50 ppm, las cuales fueron medidas 5 veces cada una por 3 días consecutivos de acuerdo a la bibliografía.

3.8.3. Evaluación de la exactitud del método

A partir de la solución estándar de sulfato de sodio se obtuvieron diluciones con concentración de 0 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 60 ppm, todas ellas fueron tratadas como muestras (descrito en 3.7.1.5 - preparación de la muestra) y se enrasaron en fioles de 50 mL. Para después realizar lecturas en el espectrofotómetro. (Morales, 2015)

3.8.4. Evaluación límite de detección y cuantificación

A partir de la solución estándar de sulfato de sodio se obtuvieron diluciones con concentraciones de 0 ppm, 5 ppm, 15 ppm, 20 ppm, 25 ppm que se enrasaron a 50 mL en fioles, para después ser ensayadas como muestras (descrito en 3.7.1.5 – preparación de la muestra).

3.8.5. Estimación de la incertidumbre para el método de ensayo

De acuerdo a la bibliografía revisada se siguieron las siguientes etapas:

- a. Se debe identificar el mensurando (lo que se desea determinar).

- b. Establecer el modelo matemático usando (la fórmula que se usa para determinar o medir la concentración).
- c. Se identifican las fuentes de incertidumbre (magnitudes que dan mayor aporte a la incertidumbre de medición).
- d. Cuantificar los componentes de la incertidumbre (obtención de la incertidumbre estándar, incertidumbre estándar combinada).
- e. Calcular la incertidumbre combinada (aplicando la ley de propagación).
- f. Elegir un nivel de confianza (K_p).
- g. Estimar la incertidumbre expandida.
- h. Reporte de resultado con el valor de la incertidumbre asociada.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Verificación de la lectura del espectrofotómetro

La verificación de las lecturas de la señal del espectrofotómetro fue realizada por el proveedor del equipo (a nivel de una verificación intermedia), ya que el equipo fue usado varias veces con anterioridad, lo cual se realizó utilizando patrones de filtros de holmio con una longitud de onda conocida.

La verificación del equipo GENESYS 30 se realizó con el set de estándares para longitud de onda 840-253200 de serie SA 1463; evaluando así la exactitud y precisión (tabla 6), set de estándares de absorbancia RM-1N2N3N de serie 25214; en la evaluación de la exactitud y precisión fotométrica (tabla 7).

Tabla 7*Exactitud y precisión de longitud de onda del equipo GENESYS 30*

Tipo de filtro	Posición nominal del pico	Rango	Tolerancia del filtro	Tolerancia del equipo	Rango permitido (nm)	Valor medido	Pasa/falla
Holmium	360,8 nm	355 a 365	0,03	1,0	359,5 – 362,1	361,0	pasa
Holmium	418,7 nm	415 a 425	0,03	1,0	417,4 – 420,0	419,0	pasa
Holmium	445,6 nm	440 a 450	0,03	1,0	444,3 – 446,9	446,0	pasa
Holmium	536,6 nm	530 a 540	0,03	1,0	535,3 – 537,9	537,0	pasa
Holmium	637,6 nm	634 a 644	0,03	1,0	636,3 – 638,9	637,0	pasa

Nota. En tabla los valores medidos de longitud de onda se encuentran en el rango permitido, por lo cual se considera que el equipo presenta una buena exactitud y precisión. Fuente. Documentos de verificación – INGEOTECN 2021.

Tabla 8*Exactitud y precisión fotométrica del equipo GENESYS 30*

filtro	Longitud de onda	Valor nominal	Tolerancia del filtro	Tolerancia del equipo	Rango permitido (nm)	Valor medido	Pasa/falla
67645	440,0 nm	1,0227	0,0027	0,0050	1,0150-1,0304	1,020	Pasa
	465,0 nm	0,9611	0,0027	0,0050	0,9534-0,9688	0,960	Pasa
	546,1 nm	0,9973	0,0027	0,0050	0,9896-1,0050	0,998	Pasa
	590,0 nm	1,0783	0,0027	0,0050	1,0797-1,0860	1,079	Pasa
	635,0 nm	1,0487	0,0027	0,0050	1,0410-1,0564	1,050	Pasa
65893	440,0 nm	0,7174	0,0027	0,0050	0,7097-0,7251	0,718	Pasa
	465,0 nm	0,6749	0,0027	0,0050	0,6672-0,6826	0,677	Pasa
	546,1 nm	0,6999	0,0027	0,0050	0,6922-0,7076	0,703	Pasa
	590,0 nm	0,7557	0,0027	0,0050	0,7480-0,7634	0,759	Pasa
	635,0 nm	0,7352	0,0027	0,0050	0,7275-0,7429	0,739	Pasa
67667	440,0 nm	0,5681	0,0027	0,0050	0,5604-0,5758	0,566	Pasa
	465,0 nm	0,5282	0,0027	0,0050	0,5205-0,5359	0,527	Pasa
	546,1 nm	0,5247	0,0027	0,0050	0,5170-0,5324	0,525	Pasa
	590,0 nm	0,5582	0,0027	0,0050	0,5505-0,5659	0,559	Pasa
	635,0 nm	0,5656	0,0027	0,0050	0,5579-0,5733	0,567	Pasa

Nota. En la tabla los valores medidos de absorbancia se encuentran en el rango permitido, por lo cual se consideró que el equipo presenta una buena exactitud y precisión fotométrica.

Fuente. documentos de verificación – INGEOTECN 2021

4.2. Evaluación de la linealidad con muestras de concentración conocida

La linealidad fue evaluada preparando ocho soluciones de concentración conocida a partir de diluciones de la solución estándar de 100 ppm, que van desde concentraciones de 0 ppm a 100 ppm, a partir de las cuales se obtuvieron lecturas con el espectrofotómetro en dos días consecutivos, los resultados de estas lecturas se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 9

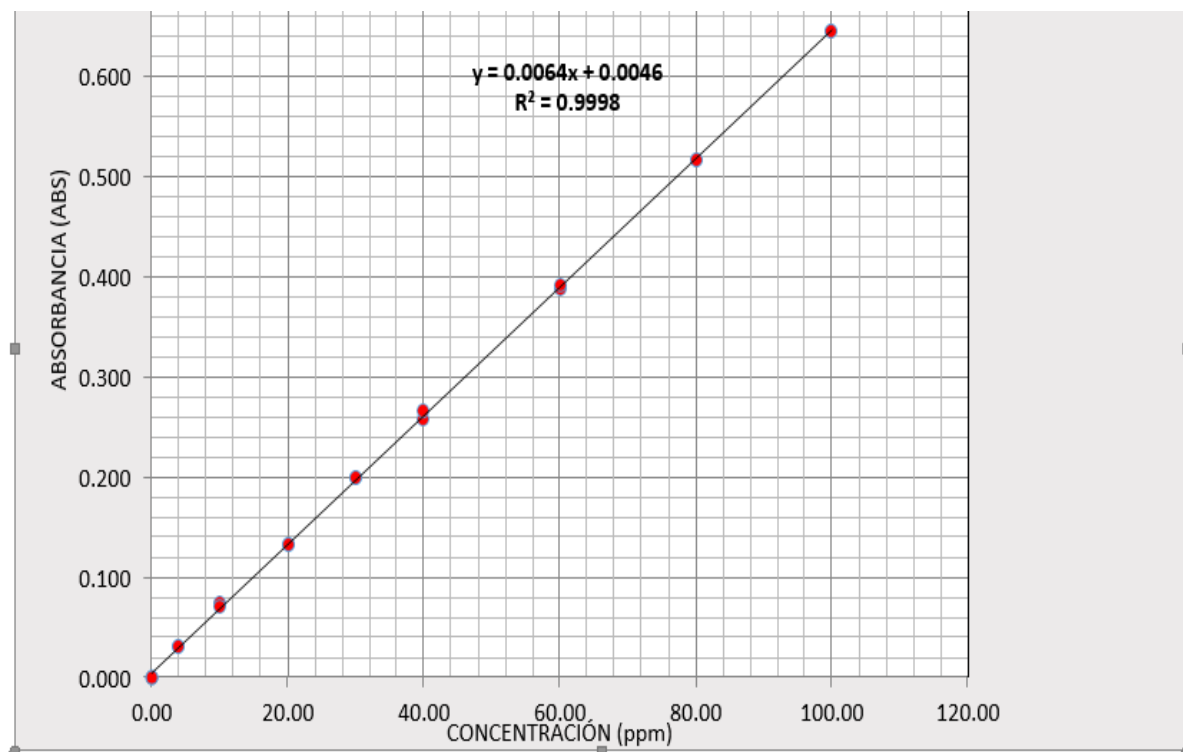
Resultados de evaluación de linealidad realizadas en 2 días en el laboratorio de INGEOTECON E.I.R.L

Concentración (ppm)	ABSORBANCIA	
	ABS DÍA 1	ABS DÍA 2
0,00	0	0
4,00	0,03	0,03
10,00	0,074	0,07
20,00	0,132	0,132
30,00	0,200	0,200
40,00	0,258	0,266
60,00	0,388	0,392
80,00	0,516	0,516
100,00	0,646	0,646

Se verificó que las lecturas de absorbancia (señal) tienen una relación lineal con las concentraciones en ppm para lo cual se graficó una línea ajustada con datos obtenidos en el laboratorio que se muestra en la figura 16.

Figura 16

Gráfica de línea ajustada absorbancia (y) vs concentración (x)



De la figura 16 se obtuvo una ecuación de primer grado en función de la absorbancia expresada como:

$$ppm = \frac{ABS - 0.0046}{0.0064}$$

*Además se tiene; $Y' = Y * Pendiente + intercepto$*

$$e = y - Y'$$

Tabla 10*Resultados obtenidos a partir de datos de la concentración*

Concentración (X)	ABS (Y)	ABS Ajustada (Y')	Residuos (e)
0,00	0,000	0,0046	-0,00457
0,00	0,000	0,0046	-0,00457
4,00	0,030	0,0302	-0,00024
4,00	0,030	0,0302	-0,00024
10,00	0,074	0,0687	0,00527
10,00	0,070	0,0687	0,00127
20,00	0,132	0,1329	-0,00088
20,00	0,132	0,1329	-0,00088
30,00	0,200	0,1970	0,00297
30,00	0,200	0,1970	0,00297
40,00	0,258	0,2612	-0,00318
40,00	0,266	0,2612	0,00482
60,00	0,388	0,3895	-0,00109
60,00	0,392	0,3895	0,00251
80,00	0,516	0,5178	-0,00149
80,00	0,516	0,5178	-0,00149
100,00	0,646	0,6461	-0,00060
100,00	0,646	0,6461	-0,00060
Promedio	0,250		
Pendiente a	0,0064	ABS 1 ^ 2	2
Intercepto b	0,0045742	ABS Ajustada^2	2
r	1,0	ABS *ABS Ajustada	298,452

En la tabla 10 se observa que se obtuvo el valor del coeficiente de regresión “r” prácticamente igual a la unidad, además valores pequeños en los residuos, todo ello indica que se tiene una buena relación lineal.

a. Evaluar la distribución de probabilidad normal de residuos

Se calcularon los residuos “e”, además de la “Y” ajustada reemplazando en la ecuación lineal obtenida en la figura 16 y para cada nivel de concentración se observa un residuo ya sea positivo o negativo ver la tabla 10 en la última columna.

Con dichos datos se calcularon los valores de la distribución de probabilidad normal reemplazando en las fórmulas de Anderson Darling:

$$AD = -\frac{2i-1}{N} = (\ln(F(Y_i)) + \ln(1 - F(Y_{N+1-i})))$$

$$AD^* = AD \left(1 + \frac{0.75}{N} + \frac{2.25}{N^2} \right)$$

Tabla 11

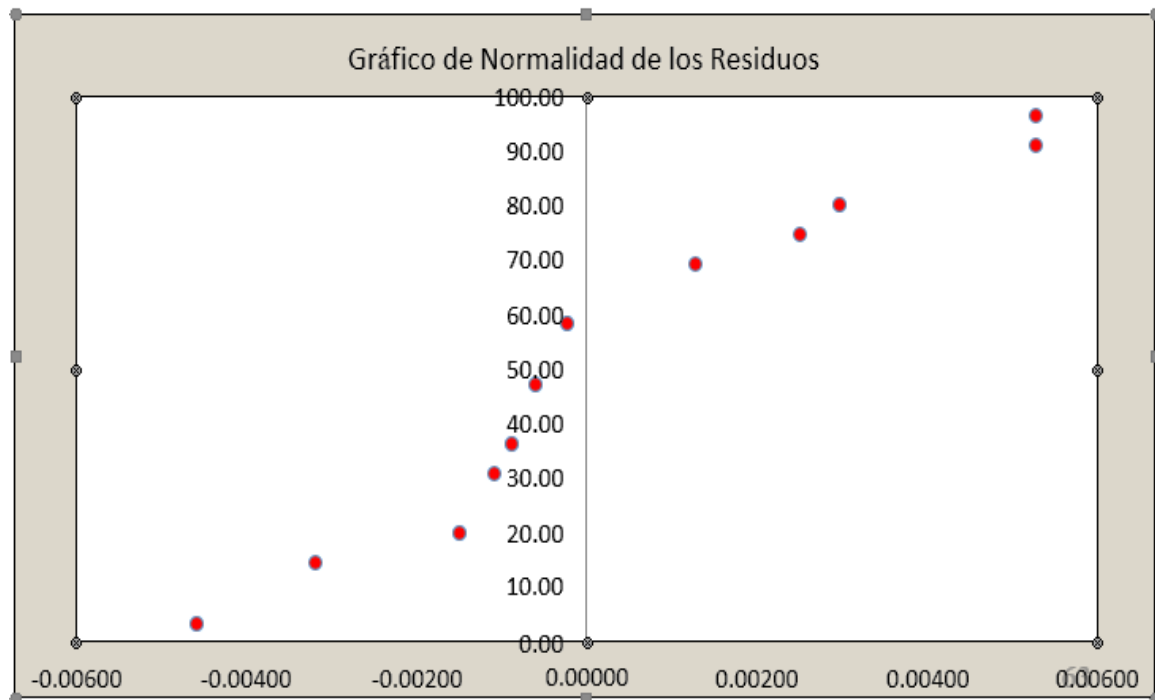
Datos de evaluación de probabilidad de residuo mediante el estadístico Anderson Darling, obtenida con la hoja de cálculo.

DATA	data ordenada	Cuenta	F1i	1-F1i	F2i	Si	Rank	"Percentiles"		N Plt Line	N Plt Line
-0,0046	-0,00457	1	0,05327	0,94673	0,03139	-6,39352	1	3,42	3,42	-0,005163255	0,0342
-0,0046	-0,00457	2	0,05327	0,94673	0,03139	-19,18056	1	3,42	3,42	-0,003816811	0,0890
-0,0002	-0,00318	3	0,13074	0,86926	0,14738	-19,74649	11	58,22	14,38	-0,003013479	0,1438
-0,0002	-0,00149	4	0,29942	0,70058	0,14738	-21,84449	11	58,22	19,86	-0,002399245	0,1986
0,0053	-0,00149	5	0,29942	0,70058	0,18761	-25,91361	18	96,58	19,86	-0,001881225	0,2534
0,0013	-0,00109	6	0,35069	0,64931	0,32657	-23,83657	13	69,18	30,82	-0,001419679	0,3082
-0,0009	-0,00088	7	0,37831	0,62169	0,53304	-20,81550	7	36,30	36,30	-0,000993156	0,3630
-0,0009	-0,00088	8	0,37831	0,62169	0,53304	-24,01789	7	36,30	36,30	-0,000588113	0,4178
0,0030	-0,00060	9	0,41683	0,58317	0,58317	-24,04401	15	80,14	47,26	-0,000194793	0,4726
0,0030	-0,00060	10	0,41683	0,58317	0,58317	-26,87271	15	80,14	47,26	0,000194793	0,5274
-0,0032	-0,00024	11	0,46696	0,53304	0,62169	-25,97351	3	14,38	58,22	0,000588113	0,5822
0,0048	-0,00024	12	0,46696	0,53304	0,62169	-28,44718	17	91,10	58,22	0,000993156	0,6370
-0,0011	0,00127	13	0,67343	0,32657	0,64931	-20,68044	6	30,82	69,18	0,001419679	0,6918
0,0025	0,00251	14	0,81239	0,18761	0,70058	-15,21781	14	74,66	74,66	0,001881225	0,7466
-0,0015	0,00297	15	0,85262	0,14738	0,70058	-14,94337	4	19,86	80,14	0,002399245	0,8014
-0,0015	0,00297	16	0,85262	0,14738	0,86926	-9,28614	4	19,86	80,14	0,003013479	0,8562
-0,0006	0,00527	17	0,96861	0,03139	0,94673	-2,85913	9	47,26	91,10	0,003816811	0,9110
-0,0006	0,00527	18	0,96861	0,03139	0,94673	-3,03241	9	47,26	96,58	0,005163255	0,9658

Se obtuvo como valor de AD =0,506 y p – value= 0,1755, además sobre el criterio estadístico se comprobó que es mayor a 0,05 lo cual indica que se tiene una distribución de probabilidad normal, se detalla en la tabla 11 y 12 respectivamente.

Figura 17

Gráfico para la evaluación de la normalidad de los residuos



Nota. Se deduce que se tiene una tendencia lineal por la disposición de los puntos y de forma estadística se confirma que los residuos tienen una distribución normal ya que el p-value es mayor a 0,05 según criterio de normalidad de datos como se detalla en la tabla 12.

Tabla 12

Cálculo de P- value

Numero de datos	18
promedio	0,0000
Desviación estándar	0,003
AD prueba estadística	0,506
AD *prueba	0,5304
estadística	
P - value	0,1754

Tabla 13*Cálculo de distribución normal con el estadístico Anderson Darling*

Es Estadístico deAD	0,506
----------------------------	-------

P-value	0,175
Tipo de Distribución	DISTRIBUCIÓN NORMAL

Nota: En conclusión, se tiene una distribución normal de los residuos, ya que el valor de p - value es mayor que el valor estadístico de Anderson Darling según la prueba de hipótesis planteada.

Prueba de hipótesis nula o alterna para la evaluación de ajuste de distribución normal

A un nivel de confianza del 95 %; $\alpha = 0,05$

Hipótesis nula:

Ho: P-value > α los resultados se ajustan a una distribución normal.

Hipótesis alterna

Ha: P-value < α , los resultados no se ajustan a una distribución normal.

a. Análisis de varianza (Anova)

Se calcula el F experimental y F crítico de tabla.

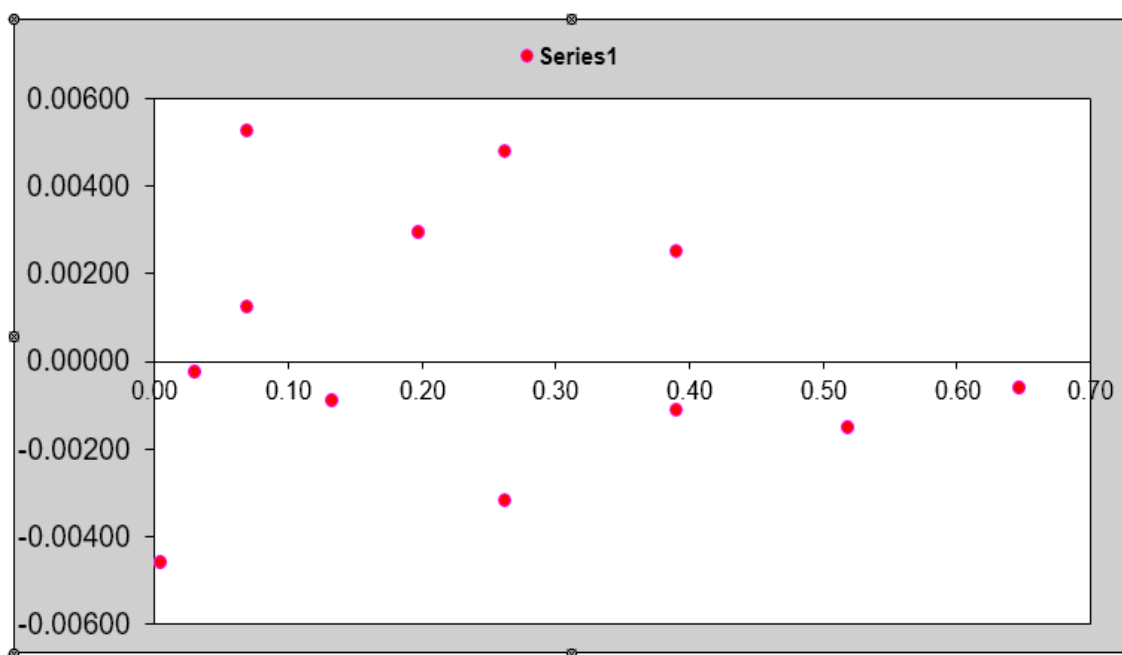
Tabla 14*Cuadro para análisis de varianza*

FUENTE	Grados de libertad	SC	CM	F experimental	Valor crítico para F	Nivel de Aceptación
REGRESIÓN	1	0,8120	0,8120	95161,6980	4,4940	EXISTE RELACION ENTRE X e Y
RESIDUAL	16	0,0001366	0,0000085			
TOTAL	17	0,810				

De la tabla 14 se tiene que el $F_{\text{experimental}} > F_{\text{crítico}}$.

Si $F_{\text{experimental}}$ es mayor, entonces las medias son diferentes, eso quiere decir que la concentración es proporcional a la señal, demostrándose que existe una correlación entre variables.

b. Influencia de los residuos sobre la absorbancia

Figura 18*Influencia de los residuos en la evaluación de la linealidad*

Para analizar esta influencia, primero se calcularon los residuos, en la figura 18 se observa

que no se tiene una correlación para predecir si el siguiente punto sería positivo o negativo, además si se suman los residuos positivos y negativos se obtiene cero (tabla 10, última columna) y son independientes.

En conclusión, no existe influencia de los residuos sobre la variable absorbancia.

c. Coeficiente de correlación (r)

Se tiene como criterio obtener $r > 0,995$ para ser un valor aceptable, sobre ello se comprobó que se obtuvo como coeficiente de regresión el valor de 0,9998.

Además, como conclusión sobre la evaluación se tiene que cumple con la Linealidad para los parámetros:

- Gráfica de línea ajustada Prueba de análisis de varianza.
- Prueba de distribución de residuos
- Prueba de influencia de los residuos sobre la absorbancia en el coeficiente de regresión “r”

4.3. Evaluación de la precisión en condiciones repetibilidad (método modificado)

En este punto se evaluó el parámetro de repetibilidad realizando 5 lecturas de absorbancia de las muestras en el espectrofotómetro con concentraciones conocidas de solución de sulfato de sodio de 10 ppm, 20 ppm y 60 ppm.

Seguidamente se obtuvieron resultados de lecturas en 3 días consecutivos. Los datos obtenidos se detallan en las siguientes tablas (15, 16 y 17):

Tabla 15

Cuadro resumen de lecturas obtenidas para mediciones de 10 ppm

Concentración	Lectura al primer día	Lectura al segundo día	Lectura al tercer día
10 ppm	10,74	9,40	9,40
	9,40	9,40	9,40
	9,40	9,40	9,40
	9,40	10,74	10,74
	10,74	9,40	9,40
Promedio	9,93	9,66	9,66
Desviación e.	0,74	0,60	0,60

Para el estudio se usó el análisis de varianza de un factor en el que se evaluó en la variación por día.

Para la concentración de 10 ppm de sulfato de sodio a partir del análisis de varianza se obtuvo en valor de F de 0,29 el cual se comparó con el valor de la tabla 5 (anexo 16) de la distribución de Fisher al 95 % que corresponde un valor de **4,75**; deduciendo que la varianza de réplicas en un día y la varianza residual entre días son iguales. Por lo cual se concluyó que los resultados de los promedios obtenidos no difieren significativamente y por lo tanto los promedios son iguales.

También se calculó a partir de la varianza por repetibilidad (0,54) donde se obtuvo un porcentaje de desviación estándar relativa de 6,6 %. comprobándose que se tiene un valor bajo y aceptable para las repeticiones en este equipo.

Tabla 16

Cuadro resumen de lecturas obtenidas para mediciones de 20 ppm

Concentración	Lectura al primer día	Lectura al segundo día	Lectura al tercer día
20 ppm	22,82	21,48	21,48
	21,48	22,48	21,48
	22,82	22,82	21,48
	21,48	21,48	22,82
	22,82	21,48	21,48
Promedio	22,28	21,75	21,75
Desviación	0,74	0,60	0,60

Para la evaluación se usó el análisis de varianza de un factor con el Excel en la variación por día.

Para la concentración de 20 ppm de sulfato de sodio a partir del análisis de varianza se obtuvo en valor de F de 1,14 que se comparó con el valor de la tabla 5 (anexo16) de la distribución de Fisher al 95 % el cual era 4,75; sobre ello se deduce que la varianza de réplicas en un día y la varianza residual entre días son iguales. comprendiendo que los resultados de los promedios obtenidos no difieren significativamente y por lo tanto los promedios son iguales.

Así mismo se tiene como varianza por repetibilidad el valor de 0,54. Además se obtuvo un

porcentaje de desviación estándar relativa igual a 2,94 %. concluyendo tener un valor bajo y aceptable para las repeticiones en este equipo.

Tabla 17

Cuadro resumen de lecturas obtenidas para mediciones de 60 ppm

Concentración	Lectura al primer día	Lectura al segundo día	Lectura al tercer día
60 ppm	57,72	55,03	56,38
	57,72	56,38	56,38
	57,72	57,72	57,72
	56,38	57,72	55,03
	57,72	55,03	56,38
Promedio	57,45	56,38	56,38
Desviación	0,60	1,34	0,95

Para la evaluación se usó el análisis de varianza de un factor en el Excel que se observó en la variación por día. Además, también se comprendió que se tiene un valor bajo y aceptable para los ensayos con este equipo.

En la concentración de 60 ppm de sulfato de sodio a partir del análisis de varianza se obtuvo un valor de F de 1,88 que se comparó con el valor de la tabla 5 (anexo 16) de la distribución de Fisher al 95 % igual a 4,75; sobre ello se dedujo que la varianza de réplicas en un día y la varianza residual entre días son iguales. concluyendo que los resultados de los promedios obtenidos no difieren significativamente y por lo tanto los promedios son iguales.

También se calculó a partir de la varianza por repetibilidad (1,8), obteniéndose un porcentaje de desviación estándar relativa igual a 1,7 %.

4.4. Evaluación del parámetro de exactitud del método modificado

Se comprobó el cumplimiento del parámetro exactitud con la veracidad y la precisión mediante la repetibilidad de Horwitz (HW).

Tabla 18*Datos obtenidos para la prueba de repetibilidad*

Mediciones	10 ppm	20 ppm	60 ppm
1	9,40	21,48	60,72
2	10,12	20,00	60,72
3	10,12	21,48	59,13
4	9,40	18,79	59,13
5	9,40	19,90	58,00
6	9,40	20,13	59,16
7	9,94	22,82	59,16
8	9,40	20,00	58,00
9	10,74	21,21	59,13
10	9,40	18,90	58,00
11	9,40	21,48	60,28
12	9,40	20,18	72,00
13	10,74	20,13	59,00
14	10,74	18,90	59,13
15	9,40	19,00	58,00
sr	0,56	1,18	3,45
promedio	9,80	20,29	59,97
S	-0,20	0,29	-0,03
t cal	1,40	0,96	0,03

T tablas =2,145

Los valores de t calculado en los 3 niveles de concentración se compararon con los valores de tabla de t student al 95 % de confianza, comprobándose así la veracidad del método.

Así mismo se realizó la evaluación de la precisión con Horwitz obteniendo valores para HW experimental y HW calculado:

Concentración	10 ppm	20 ppm	60 ppm
$RSD_{Experimental}$	5,67	5,84	5,75
$RSD_{Horwitz}$	7,58	6,83	5,79

$$RSD_{Experimental} < RSD_{Horwitz}$$

Sobre el cual también se puede observar que los valores experimentales para cada nivel son menores que el valor calculado. Cumpliéndose así la precisión.

Al final se comprobó que el método es exacto (veracidad + precisión)

4.5. Límite de detección y cuantificación

Para hallar el límite de detección inicialmente se calculó el límite de detección instrumental (LDI), obtenida a partir de 10 mediciones de blancos con la desviación estándar.

$LDI = 3 * S$. Con este resultado se tiene de referencia el cálculo para la preparación de la solución estándar, que debería estar entre 2 o 10 veces el valor del LDI.

La evaluación se realizó obteniendo lecturas de 7 réplicas en tres días diferentes y al final con el valor de % RSD que fue menos que el 20 % se pudo comprobar que se tiene un buen resultado, obteniéndose los siguientes datos.

Tabla 19

Resultados de evaluación de blanco instrumental

LDI	Blancos
X1	-0,001
X2	0,001
X3	-0,001
X4	0,001
X5	-0,002
X6	-0,001
X7	-0,001
X8	-0,001
X9	0,001
X10	-0,001
s	0,0011

Con la desviación estándar se obtuvo el Límite de detección instrumental:

$$LDI = 3 * s = 3 * 0.0011 \text{ ABS} = 0,0032 \text{ ABS.}$$

Para obtener la concentración estándar a medir el LDI se multiplica por 2:

$$LDI * 2 = 0,0032 \text{ ABS} * 2 = 0,0065 \text{ ABS}.$$

Lo cual para esa señal se tiene una concentración de 8,60 ppm $\cong$ 10 ppm donde se dieron lecturas en tres días, los datos obtenidos son los siguientes.

Tabla 20

Lecturas de absorbancia obtenidas a partir del límite de detección instrumental

Dia 1	Dia 2	Dia 3
0,007	0,007	0,007
0,007	0,008	0,007
0,007	0,007	0,008
0,008	0,006	0,007
0,007	0,007	0,006
0,008	0,008	0,008
0,007	0,007	0,007
Promedio	0,0072	
s	0,0006	

Se comprueba que se tienen buenos resultados con el RSD, lo cual se obtuvo:

$$RSD = \frac{S}{\bar{X}} * 100 = \frac{0,0006}{0,0072} * 100 = 8,37$$

Al final se tiene como límite de cuantificación (LCM) y detección (LDM) como señal de ABS y es convertida en concentración usando la relación:

ppm=(ABS-0,0046) /0,0064 obtenida de la curva de calibración del parámetro de linealidad.

$$LCM = 10 * s = 10 * 0,006 \text{ ABS} = 0,006 \text{ ABS}$$

$$LCM = 7,979 \text{ ppm}$$

$$LDM = s * t = 0,006 \text{ ABS} * 3.14 = 0,002 \text{ ABS}$$

$LDM = 2,505 \text{ ppm.}$

4.6. Evaluación de la incertidumbre

Se evaluó la incertidumbre de la medición del método fotométrico en la medición de iones sulfato contenidas en muestras de aguas las cuales se obtuvieron con la curva lineal obtenida en la evaluación del parámetro de la linealidad.

Se siguió el procedimiento recomendado por el Urachem:

a. Especificación del mesurando

Determinación de la concentración de iones sulfato en muestras de aguas

b. Identificación del modelo matemático

$$C_{SO_4^{2-}}(\text{ppm}) = \left(\frac{\text{Conc curva} * \text{Volumen Final}}{\text{Volumen Muestra}} \right)$$

De este modelo matemático se identificaron las diferentes fuentes de incertidumbre aportadas por cada componente las cuales se mencionan en el diagrama de Ishikawa.

c. Identificación de magnitudes que afectan la medición

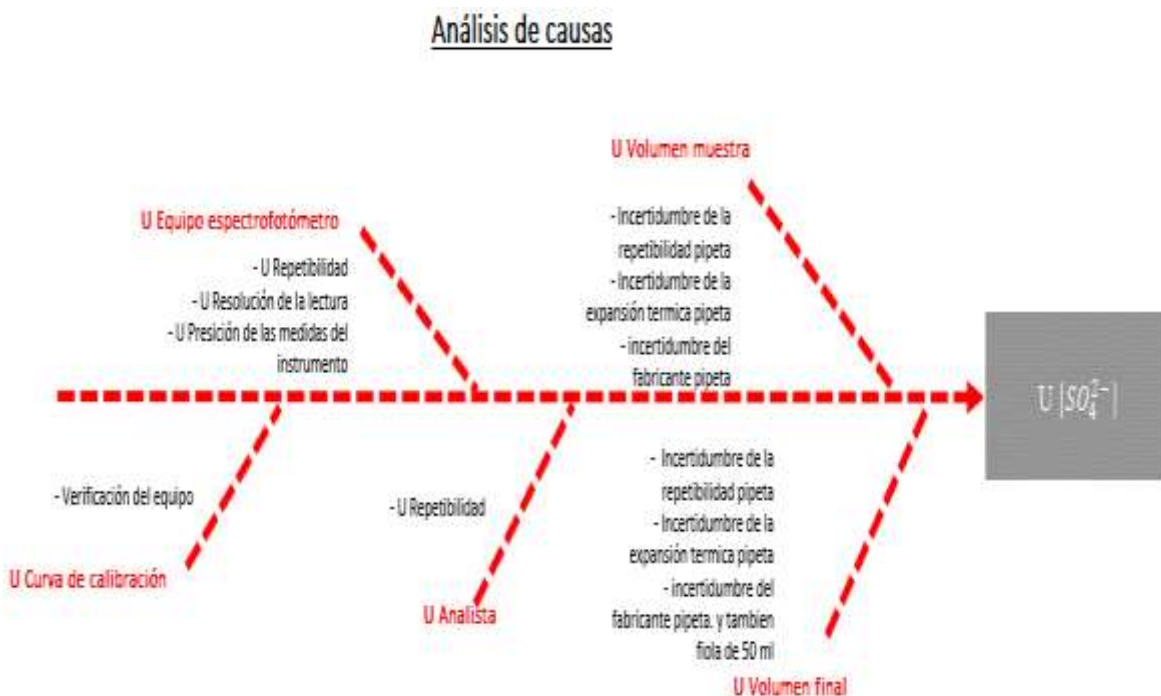
Concentración de la curva, volumen final y volumen de la muestra.

d. Diagrama causa-efecto

Mediante el diagrama de Ishikawa, se identificaron las siguientes fuentes que se pueden observar en la figura 19.

Figura 19

Diagrama causa efecto (ISHIKAWA)



Nota: se observa las diferentes fuentes de incertidumbre que se identificaron en la evaluación de la incertidumbre de medición.

e. Cuantificación de la incertidumbre

Se obtuvieron incertidumbres estándar tipo A (estadístico) y tipo B (datos de certificados y especificaciones).

Incetidumbre estandar de la concentración de la curva = $u_{\text{Concetración de la curva}}$

Incetidumbre estandar del volumen final = $u_{\text{Volumen final}}(u_{\text{VF}})$

Incetidumbre estandar del volumen de la muestra = $u_{\text{Volumen de la muestra}}(u_{\text{VM}})$

Incetidumbre estandar del analista por repetibilidad = $u_{\text{analista rep}}$

Incetidumbre estandar del equipo = u_{equipo}

f. Cálculo de la incertidumbre combinada

Este valor se calculó aplicando la ley de propagación de la incertidumbre, cuando existe

correlación entre las diferentes variables que participan en un determinado proceso, en este caso el analista que realiza las mediciones, el equipo usado, la obtención de la curva de calibración y la medición de volúmenes; sobre ello se tienen los siguientes cálculos:

$$uc_{(SO_4^{2-})} = \sqrt{u_{analista\ rep}^2 + u_{equipo}^2 + C_{conc\ curva}^2 u_{conc\ curva}^2 + C_{VF}^2 u_{VF}^2 + C_{VM}^2 u_{VM}^2}$$

$$uc_{(SO_4^{2-})} = \sqrt{0,2150^2 + 0,0022^2 + 5^2 * 0,34^2 + 0,0021^2 * 0,0285^2 + 0,0176^2 * 0,0135^2}$$

$$uc_{(SO_4^{2-})} = \mathbf{1,7135\ ppm}$$

Donde:

$C_{con\ curva}$ = Coeficiente de sensibilidad de la concentración de la curva

C_{VF} = Coeficiente de sensibilidad del volumen final

C_{VM} = Coeficiente de sensibilidad del volumen de la muestra

Incertidumbre **estándar del analista por repetibilidad** obtenida en la evaluación de la repetibilidad en el rango de 20 ppm para 15 mediciones.

$$u_{analista\ rep} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.8327}{\sqrt{15}} = \mathbf{0,2150}$$

Incertidumbre estándar del equipo

$$u_{Equipo} = \sqrt{u_{Calibración}^2 + u_{Resolución}^2 + u_{Presición}^2}$$

$$u_{Calibración} = \frac{U}{k} = \frac{0,0021}{2} = 0,00105, U = \text{Incertidumbre equipo}$$

k= nivel de confianza al 95 %

$$u_{Resolución} = \frac{a}{2\sqrt{3}} = \frac{0,001}{2\sqrt{3}} = 0,00087, a = \text{Resolución equipo}$$

$$u_{Presición} = \frac{a}{2\sqrt{3}} = \frac{0,002}{2\sqrt{3}} = 0,001732, a = \text{Presición equipo}$$

$$u_{Equipo} = \sqrt{0,00105^2 + 0,00087^2 + 0,001732^2}$$

$$u_{Equipo} = 0,002203$$

Incertidumbre estándar de la curva de calibración

Coeficiente de sensibilidad de la concentración de la curva de calibración derivando la función de la concentración de sulfatos con respecto a la concentración de la curva.

$$C_{Conc\ curva} = \frac{\partial_{Conc\ so_4^{2-}}}{\partial_{Conc\ curva}} = \frac{1 * V_F}{V_M} = \frac{1 * 50}{10} = 5$$

Incertidumbre estándar de la concentración de la curva obtenida con datos de la evaluación de la linealidad.

$$u(x_o) = \frac{S_{y/x}}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_o - \bar{x})^2}{S_{xx}}}$$

$$u_{Con\ curv} = \frac{0,002537}{0,00641521} * \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{9} + \frac{(2,56 - 38,22)^2}{9867}} = \mathbf{0,34}$$

$S_{y/x}$ = Sumatoria cuadrada "y" ajustada

B_1 = Pendiente de la curva de calibración

n = Número de mediciones

$S_{x/x}$ = sumatoria cuadrada "x" ajustado

x_o = Valor de concentración

$\bar{x}$ = Promedio de concentraciones de la curva de calibración

Incertidumbre estándar del volumen final

Coeficiente de sensibilidad del volumen final de la misma manera se deriva la función

y se reemplazan los datos de concentración con la curva y volumen de muestra (VM).

$$C_{VF} = \frac{\partial_{Conc\ so_4^{2-}}}{\partial_{VF}} = \frac{Conc\ curva * 1}{VM} = \frac{0,021 * 1}{10} = 0,002$$

Incertidumbre estándar del volumen final

$$u_{VF} = \frac{U}{K}, U = \text{Incertidumbre expandida} \wedge K = 2 \text{ (95 \%)}$$

$$u_{VF} = \sqrt{u_{(Tol)}^2 + u_{(\Delta T)}^2 + u_{(rep)}^2} = \sqrt{0,0245^2 + 0,00525^2 + 0,01350^2} = \mathbf{0,0285}$$

Por distribución triangular

$$u_{Tol} = \frac{Tol}{\sqrt{6}} = \frac{0,06}{\sqrt{6}} = 0,0245, \text{Tolerancia} = EMP$$

$$u_{(\Delta T)} = \frac{Vol * \Delta T * 2.1 * 10^{-4}}{2} = \frac{50 * 1 * 2.1 * 10^{-4}}{2} = 0,00525,$$

$\Delta T = \text{Variación de temperatura}$

Incertidumbre por repetibilidad obtenida con 10 mediciones de masa del agua contenida en la fiola de 50 mL a 21°C

$$u_{(rep)}^2 = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0,0427}{\sqrt{10}} = 0,013503, s = \text{desviación estándar y } n = \text{repeticiones}$$

Incertidumbre estándar del volumen de la muestra

Coefficiente de sensibilidad del volumen de la muestra aplicando la derivada parcial de la concentración, con respecto al volumen de la muestra:

$$C_{VF} = \frac{\partial_{Conc\ so_4^{2-}}}{\partial_{VM}} = -Conc\ curva * VF * VM^{-2} = \frac{-0,021 * 50}{10^2} = -0,0105$$

Incertidumbre estándar del volumen de la muestra es calculada similarmente al volumen final.

$$u_{VM} = \sqrt{u_{(Tol)}^2 + u_{(\Delta T)}^2 + u_{(rep)}^2} = \sqrt{0,00816^2 + 0,00105^2 + 0,0156^2} = \mathbf{0,0176}$$

Incertidumbre estándar del volumen de muestra

$$u_{VF} = \frac{U}{K}, U = \text{Incertidumbre expandida} \wedge K = 2 \text{ (95 \%)}$$

Por distribución triangular

$$u_{(Tol)} = \frac{Tol}{\sqrt{6}} = \frac{0.02}{\sqrt{6}} = 0,00816, Tol = Tolerancia = EMP$$

$$u_{(\Delta T)} = \frac{Vol * \Delta T * 2,1 * 10^{-4}}{2} = \frac{10 * 1 * 2,1 * 10^{-4}}{2} = 0,00105, \Delta T$$

, $\Delta T = \text{Variación de temperatura}$

Incertidumbre por repetibilidad obtenida con 10 mediciones de masa del agua contenida en la fiola de 10 mL a 21°C.

$$u_{(rep)}^2 = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0,04925}{\sqrt{10}} = 0,01558, "s" \text{ desviación estandar}$$

7.- Elección de un nivel de confianza

Nivel de confianza de 95 %

8.- Estimación de la incertidumbre expandida

Se tiene K como factor de cobertura (1- α) y a un nivel de confianza del 95 %:

$$\text{Incertidumbre expandida} = U = K * uc = 2 * 1,71 = 3,47$$

9.- Información del resultado de medida

Se tiene un resultado promedio de medición del agua del riachuelo de Yanama descrito en el punto 4,7: *resultado de medición del agua de $\pm$*

$$U = 14,66 \text{ ppm} \pm 3,47 \text{ ppm}$$

Se tiene que la incertidumbre es variable para cada nivel de concentración y señal de absorbancia obtenida.

Adicionalmente mediante el diagrama de Pareto se determinó que parámetros identificados con en el diagrama de Ishikawa aportan mayor incertidumbre. Al respecto podría tomarse acciones para minimizar o reducir el valor que aporta.

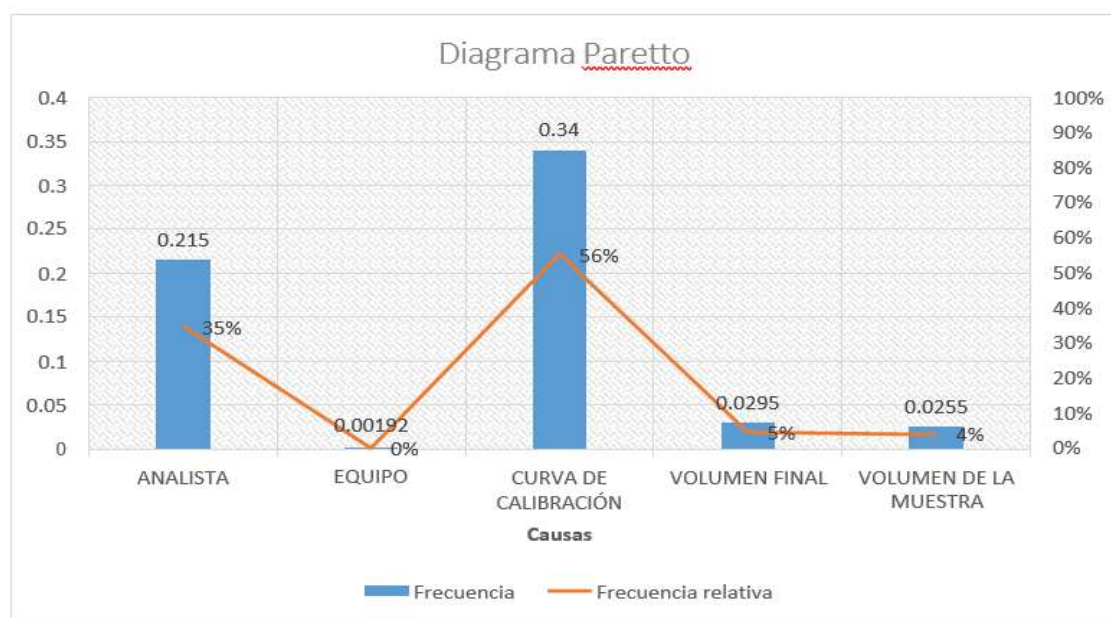
Tabla 21

Parámetros que aportan mayor incertidumbre al método de ensayo validado

Parámetros que aportan a la incertidumbre de medición	Frecuencia	Frecuencia relativa	Frecuencia relativa acumulada
Analista	0,2150	35 %	35 %
Equipo	0,0019	0 %	35 %
Curva de calibración	0,3400	56 %	91 %
Volumen final	0,0295	5 %	96 %
Volumen de la muestra	0,0255	4 %	100 %
	0,6119		

Figura 20

Diagrama de Pareto para la identificación de fuentes de incertidumbre en la validación del método modificado



Nota: Gráfica donde en base al diagrama causa efecto se identifican los parámetros que aportan mayor incertidumbre al método de ensayo, en este caso es la curva de calibración con el 56 % lo cual indica que es la fuente que aporta mayor incertidumbre al método de ensayo implementado.

4.7. Aplicación del análisis en muestras de agua

Se realizó un interlaboratorio para lo cual se obtuvieron 6 muestras de la localidad de Yanama, de las cuales 3 se enviaron para un laboratorio acreditado (Laboratorios Analíticos del Sur), las otras 3 muestras se ensayaron en el laboratorio de Ingeotecon, para ambos casos se obtuvieron resultados descritos en el anexo 18 y en la siguiente tabla:

Tabla 22

Resultados de análisis de sales de sulfato de muestras de agua del centro poblado de Yanama

Agua de la acequia del centro poblado de Yanama	Identificación de la Muestra	Hora de muestreo	Concentración de iones mg/L	
			Laboratorio LAS	Laboratorio Ingeotecon
	M-1	12:00	13,67	12,72
	M-2	14:00	16,75	15,43
	M-3	16:00	15,98	14,66

CONCLUSIONES

Se validó satisfactoriamente el método de ensayo (NTP 339.178) modificado con la variación de volumen de muestra del analito y reducción de tamaño de la celda del espectrofotómetro; lo cual se demostró cuando se obtuvo resultados aceptables según criterios estadísticos descritos en la directriz DA – acr – 20 D del INACAL al desarrollar la evaluación de cada parámetro:

Se verificó la operatividad del equipo al identificar buenas repuestas con la comparación de los diferentes filtros patrón, dicha verificación se considera intermedia, se realiza cada seis meses y evaluada por el proveedor del equipo, ya que estos materiales de referencia son muy costosos. Incluso más que el propio equipo.

Se comprobó que se tiene una buena linealidad en el rango de medición de 0 ppm a 100 ppm al obtener un coeficiente de regresión de $0,9998 \cong 1$, obteniendo una distribución de probabilidad normal con $AD = 0,506$, $p - \text{value} = 0,1755$, además se demostró que la concentración es proporcional a la señal y por último que no se tiene una influencia de los residuos de la evaluación sobre la variable absorbancia.

Se determinó que el método de ensayo desarrollado es repetible lo cual se demostró al obtener valores de % RSD de 6,61 %, 3,93 % y 1,00 % para 10 ppm, 20 ppm y 60 ppm respectivamente, además de comprobar la repetibilidad con el análisis de variancia de un factor comparando Fisher calculado con Fisher de tablas, obteniéndose en los tres casos un valor menor descritos en la tabla de distribución F de Fisher (0,29, 1,14 y 1,88 respectivamente, todos menores a 4,75).

Se determinó la exactitud con la veracidad y la precisión con el soporte de herramientas estadísticas comparando t de student calculado y t de student de tablas a partir de datos de repetibilidad para la veracidad (1,40; 0,96 y 2,03 todos menores que 2,145) y la precisión fue evaluada con el RSD Horwitz (5,67 %; 5,84 % y 1,56 % menores que 7,58 %; 6,83 % y 5,79 %) lo cual indicó ser un método preciso según los criterios teóricos, concluyendo que el método es exacto.

Se tiene como límite de detección y límite de cuantificación del método de 2,505 ppm y 7,979 ppm respectivamente, además de haber obtenido un % de RSD 8,39 que da entender que se tiene un buen porcentaje de recuperación.

La incertidumbre que corresponde a la medición de concentración de iones sulfato presentes en el agua del riachuelo de Yanama esta expresado como:

Resultado de medición del agua $\pm U = 14,66 \pm 3,47$ ppm.

Además, se identificó como fuente que aporta mayor incertidumbre al método de ensayo modificado a la curva de calibración con un 56 % del valor de la incertidumbre.

Se pudo comprobar que el método validado presenta buena aplicabilidad para análisis de aguas ya que se realizaron pruebas inter laboratorio con muestras del centro poblado de Yanama las cuales fueron ensayadas en el laboratorio de Ingeotecon y Laboratorios Analíticos Del Sur, donde con la comparación de los análisis se demostró que se obtuvieron resultados muy similares.

RECOMENDACIONES

1. Usar celdas cuarzo para evitar los rayados en corto tiempo, ya que ello implica cambiar de celda y realizar otra curva de calibración lo cual demanda de tiempo y aumento de costos en el desarrollo del proceso mencionado.
2. Cuando se tengan resultados dudosos o que no sean aplicables al método turbidimétrico, se puede verificar realizando el método gravimétrico.
3. De manera similar se pueden determinar iones sulfatos en matrices de suelos; el cambio se daría en la cuantificación de la incertidumbre ya que la fórmula es variable para las magnitudes relacionadas.
4. Se pueden identificar otras fuentes de incertidumbre mediante el diagrama de Ishikawa (diagrama de pescado), se recomienda considerar las más potenciales de acuerdo a las incertidumbres asociadas.
5. Cuando se identifiquen parámetros que aporten mayores incertidumbres a los métodos de ensayos estos deben ser tratados para reducirlos o minimizar su efecto en desarrollo del proceso del mismo.

BIBLIOGRAFÍA

- Aponte, M. (2010). validación y documentación de la determinación de sulfatos y cloro residual libre en aguas en el laboratorio aliscca Ltda (Proyecto de grado, requisito parcial para optar al título de químico industrial) Archivo digital.
<https://repositorio.utp.edu.co/server/api/core/bitstreams/e4ad0a22-3f1d-49dd-bd63-d6dacd3fba67/content>
- Martínez, F. (2009). Calibración de un espectrofotómetro UV-Visible y evaluación de la incertidumbre (tesis para optar el título de licenciado en química) Archivo digital.
<http://riul.unanleon.edu.ni:8080/jspui/retrieve/2738>
- Universidad Tecnológica De Pereira [UTP]. (2010). Actualización del manual del laboratorio de análisis de alimentos del programa de tecnología de la Universidad Tecnológica de Pereira.
<https://repositorio.utp.edu.co/server/api/core/bitstreams/86e7d309-68d3-4d63-a7d8-b8c2f340fa7b/content>
- 360 concreto (2019, Julio). Lo que debes saber sobre el ataque de sulfato en el concreto.
<https://360enconcreto.com/blog/detalle/ataque-de-sulfato-en-el-concreto/>
- Ministerio De Vivienda, construcción y saneamiento (2021). Reglamento nacional de edificaciones E060.
https://www3.vivienda.gob.pe/dnc/archivos/Estudios_Normalizacion/Normalizacion/normas/E060_CONCRETO_ARMADO.pdf
- Universidad De Jaen – España, (2010). Análisis de aguas.
http://www4.ujaen.es/~mjayora/docencia_archivos/Quimica%20analitica%20ambiental/tema%2010.pdf
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. (2017) Estándar Methods For The Examination Of Water And Wastewater 23RD EDITION, 4500- 2- SO_4^{2-} E. Turbidimetric Method
- Grupo Líder World (2021). Validación de métodos de ensayo fisicoquímicos
<https://grupoliderworld.pe/plataformavirtual/>.
- Grupo Líder World (2021). Estimación de la incertidumbre en métodos de ensayo fisicoquímico en el marco de la norma ISO/IEC 17025:2017.
<https://grupoliderworld.pe/plataformavirtual/>.
- Norma Técnica Peruana (2017). ISO/IEC 17025: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- Eurolab – España (2012). Guía CG 4 EURACHEM /CITAC Cuantificación de la

Incertidumbre en Medidas Analíticas

- Mettler-Toledo AG, Analytical (2015). Espectrofotometría UV/VIS Fundamentos y aplicaciones.
- Vogel, Arthur. (1960). Química analítica cuantitativa (2da edición). Buenos aires-Argentina, Editorial-Kapelus.
- Torres, J. Grupo 7 – Sulfatos y Sulfitos.
<https://www.mineralesweb.es/sulfatos.htm>
- Rodríguez, R. (2010). determinación de sulfato por el método turbidimétrico en aguas y aguas residuales. Validación del método.
- Norma Técnica Peruana (2015, mayo). NTP 339.178:2015. Suelos. Método de ensayo normalizado para la determinación cuantitativa de sulfatos solubles en suelos y agua subterránea.
- Autoridad Nacional del Agua. Protocolo Nacional Para el Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales (Resolución Jefatural N°010-2016-ANA).
sinia.minam.gob.pe/sites/default/files/siar-uno/archivos/public/docs/1475.pdf
- Nataly Melisa, Raqui Marmanillo. 2021. Tesis “Validación de un método turbidimétrico modificado frente al método normalizado en muestras de agua a diferentes concentraciones de sulfato”.

ANEXOS

ANEXO 1

Matriz de consistencia: “Validación del método de ensayo modificado, por espectrofotometría VIS en la determinación de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto

Título del trabajo			Tesis	
“Validación del método de ensayo modificado, por espectrofotometría VIS en la determinación de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto”			Romeo Loyo Ayala	
Problema de investigación	Objetivos de investigación	Hipótesis del trabajo	Sistema de variables	Metodología
Problema principal ¿Cómo validar un método de ensayo modificado empleando espectrofotometría VIS en la determinación de sales de sulfato que reducen la resistencia mecánica del concreto? Problema específicos a) ¿Cómo verificar la exactitud y precisión de la longitud de onda del espectrofotómetro GENESYS 30 para el uso en la validación del método de ensayo modificado? b) ¿Cómo evaluar los parámetros de linealidad, límites de detección, cuantificación, repetibilidad, incertidumbre y exactitud en la validación del método de ensayo modificado? c) ¿Cómo verificar la aplicabilidad del método de ensayo validado en muestras de agua del riachuelo del asentamiento humano de Yanama?	Objetivos generales Validar el método de ensayo modificado empleando la espectrofotometría VIS para determinar las sales de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto. Objetivos específicos a) Verificar la exactitud y precisión de la longitud de onda del espectrofotómetro Genesys 30 para el uso en la validación del método de ensayo modificado. b) Evaluar los parámetros de linealidad, límites de detección, cuantificación, repetibilidad, incertidumbre y exactitud en la validación del método modificado para la determinar las sales de sulfatos. c) Verificar la aplicación práctica del método validado en muestras de agua del riachuelo del asentamiento humano de Yanama.	Hipótesis principal Se cuenta con la validación del método modificado empleando la espectrofotometría VIS para determinar las sales de sulfatos en matriz de agua que reducen la resistencia mecánica del concreto determinando los parámetros adecuados de acuerdo a la directriz de validación del INACAL. Hipótesis específicas a) Se realiza la verificación de la exactitud y precisión de la longitud de onda del espectrofotómetro GENESYS 30 usado en la validación del método de ensayo modificado. b) La validación del método modificado se logra obteniendo resultados aceptables de la linealidad, límites de detección, cuantificación, repetibilidad, exactitud y estimando la incertidumbre asociada. c) Se verifica la aplicación práctica del método validado usando muestras de agua del riachuelo del asentamiento humano de Yanama.	Variable independiente X= Validación del método de ensayo modificado Variable dependiente	Tipo de investigación por la naturaleza de la información es cuantitativa. El estudio es de la forma aplicada porque se tiene un enunciado problema, recolección de datos, información, crítica de datos y fuente, formulación de hipótesis e interpretación de los resultados Nivel de investigación El desarrollo de esta investigación es de diseño no experimental que la variable ya que la variable independiente no ha sido manipulada para comprobar cómo es afectada la variable dependiente diseño de la investigación No experimental esquema metodológico Deductivo, analítico y comparativo población. Muestras de matriz de agua del riachuelo centro poblado de Yanama-Carmen Alto - Ayacucho Muestras Soluciones de concentración conocida Muestras en blanco y muestras representativas de agua Técnicas Observación Análisis de datos Distribución normal y pruebas de normalidad de Anderson Darling - t de student - F de fisher - Valor de p value - Ensayos de laboratorio - Físicos- Químicos Materiales y equipos de laboratorio - Ácido clorhídrico, nítrico, cloruro de bario, glicerina, sulfato de

ANEXO 2

Certificado de calibración de balanza analítica



VMC EQUIPOS & LABORATORIOS S.A.C.

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

LM-4169-2022

Página : 1 de 3
Fecha de Emisión : 2022-07-25

1. SOLICITANTE
DIRECCION : INGEOTECON E.I.R.L.
MZA. P2 LOTE. 8 A.H. COVADONGA AYACUCHO - HUAMANGA - AYACUCHO

2. EQUIPO
Marca : BALANZA
Modelo : CHAUS
Serie : PR224/E
Alcance : 220 g
División mínima (d) : 0,0001 g
Valor de verificación (e) : 0,001 g
Capacidad mínima : 0,01 g
Clase de Exactitud : I
ΔT Local : 23,2 °C hasta 24,3 °C
Coeficiente Deriva Temperatura : 0,00001 / °C
Código Identificación : NO INDICA
Ubicación : NO INDICA
Tipo : Electrónica

3. FECHA DE CALIBRACIÓN
La calibración se realizó el 25 de Julio de 2022.

4. MÉTODO DE CALIBRACIÓN
CALIBRACIÓN EFECTUADA SEGÚN: NMP-003-2009 y Procedimiento de Calibración de Balanzas de Funcionamiento No Automático Clase I y Clase II PC-011 4ta. Edición: 2010 del SNM/INDECOPI.

5. PATRÓN DE CALIBRACIÓN
Se utilizó Pesas Patrones con Certificado: PE21-C-0355 trazable a patrones nacionales del INACAL/DI.

6. RESULTADOS
6.1 Inspección Visual:

Ajuste de Cero	Tiene	Escala	No Tiene
Oscilación Libre	Tiene	Cursor	No Tiene
Plataforma	Tiene	Nivelación	Tiene
Sistema de Traba	No Tiene		

6.2 Los ensayos ejecutados se describen en las páginas siguientes.

7. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN:
Lectura corregida en uso: $R_{\text{corregida}} = R - 0,00 \times 10^{-12} R$
Para cualquier valor de lectura: $U_R = 2 \sqrt{1,690 \times 10^{-1} g^2 + 5,74 \times 10^{-13} R^2}$ R = Valor de Lectura en g
La incertidumbre asociada a las mediciones ejecutadas se ha calculado con un factor de cobertura K= 2 para un nivel de confianza de 95%.

8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES:
Se colocó una etiqueta autoadhesiva color verde con la indicación "CALIBRADO"
La capacidad mínima para este tipo de balanza según la NMP-003-2009 (2da. Edición) es de 0,01 g
La periodicidad de la calibración está en función del uso, conservación y mantenimiento del equipo o segmentos vigentes.



PROHIBIDA LA REPRODUCCION TOTAL O PARCIAL DE ESTE DOCUMENTO SIN LA AUTORIZACION DE VMC EQUIPOS & LABORATORIOS S.A.C.
Cel.: 992 175 679 / 955 423 790 / 993 348 343
ventas@vmcequilab.com.pe - ventas1@vmcequilab.com.pe - ventas2@vmcequilab.com.pe
www.vmcequilab.com.pe

6.2.1 Ensayo de Repetibilidad:

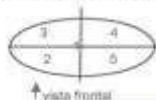
Condiciones ambientales		Temperatura (°C)		H.Relativa (%)	
		Inicial	Final	Inicial	Final
		23.2	24.3	84	65

Medición N°	Carga L1 = 110,0000 g		Carga L2 = 220,0000 g	
	I (g)	E (mg)	I (g)	E (mg)
1	110,0000	0,0	120,0000	-100 000,0
2	109,9999	-0,1	119,9999	-100 000,1
3	110,0000	0,0	120,0000	-100 000,0
4	110,0000	0,0	120,0000	-100 000,0
5	109,9999	-0,1	119,9999	-100 000,1
6	110,0000	0,0	120,0000	-100 000,0
7	110,0000	0,0	120,0000	-100 000,0
8	110,0000	0,0	120,0000	-100 000,0
9	109,9999	-0,1	119,9999	-100 000,1
10	110,0000	0,0	120,0000	-100 000,0

$E = (I100 - L) - L$

CARGA (g)	Emax - Emin (mg)	e.m.p.(s) (mg)
110,0000	0,1	2,0
220,0000	0,1	3,0

6.2.2 Ensayo de Excentricidad:



Posic. de la carga	Carga Mínima* (0,0010 g)		Carga L (70,0000 g)			e.m.p. (s)
	I (g)	Eo (mg)	I (g)	E (mg)	Ec (mg)	
	1	0,0010	0,0	70,0000	0,0	2,0 mg
2	0,0010	0,0	70,0000	0,0	0,0	2,0 mg
3	0,0010	0,0	70,0000	0,0	0,0	2,0 mg
4	0,0010	0,0	70,0000	0,0	0,0	2,0 mg
5	0,0010	0,0	70,0000	0,0	0,0	2,0 mg

* Valor entre 0 y 10e

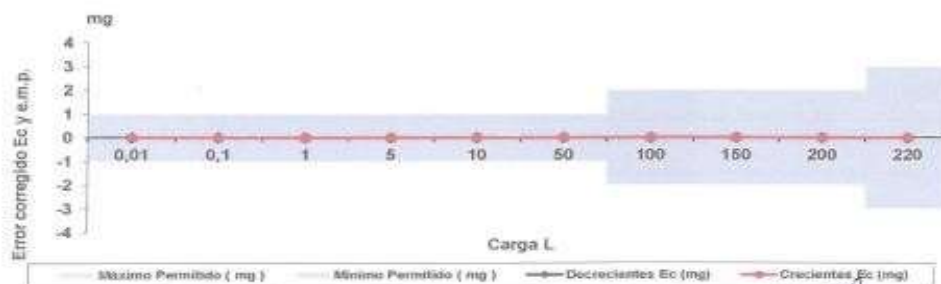
$E = (I100 - L) - L$

$Ec = E - Eo$

6.2.3 Ensayo de Pesaje:

Carga L (g)	CRECIENTES			DECRECIENTES			e.m.p. ± (mg)
	I (g)	E (mg)	Ec (mg)	I (g)	E (mg)	Ec (mg)	
	0,0010	0,0010	0,0	0,0010	0,0	0,0	1,0
0,0100	0,0100	0,0	0,0	0,0100	0,0	0,0	1,0
0,1000	0,1000	0,0	0,0	0,1000	0,0	0,0	1,0
1,0000	1,0000	0,0	0,0	1,0000	0,0	0,0	1,0
5,0000	5,0000	0,0	0,0	5,0000	0,0	0,0	1,0
10,0000	10,0000	0,0	0,0	10,0000	0,0	0,0	1,0
50,0000	50,0000	0,0	0,0	50,0000	0,0	0,0	1,0
100,0000	100,0000	0,0	0,0	100,0000	0,0	0,0	2,0
150,0000	150,0000	0,0	0,0	150,0000	0,0	0,0	2,0
200,0000	200,0000	0,0	0,0	200,0000	0,0	0,0	2,0
220,0000	220,0000	0,0	0,0	220,0000	0,0	0,0	3,0

6.2.4 Gráfica de Resultados:



Nota. (Sistema de gestión de calidad INGEOTECN E.I.R.L, 2021)

Certificado de calibración para el espectrofotómetro Genesys 30



Página 1 de 3

Av los colibries Mz S3 Lt05 Urb San Judas Tadeo - Trujillo

RUC: 20607732460 +51 949 673 288



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN N° CCI21-07

Página 2 de 3

4. LUGAR DE CALIBRACIÓN

LABORATORIO QUIMICO (INGEOTECON) DE LA ROMEO LOYO AYALA
NO ESPECIFICA

5. CONDICIONES AMBIENTALES

	Inicial	Final
Temperatura °C	23.1	22.7
Humedad Relativa %HR	45.0	50.0

6. TRAZABILIDAD

Este certificado de calibración documenta la trazabilidad a los patrones internacionales, que realizan las unidades de medida de acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades (SI).

Marca	Modelo	Serie	Patrón utilizado
SPECTRONIC	333150	3257143018	Densidad Neutra(10 % r)
SPECTRONIC	333150	3257143018	Densidad Neutra(50 % r)

7. OBSERVACIONES

(*) Código no estaba indicado en una etiqueta adherida al instrumento, al momento de la calibración.
La incertidumbre reportada en el presente certificado es la incertidumbre expandida de medición que resulta de multiplicar la incertidumbre estándar por el factor de cobertura $k=2$. Generalmente, el valor de la magnitud está dentro del intervalo de los valores determinados con la incertidumbre expandida con una probabilidad de aproximadamente 95 %.
Las lecturas se iniciaron luego de un tiempo de estabilización de los componentes internos del instrumento, el equipo llevaba más de 2 horas de encendido.
Con fines de identificación se colocó una etiqueta autoadhesiva de color verde con la indicación "CALIBRADO".
La periodicidad de la calibración depende del uso, mantenimiento y conservación del instrumento de medición.

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN N°
CCI21-07

Página 3 de 3

8. RESULTADOS

RESULTADO DE LA CALIBRACIÓN EN TRANSMITANCIA (% τ)

FILTRO DE REFERENCIA	VALOR DEL PATRÓN (% τ)	INDICACIÓN DEL INSTRUMENTO (% τ)	ERROR (% τ)	INCERTIDUMBRE (% τ)
Densidad Neutra(10 % τ)	8.30	8.0	-0.3	0.09
Densidad Neutra(10 % τ)	9.70	9.4	-0.3	0.09
Densidad Neutra(50 % τ)	49.40	48.0	-1.4	0.21

RESULTADO DE LA CALIBRACIÓN EN ABSORBANCIA (α)

FILTRO DE REFERENCIA	VALOR DEL PATRÓN (α)	INDICACIÓN DEL INSTRUMENTO (α)	ERROR (α)	INCERTIDUMBRE (α)
Densidad Neutra(10 % τ)	1.013	1.023	0.010	0.0021
Densidad Neutra(50 % τ)	0.306	0.307	0.001	0.0047

RESULTADO DE EXACTITUD FOTOMETRICA

FILTRO DE REFERENCIA	% ERROR	TOLERANCIA(*)
Densidad Neutra(10 % τ)	1.00	±2 % Optimo
Densidad Neutra(50 % τ)	0.40	±3 % Aceptable

(*) Valores tomados como referencia de la USP

Nota. (Sistema de gestión de calidad INGEOTECON E.I.R.L, 2021)

ANEXO 4

Reporte de prueba de producción y verificación de operatividad del sistema

Production Test Report

Thermo Fisher Scientific certifies that this instrument conforms to, or exceeds, all Thermo Fisher Scientific's current factory test specifications listed below. Note that factory performance requirements are generally more demanding than the published guaranteed specifications found on our specification sheets and brochures.

Instrument: GENESYS 30 Visible Spectrophotometer
Serial Number: 9A1W117103
Test Conditions: 28.6 °C 30.0 %RH
Performed by: Zhou pengpeng Date: 2020-04-28

Wavelength Accuracy ¹		Specification: ± 1.5nm			
Expected Value		Measured Value		Difference	
585.9 nm		586.0	nm	0.1	nm
807.7 nm		807.6	nm	-0.1	nm
Wavelength Repeatability ²		Specification: Max - Min < 0.5nm			
Expected Value	Min. Measured	Max. Measured		Difference	
585.9 nm	586.0 nm	586.0	nm	0.0	nm
Photometric Accuracy ³ at 1.0A		Specification: ±0.0070A			
	Expected Value	Measured Value		Difference	
@440 nm	1.1236	1.1254	A	0.0018	A
@546.1 nm	1.0389	1.0383	A	-0.0006	A
@635 nm	1.0123	1.0115	A	-0.0008	A
Photometric Accuracy ³ at 2.0A		Specification: ±0.0140A			
	Expected Value	Measured Value		Difference	
@440 nm	2.2360	2.2429	A	0.0069	A
@546.1 nm	2.0671	2.0663	A	-0.0008	A
@635 nm	2.0148	2.0119	A	-0.0029	A
Stray Light ⁴					
Specification		Measured Value			
<0.05%T, 340nm		0.0136	%T		
<0.05%T, 400nm		0.0035	%T		
Photometric Noise ⁵					
Specification		Measured Value			
<0.0007, 0A		0.0001	A		
<0.0014, 1A		0.0000	A		
<0.0025, 2A		0.0000	A		

¹ Wavelength Accuracy is measured using a Didymium glass filter.

² Wavelength repeatability is measured as peak-to-peak difference of 10 measurement at 585nm using a glass Didymium filter.

³ Photometric Accuracy measured at using a calibrated Neutral Density Glass filter. Allowed tolerance is the sum of the calibration uncertainty and the instrument factory performance specification.

⁴ Stray Light is measured using a cut-off filter.

⁵ Photometric Noise is measured as RMS values at 900nm and calculated from 10 individual measurements.

Thermo Fisher Scientific

ThermoFisher
SCIENTIFIC

Trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

SISTEMA DE VALIDACION GENESYS 30

Cliente :

Sistema : **Espectrofotómetro VIS GENESYS 30**
Nro de Serie: **9A1W117103**

Set de Estándares de Longitud de Onda : 840-253200

Número de Serie: SA1463
Fecha de Calibración: 11 de Mayo del 2020

Set de Estándares de Absorbancia : RM-1N2N3N

Número de Serie: 25214
Fecha de Calibración: 11 de Julio del 2020

SISTEMA DE VALIDACION

EXACTITUD Y PRECISION DE LONGITUD DE ONDA

Tipo de Filtro	Posicion nominal del Pico	Rango	Tolerancia del Filtro	Tolerancia del Equipo	Rango Permitido (nm)	Valor Medido	Pasa/Falla
Holmium	360.8 nm	355 a 365	0.30	1.0	359.5 - 362.1	361.0	Pasa
Holmium	418.7 nm	415 a 425	0.30	1.0	417.4 - 420.0	419.0	Pasa
Holmium	445.6 nm	440 a 450	0.30	1.0	444.3 - 446.9	446.0	Pasa
Holmium	536.6 nm	530 a 540	0.30	1.0	535.3 - 537.9	537.0	Pasa
Holmium	637.6 nm	634 a 644	0.30	1.0	636.3 - 638.9	637.0	Pasa

EXACTITUD Y PRECISION FOTOMETRICA

Filtro	Longitud de Onda	Valor Nominal	Tolerancia del Filtro	Tolerancia del Equipo	Rango Permitido (Abs)	Valor Medido	Pasa/Falla
67645	440.0 nm	1.0227	0.0027	0.0050	1.0150 - 1.0304	1.020	Pasa
	465.0 nm	0.9611	0.0027	0.0050	0.9534 - 0.9688	0.960	Pasa
	546.1 nm	0.9973	0.0027	0.0050	0.9896 - 1.0050	0.998	Pasa
	590.0 nm	1.0783	0.0027	0.0050	1.0706 - 1.0860	1.079	Pasa
	635.0 nm	1.0487	0.0027	0.0050	1.0410 - 1.0564	1.050	Pasa
65893	440.0 nm	0.7174	0.0027	0.0050	0.7097 - 0.7251	0.718	Pasa
	465.0 nm	0.6749	0.0027	0.0050	0.6672 - 0.6826	0.677	Pasa
	546.1 nm	0.6999	0.0027	0.0050	0.6922 - 0.7076	0.703	Pasa
	590.0 nm	0.7557	0.0027	0.0050	0.7480 - 0.7634	0.759	Pasa
	635.0 nm	0.7352	0.0027	0.0050	0.7275 - 0.7429	0.739	Pasa
67667	440.0 nm	0.5681	0.0027	0.0050	0.5604 - 0.5758	0.566	Pasa
	465.0 nm	0.5282	0.0027	0.0050	0.5205 - 0.5359	0.527	Pasa
	546.1 nm	0.5247	0.0027	0.0050	0.5170 - 0.5324	0.525	Pasa
	590.0 nm	0.5582	0.0027	0.0050	0.5505 - 0.5659	0.559	Pasa
	635.0 nm	0.5656	0.0027	0.0050	0.5579 - 0.5733	0.567	Pasa

Reporte : **ST2018-289**

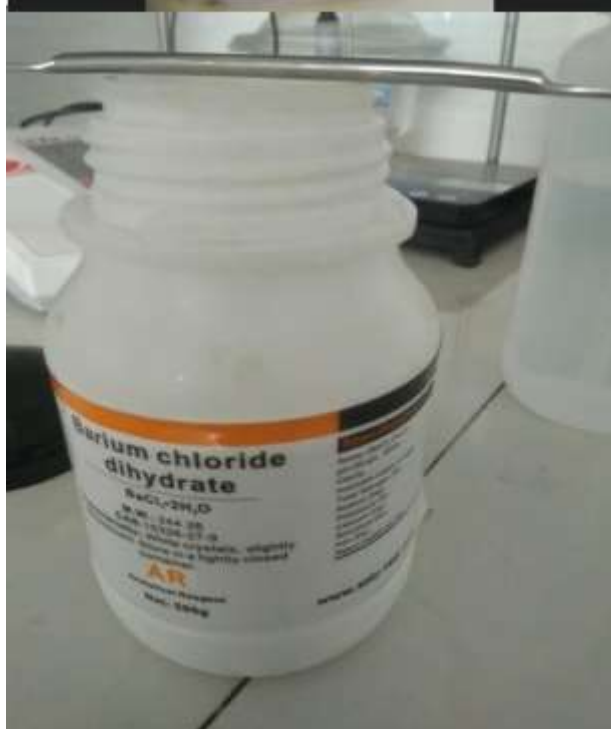
Fecha : **Martes, 24 de Julio 2021**

ThermoFisher
SCIENTIFIC

Nota. (Sistema de gestión de calidad INGEOTECON E.I.R.L, 2021)

ANEXO 5

Reactivos (sulfato de sodio anhidro y cloruro de bario) usados en la validación



ANEXO 6

Certificado de análisis del cloruro de sodio usado en la validación



Central Drug House (P) Ltd.
 AN ISO 9001:2015 COMPANY
 Manufacturers of : Laboratory Fine Chemicals & Dehydrated Culture Media

CERTIFICATE OF ANALYSIS
SODIUM CHLORIDE AR/ACS

PRODUCT CODE	642243	Batch No. : 080317
SYNONYMS	-	Mfg. : Mar. 2019
C.I. NO.	-	Best Before : Feb. 2024
CASR NO.	[7647-14-5]	
ATOMIC OR MOLECULAR FORMULA	NaCl	
ATOMIC OR MOLECULAR WEIGHT	58.44	
PROPERTIES	Very slightly soluble in alcohol. Its solubility in water is decrease by HCl. Almost insoluble in concentrated HCl.	

NaCl

PARAMETER	LIMIT	OBSERVED
Description	A white crystalline powder or colourless crystals.	White crystalline powder.
Solubility	10% solution in water is clear and colourless.	Complies
Identification	Passes test.	Passes test
Minimum Assay (argentometric; after ignition)	99.5%	99.97%
pH of (5% soln.)	5 - 8	7.7
MAXIMUM LIMIT OF IMPURITIES		
Loss on drying (at 105°C, for 2 hrs.)	0.5%	0.4%
Insoluble matter	0.003%	0.001%
Acidity or alkalinity	Passes test.	Passes test
Ammonium (NH ₄)	0.0005%	Less than 0.0005%
Ferrocyanide [Fe(CN) ₆]	Passes test.	Passes test
Nitrate (NO ₃)	0.0005%	Less than 0.0005%
Nitrite	Passes test.	Passes test
Nitrogen compounds	0.001%	Less than 0.001%
Phosphate (PO ₄)	0.0005%	Less than 0.0005%
Sulphate (SO ₄)	0.002%	Less than 0.002%
Arsenic (As)	0.0001%	Less than 0.0001%
Barium (Ba)	0.001%	Less than 0.001%
Bromide	0.005%	Less than 0.005%
Calcium (Ca)	0.002%	Less than 0.002%
Copper (Cu)	0.0002%	Less than 0.0002%
Iron (Fe)	0.0002%	Less than 0.0002%
Iodide	Passes test.	Passes test
Heavy metals (as Pb)	0.0005%	Less than 0.0005%
Magnesium (Mg)	0.001%	Less than 0.001%
Potassium	0.005%	Less than 0.005%

Remarks : Sample complies as per above specification.

ANALYST

MANAGER (Q.C.)



In compliance with standard specifications of CDH
This CDA has been generated electronically and it is valid without signature.

Corp. Office : 712B, Vardaan House, Ansari Road,
 Daryaganj, New Delhi-110002 (India) | Phone : +91-11-49404040 (100 Lines) | E-mail : sales@cdhfinechemical.com
 Fax : +91-11-49404050, 23280932 | expert@cdhfinechemical.com

cdhfinechemical.com



Nota. (Sistema de gestión de calidad INGEOTECON E.I.R.L, 2021)

ANEXO 7

Algunos equipos usados en el desarrollo de la validación



Nota. (Laboratorio de INGEOTECON E.I.R.L, 2021)

ANEXO 8

Algunos materiales usados para desarrollar la validación (fiolas, piseta, dispositivo de filtración, pipetas volumétricas y graduadas, vasos de precipitados, matraz Erlenmeyer)



Nota. (Laboratorio de INGEOTECON E.I.R.L, 2021)

ANEXO 9

Evaluación de linealidad mediante la obtención de una curva de calibración con concentraciones muestras de concentración conocida



Nota. (Laboratorio de INGEOTECON E.I.R.L, 2021)

ANEXO 10

Evaluación del parámetro de repetibilidad en la validación del método



Nota. (Laboratorio de INGEOTECON E.I.R.L, 2021)

ANEXO 11

Procedimiento de referencia normativa NTP 339.179 para la validación del método de

NORMA TÉCNICA PERUANA	NTP 339.178 2002 (revisada el 2015)
----------------------------------	--

Comisión de Normalización y de Fiscalización de Barreras Comerciales no Arancelarias - INDECOPI Calle de La Prosa 104, San Borja (Lima 41) Apartado 145	Lima, Perú
--	------------

**SUELOS. Método de ensayo normalizado para la
determinación cuantitativa de sulfatos solubles en suelos y
agua subterránea**

SOILS. Standard test method for determining water soluble sulfate ion content for soils and ground water

**2015-05-14
1ª Edición**

R.0060-2015/CNB-INDECOPI. Publicada el 2015-05-24	Precio basado en 15 páginas
I.C.S.: 93.020	ESTA NORMA ES RECOMENDABLE
Descriptores: Cloruros y sulfatos, suelos, agua subterránea, contenido cuantitativo	

© INDECOPI 2015

ensayo.

6. MÉTODO B (MÉTODO TURBIDIMÉTRICO)

6.1 Resumen del método

El ión sulfato se convierte en sulfato de bario en suspensión, bajo condiciones controladas. Se adiciona una solución de glicerina y cloruro de sodio para estabilizar la suspensión y minimizar interferencias. La turbidez resultante se mide con un colorímetro fotoeléctrico o espectrofotómetro y se compara en una curva preparada con una solución estándar de sulfato.

© INDECOPI 2015 – Todos los derechos son reservados

NORMA TÉCNICA
PERUANA

NTP 339.178
11 de 15

6.2 Interferencias

6.2.1 Se debe eliminar la materia insoluble. Los colores oscuros que no pueden ser compensados por el procedimiento interfieren con la medida del sulfato de bario (BaSO_4) suspendido.

6.2.2 Aunque en el agua se encuentran normalmente otros iones que aparentemente no interfieren, la formación de la suspensión de sulfato de bario es muy crítica. Este método es más adecuado como un procedimiento de control cuando la concentración y tipo de impurezas presentes en el agua son relativamente constantes. Las determinaciones que sean dudosas deberían verificarse por el Método A en algunos casos, o por el procedimiento sugerido en la NOTA 6.

6.3 Aparatos

Fotómetro: o espectrofotómetro adecuado para medidas entre 350 nm y 425 nm, siendo

6.2.2 Aunque en el agua se encuentran normalmente otros iones que aparentemente no interfieren, la formación de la suspensión de sulfato de bario es muy crítica. Este método es más adecuado como un procedimiento de control cuando la concentración y tipo de impurezas presentes en el agua son relativamente constantes. Las determinaciones que sean dudosas deberían verificarse por el Método A en algunos casos, o por el procedimiento sugerido en la NOTA 6.

6.3 Aparatos

Fotómetro: o espectrofotómetro adecuado para medidas entre 350 nm y 425 nm, siendo preferible el rango de 380 nm a 400 nm. La celda para el instrumento deben tener un paso de luz a través de la muestra de aproximadamente 40 mm, y debería contener cerca de 50 mL de muestra. Las prácticas de fotómetros de filtro y fotométricas referidas en este método deberán estar conformes a la Norma ASTM E60 los espectrofotómetros deberán estar conforme a la Norma ASTM E275.

6.4 Reactivos

6.4.1 **Cloruro de bario:** cristales de cloruro de bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

6.4.2 **Solución de glicerina (1+1):** mezcle un volumen de glicerina con un volumen de agua (alternativamente se puede usar una solución de carboximetilcelulosa de sodio (10 g/L)).

6.4.3 **Solución de cloruro de sodio (240 g/L):** disolver en agua 240 g de cloruro de sodio (NaCl) (aproximadamente 500 mL) previamente acidificada con 20 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl , gravedad específica 1,19), y diluir a 1 L con agua. Filtre la solución si tiene turbidez.

© INDECOP1 2015 – Todos los derechos son reservados

NORMA TÉCNICA
PERUANA

NTP 339.178
12 de 15

6.4.4 **Solución estándar de sulfato (1 mL = 0,100 mg SO_4^{2-}):** disolver en agua 0,1479 g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y diluir con agua a 1 L en un frasco volumétrico. Estandarizar con el procedimiento descrito en el apartado 6.5.

6.5 Calibración

Seguir el procedimiento dado en el apartado 6.6, utilizando las cantidades apropiadas de solución estándar de sulfato preparadas según se indica en el apartado 6.4.4, y preparar una curva de calibración mostrando el contenido de ión sulfato (en miligramos por litro) frente a las correspondientes lecturas fotométricas (NOTA 5). Preparar estándares, por dilución

6.4.4 Solución estándar de sulfato ($1 \text{ mL} = 0,100 \text{ mg SO}_4^{2-}$): disolver en agua 0,1479 g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y diluir con agua a 1 L en un frasco volumétrico. Estandarizar con el procedimiento descrito en el apartado 6.5.

6.5 Calibración

Seguir el procedimiento dado en el apartado 6.6, utilizando las cantidades apropiadas de solución estándar de sulfato preparadas según se indica en el apartado 6.4.4, y preparar una curva de calibración mostrando el contenido de ión sulfato (en miligramos por litro) frente a las correspondientes lecturas fotométricas (NOTA 5). Preparar estándares, por dilución con agua, de 0,0 mL; 2,0 mL; 5,0 mL; 10,0 mL; 15,0 mL; 20,0 mL; 30,0 mL; 40,0 mL y 50,0 mL de solución estándar de sulfatos, hasta un volumen de 50 mL en frascos volumétricos. Estas soluciones tendrán concentraciones de ión sulfato de 0,0 mg/L; 4,0 mg/L; 10,0 mg/L; 20,0 mg/L; 30,0 mg/L; 40,0 mg/L; 60,0 mg/L; 80,0 mg/L y 100,0 mg/L (ppm), respectivamente.

NOTA 5: Se debe preparar una curva para cada fotómetro y se debe preparar una nueva curva si se necesita cambiar la celda, la lámpara, o el filtro, o si se tiene que hacer algún otro cambio en el instrumento o en los reactivos. Comprobar la serie de la curva de ensayo probando dos o más soluciones de concentración conocida de sulfato.

6.6 Procedimiento

6.6.1 Pipetear en un vaso de 200 mL, 50 mL de la muestra clara del extracto de suelo (o de la muestra de agua subterránea) conteniendo entre 0,5 y 5 mg de ión sulfato (NOTA 6). Diluir a 50 mL con agua si fuera necesario, y añadir 10 mL de solución de glicerina (o alternativamente la solución de carboximetilcelulosa de sodio, véase 6.4.2) y 5 mL de solución de NaCl. Si se usa una muestra menor de 50 mL utilizar el factor de dilución apropiado.

NOTA 6: La solubilidad del BaSO_4 es tal que puede haber dificultad en la determinación de concentraciones de ión sulfato menores de 10 mg/kg. Esto se puede solucionar por concentración de la muestra o por adición de 5 mL de solución estándar de sulfato ($1 \text{ mL} = 0,100 \text{ mg SO}_4^{2-}$) a la muestra antes de diluirla a 50 mL. Es decir se añadirán 0,5 mg de SO_4^{2-} a la muestra, los cuales deben ser sustraídos del resultado final.

6.6.2 Llenar una celda de 40 mm con la solución de la muestra; limpiarla con un paño limpio y seco, y colocarla en el compartimento de celda. Ajuste el colorímetro a CERO de absorbancia (100 % de transmitancia) con esta solución (blanco). Esto compensa

© INDECOP12015 – Todos los derechos son reservados

la presencia de materia insoluble en ácido que no haya sido filtrada, la presencia de color, o ambos.

6.6.3 Regresar la solución de la celda al vaso y adicionar, con agitación, 0,3 g de cristales de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NOTA 7). Continuar agitando suavemente la solución por 1 minuto. Dejar reposar por 4 minutos y agite otra vez por 15 segundos. Llenar la celda como se explicó antes, e inmediatamente realizar las lecturas con el fotómetro.

NOTA 7: la agitación deberá ser a velocidad constante en todas las determinaciones. Se adecuan a este propósito los agitadores magnéticos.

6.6.4 Si se sospecha de interferencias, diluya la muestra con igual volumen de agua, y determine la concentración de sulfato nuevamente. Si el valor determinado es la mitad que en la muestra sin diluir, se asume que no hay interferencia.

6.7 Cálculos

6.7.1 Convertir las lecturas del fotómetro obtenidas con la muestra a miligramos por litro de ión sulfato (SO_4^{2-}), utilizando la curva de calibración descrita en el apartado 6.5.

6.7.2 Calcular el contenido del ión sulfato en muestras de suelo como sigue:

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ (mg/kg, no corregido por la humedad)} = \frac{100\text{g de suelo} \times (\text{ppm de la curva})}{M}$$

Donde:

M = gramos de muestra de suelo utilizados.

Ejemplo: para suelos

$$\frac{100}{M} = \frac{300 \text{ mL de agua}}{50 \text{ mL de alicuota}} \Rightarrow M = 16,6667 \text{ g}$$

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ (mg/kg, corregido por la humedad)} = \frac{\text{Sulfatos (mg/kg con humedad)} \times 100}{(100 - \% \text{ Humedad})}$$

6.7.3 Calcular el contenido del ión sulfato en muestras de agua como sigue:

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ (mg/L, ppm)} = \frac{(\text{ppm de la curva}) \times 1000}{M}$$

Donde:

M = mL de muestra de agua utilizados.

6.8 Reporte

6.8.1 En el caso de muestras de suelo, reporte el contenido del ión sulfato como se ha calculado en el apartado 6.7.2 (base seca) en mg/kg. Redondee el valor al entero.

6.8.2 Para el caso de muestras de agua el resultado se reportará en mg/L o ppm, como se ha calculado en el apartado 6.7.3.

6.9 Precisión y sesgo estadístico

No se dispone de datos para evaluar la precisión y sesgo estadístico de este método de ensayo.

Nota. (Norma Técnica Peruana 339.178, 2021)

ANEXO 12

Certificado de calibración de horno por un ente acreditado

	LABORATORIO DE CALIBRACIÓN ACREDITADO POR EL ORGANISMO DE ACREDITACIÓN INACAL-DA CON REGISTRO N°LC - 020	
Registro N°LC - 020		
CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN		
N° de Certificado: N° de Orden de trabajo: Solicitante: Dirección: Instrumento de Medición: Identificación: Marca: Modelo: Serie: Ubicación: Fecha de calibración: Tipo de ventilación: Posición de ventilación: Superficies internas: Carga utilizada (%): Tipo de Indicador: Intervalo de Indicación (del indicador): Resolución (del indicador): Tipo de Selector: Intervalo de Indicación (del selector): Resolución (del selector): Temperatura de calibración:	0021-TPES-C-2022 0122 INGEOTECON CONTRATISTAS Y EJECUTORES E.I.R.L. Mza. P2 Lote: 8 A.H. Covadonga Ayacucho - Huamanga - Ayacucho HORNO HIRN-001 PINZUAR PG 190 298 ÁREA DE HUMEDAD 2022-03-04 Ventilación forzada Abierto 3 50% Digital 40 °C a 200 °C 0,1 °C Digital 40 °C a 200 °C 0,1 °C 60 °C ± 5 °C ; 110 °C ± 5 °C	La incertidumbre reportada en el presente certificado es la incertidumbre expandida de medición que resulta de multiplicar la incertidumbre estándar combinada por el factor de cobertura $k=2$. Este valor ha sido calculado para un nivel de confianza aproximado de 95%, determinada según la "Guía para la Expresión de la incertidumbre en la medición". Los resultados son válidos en el momento y en las condiciones de la calibración. Al solicitante le corresponde disponer en su momento la ejecución de una recalibración, la cual está en función del uso, conservación y mantenimiento del instrumento de medición o a reglamentaciones vigentes. PESATEC PERU S.A.C. no se responsabiliza de los perjuicios que pueda ocasionar el uso inadecuado de este instrumento, ni de una incorrecta interpretación de los resultados de la calibración aquí declarados. Una copia de este documento será mantenida en archivo electrónico en el laboratorio por un periodo de por lo menos 4 años.
	Fecha de Emisión  Firmado digitalmente por JURUPE MELGAREJO SANDRA ESPERANZA Fecha: 2022-03-24 13:05:16 2022-03-24	Autorizado por  Sandra Jurupe Melgarejo Gerente Técnico
RT08-F28	Revisión: 01	Elaborado: JCFA
		Revisado: JMSE
		Aprobado: NGJC
Página 1 de 10		
Av. Condevilla 1269 Urb. El Olivar - Callao Telef: 4849092 - 4847633 - 7444303 - 7444306 Celular: 984080329 - 975525151 Email: ventas@pesatec.com Website: www.pesatec.com		
PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL DE ESTE DOCUMENTO SIN LA AUTORIZACIÓN DE PESATEC PERU S.A.C		

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN N° 0021-TPES-C-2022

Método de calibración:

La Calibración se ha realizado mediante la determinación de la temperatura, por comparación directa siguiendo el procedimiento: PC-018 "Procedimiento para la Calibración o Caracterización de Medios Isotermos con aire como medio termostático"-SNM-INDECOPI (Segunda Edición).

Lugar de calibración:

ÁREA DE HUMEDAD

Mza. P2 Lote. 8 A.H. Covadonga Ayacucho - Huamanga - Ayacucho

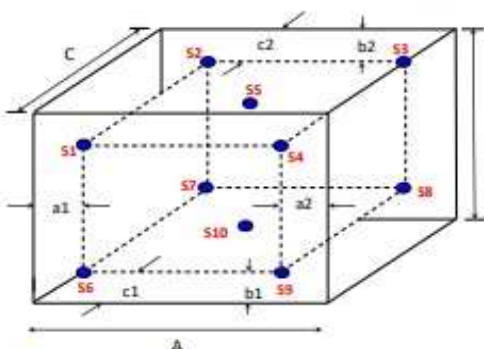
Condiciones ambientales durante la calibración

	Inicial	Final
Temperatura	19,6 °C	22,7 °C
Humedad Relativa	61 % h.r.	48 % h.r.

Patrón utilizado

Nombre del patrón	Código de patrón	N° de Certificado	Trazabilidad
Termómetro digital multicanal con incertidumbre de calibración no mayor a 0,19 °C	TM-02 (T1 al T10)	0077-TPES-C-2021	Patrones de referencia del laboratorio de PESATEC PERU S.A.C.

Distribución de los sensores dentro del medio isotermo



● = Sensor de Temperatura

A, B, C = Dimensiones del Volumen Interno

a, b, c = Aproximadamente 1/10 a 1/4 de las dimensiones del volumen interno

Los sensores S5 y S10 están ubicados en el centro de sus respectivos niveles

Ubicación de patillas durante la calibración:

Distancia de patilla superior a la base interna: 38 cm por encima de la base.

Distancia de patilla inferior a la base interna: 13 cm por encima de la base.

Dimensiones internas

A = 49,8 cm

B = 60,0 cm

C = 39,0 cm

Ubicación de los sensores

a1 = 5,0 cm

b1 = 6,0 cm

c1 = 8,0 cm

a2 = 5,0 cm

b2 = 6,0 cm

c2 = 8,0 cm

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN N° 0021-TPES-C-2022

Posición del controlador / selector antes del ajuste

No se realizó el ajuste.

Resultados de Medición

Temperatura de calibración 60,0 °C ± 5,0 °C												
Indicaciones corregidas de los 10 sensores expresados en °C												
Tiempo	t_{espacio} °C	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	T. prom. °C
10:19	60,0	61,3	61,1	60,0	60,0	60,6	61,8	62,5	60,5	60,7	62,3	61,1
10:21	59,8	61,4	61,3	60,0	60,1	60,7	61,9	62,6	60,6	60,7	62,5	61,2
10:23	60,0	61,6	61,4	60,1	60,2	60,7	61,9	62,9	60,7	60,9	62,7	61,3
10:25	60,1	61,6	61,4	60,1	60,3	60,8	62,2	62,8	60,7	60,9	62,7	61,3
10:27	60,1	61,6	61,4	60,1	60,3	60,8	62,3	62,8	60,8	61,0	62,6	61,4
10:29	60,1	61,4	61,3	60,1	60,2	60,7	61,9	62,6	60,7	60,8	62,5	61,2
10:31	60,1	61,6	61,4	60,1	60,3	60,8	62,1	62,8	60,8	60,8	62,6	61,3
10:33	60,1	61,5	61,3	60,1	60,3	60,8	61,8	62,6	60,7	60,9	62,6	61,2
10:35	60,1	61,2	61,1	60,0	60,1	60,6	61,6	62,4	60,5	60,7	62,3	61,0
10:37	59,8	61,2	61,0	59,9	60,1	60,6	61,5	62,3	60,5	60,7	62,3	61,0
10:39	59,8	61,3	61,2	60,0	60,1	60,7	62,0	62,5	60,6	60,8	62,5	61,2
10:41	59,8	61,4	61,2	60,0	60,1	60,7	62,1	62,6	60,6	60,8	62,7	61,2
10:43	60,0	61,4	61,2	60,0	60,1	60,6	62,0	62,6	60,6	60,8	62,5	61,2
10:45	60,1	61,3	61,1	60,0	60,1	60,7	61,8	62,4	60,6	60,8	62,5	61,1
10:47	60,0	61,6	61,4	60,1	60,3	60,8	62,1	62,8	60,7	61,0	62,7	61,3
10:49	60,1	61,7	61,5	60,2	60,4	60,9	62,4	62,9	60,9	61,2	62,7	61,5
10:51	60,1	61,6	61,5	60,2	60,4	60,9	62,1	62,9	60,8	61,0	62,8	61,4
10:53	60,1	61,5	61,2	60,1	60,3	60,8	61,9	62,5	60,7	61,0	62,5	61,2
10:55	60,1	61,5	61,3	60,1	60,3	60,7	62,0	62,6	60,7	60,9	62,5	61,2
10:57	60,1	61,5	61,3	60,1	60,2	60,8	61,8	62,6	60,7	61,0	62,5	61,2
10:59	60,1	61,4	61,2	60,1	60,2	60,8	61,7	62,5	60,6	60,8	62,4	61,2
11:01	59,8	61,2	61,0	60,0	60,1	60,6	61,5	62,3	60,5	60,7	62,2	61,0
11:03	59,8	61,1	61,0	59,9	60,0	60,5	61,6	62,3	60,5	60,6	62,2	61,0
11:05	59,8	61,4	61,2	60,0	60,1	60,6	62,3	62,7	60,6	60,8	62,5	61,2
11:07	60,1	61,4	61,3	60,0	60,2	60,7	61,9	62,6	60,6	60,9	62,5	61,2
11:09	60,1	61,4	61,2	60,0	60,2	60,7	61,9	62,6	60,6	60,8	62,5	61,2
11:11	60,1	61,4	61,2	60,0	60,2	60,7	61,8	62,5	60,6	60,9	62,5	61,2
11:13	60,1	61,3	61,1	59,9	60,1	60,6	61,7	62,5	60,5	60,7	62,4	61,1
11:15	60,1	61,2	61,1	59,9	60,1	60,6	61,5	62,5	60,6	60,7	62,4	61,0
11:17	59,8	61,4	61,2	60,0	60,1	60,7	62,1	62,6	60,7	60,9	62,4	61,2
11:19	60,1	61,3	61,2	60,0	60,1	60,7	61,8	62,5	60,5	60,9	62,4	61,1
T. PROM.	60,0	61,4	61,2	60,0	60,1	60,7	61,9	62,6	60,7	60,8	62,5	Temperatura promedio general
T. MAX	60,1	61,7	61,5	60,2	60,4	60,9	62,4	62,9	60,9	61,2	62,8	
T. MIN	59,8	61,1	61,0	59,9	60,0	60,5	61,5	62,3	60,5	60,6	62,2	
DTT	0,3	0,6	0,5	0,3	0,4	0,4	0,9	0,6	0,4	0,6	0,6	61,2

RESUMEN DE RESULTADOS

PARÁMETROS	VALOR	INCERTIDUMBRE EXPANDIDA
Máxima temperatura registrada durante la calibración	62,9 °C	0,3 °C
Mínima temperatura registrada durante la calibración	59,9 °C	0,3 °C
Desviación de Temperatura en el Tiempo (DTT)	0,9 °C	0,1 °C
Desviación de Temperatura en el Espacio (DTE)	2,5 °C	0,2 °C
Estabilidad (±)	0,45 °C	0,05 °C
Uniformidad	2,8 °C	0,2 °C

RT08-F28

Revisión: 01

Elaborado: JCFA

Revisado: JMSE

Aprobado: NGJC

Página 3 de 10

Av. Condevilla 1269 Urb. El Olivar - Callao | Telef: 4848002 - 4847633 - 7444303 - 7444306 | Celular: 994080329 - 975525151

Email: ventas@pesatec.com | Website: www.pesatec.com

PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL DE ESTE DOCUMENTO SIN LA AUTORIZACIÓN DE PESATEC PERU S.A.C

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN N° 0021-TPES-C- 2022
Leyenda

- I_{equipo}**: Lecturas en el dispositivo de indicación del equipo calibrado.
- T_{prom.}**: Temperatura promedio de los sensores por cada intervalo
- ΔT** : Diferencia entre máxima y mínima temperaturas en cada intervalo de registro
- T. PROM**: Promedio de indicaciones corregidas para cada sensor durante el tiempo total.
- T. MÁX**: La máxima de las indicaciones para cada sensor durante el tiempo total.
- T. MIN**: La mínima de las indicaciones para cada sensor durante el tiempo total.
- DTT**: Desviación de Temperatura en el Tiempo

Incertidumbre de Medición

La incertidumbre de medición calculada (U), ha sido determinada a partir de la Incertidumbre estándar de medición combinada, multiplicada por el factor de cobertura $k=2$. Este valor ha sido calculado para un nivel de confianza de aproximadamente 95%.

Observaciones

Las temperaturas convencionalmente verdaderas mostradas en los resultados de medición son las de la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (International Temperature Scale ITS-90).

Para alcanzar la temperatura de trabajo esperada de: 60 °C el selector de temperatura del equipo ha sido aproximado a: 60 °C.

Para alcanzar la temperatura de trabajo esperada de: 110 °C el selector de temperatura del equipo ha sido aproximado a: 108 °C.

Los datos de los sensores registrados, han sido obtenidos luego de haber aproximado y estabilizado a la temperatura de trabajo dentro de la cámara durante: 2 horas.

La carga de prueba de la calibración consistió en : Tazones con muestra de tierra.

Declaración de cumplimiento

El Medio Isotermo, Cumple con las desviaciones máximas permisibles de temperatura.



El Medio Isotermo, No cumple con las desviaciones máximas permisibles de temperatura.



El Medio Isotermo, No se puede concluir si cumple o no cumple con las desviaciones máximas permisibles de temperatura.



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN N° 0021-TPES-C-2022

Fotografía del interior del medio isoterma



Fin del Documento

Nota. (Sistema de gestión de calidad de Ingeotecon E.I.R.L, 2021)

ANEXO 13***Datos de calibración para determinar la incertidumbre por repetibilidad***

Calibración de la pipeta de 10 mL		
item	Densidad del agua a 21°C	0.99808
	masa agua en el vacío g	Volumen calculado mL
1	9.8096	9.7908
2	9.9047	9.8857
3	9.9039	9.8849
4	9.8185	9.7996
5	9.8729	9.8539
6	9.9342	9.9151
7	9.8038	9.7850
8	9.8865	9.8675
9	9.8967	9.8777
10	9.8054	9.7866
n=10	desviación estándar (s)	0.0492537
	$u = \frac{s}{\sqrt{10}} = \frac{0.0492537g}{\sqrt{10}}$	0.0155754g

Calibración de la fiola de 50 mL		
item	Densidad del agua a 21°C	0.99808
	masa agua en el vacío g	Volumen Calculado mL
1	49.8184	49.7227
2	49.8154	49.7198
3	49.8412	49.7455
4	49.8750	49.7792
5	49.8852	49.7894
6	49.7852	49.6896
7	49.7801	49.6845
8	49.7547	49.6592
9	49.8180	49.7223
10	49.7763	49.6807
n=10	desviación estándar (s)	0.0427029
	$u = \frac{s}{\sqrt{10}} = \frac{0.0427029g}{\sqrt{10}}$	0.013504g

ANEXO 14

Vista del centro poblado de Yanama y coordenadas de muestreo



Nota. (Google Earth, 2021)

ANEXO 15

Centro poblado de Yanama y punto de muestreo de agua para análisis



ANEXO 16

Tabla de valores de Fisher para diferentes grados de libertad

Tabla 5. VALORES F DE LA DISTRIBUCIÓN F DE FISHER

1 - α = 0.95

v_1 = grados de libertad del numerador

1 - α = P (F $\leq$ f _{α, v_1, v_2})

v_2 = grados de libertad del denominador

$v_2 \backslash v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	161.446	199.499	215.707	224.583	230.160	233.988	236.767	238.884	240.543	241.882	242.981	243.905	244.690	245.363	245.949	246.466	246.917	247.324	247.688	248.016
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.405	19.412	19.419	19.424	19.429	19.433	19.437	19.440	19.443	19.446
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.692	8.683	8.675	8.667	8.660
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.936	5.912	5.891	5.873	5.858	5.844	5.832	5.821	5.811	5.803
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.704	4.678	4.655	4.636	4.619	4.604	4.590	4.579	4.568	4.558
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.027	4.000	3.976	3.956	3.938	3.922	3.908	3.896	3.884	3.874
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.603	3.575	3.550	3.529	3.511	3.494	3.480	3.467	3.455	3.445
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.202	3.187	3.173	3.161	3.150
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.989	2.974	2.960	2.948	2.936
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.828	2.812	2.798	2.785	2.774
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.818	2.788	2.761	2.739	2.719	2.701	2.685	2.671	2.658	2.646
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.599	2.583	2.568	2.555	2.544
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.515	2.499	2.484	2.471	2.459
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.565	2.534	2.507	2.484	2.463	2.445	2.428	2.413	2.400	2.388
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.385	2.368	2.353	2.340	2.328
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.456	2.425	2.397	2.373	2.352	2.333	2.317	2.302	2.288	2.276
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.413	2.381	2.353	2.329	2.308	2.289	2.272	2.257	2.243	2.230
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.374	2.342	2.314	2.290	2.269	2.250	2.233	2.217	2.203	2.191
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.340	2.308	2.280	2.256	2.234	2.215	2.198	2.182	2.168	2.155
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.310	2.278	2.250	2.225	2.203	2.184	2.167	2.151	2.137	2.124
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321	2.283	2.250	2.222	2.197	2.176	2.156	2.139	2.123	2.109	2.096
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297	2.259	2.226	2.198	2.173	2.151	2.131	2.114	2.098	2.084	2.071
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275	2.236	2.204	2.175	2.150	2.128	2.109	2.091	2.075	2.061	2.048
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.355	2.300	2.255	2.216	2.183	2.155	2.130	2.108	2.088	2.070	2.054	2.040	2.027
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236	2.198	2.165	2.136	2.111	2.089	2.069	2.051	2.035	2.021	2.007
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220	2.181	2.148	2.119	2.094	2.072	2.052	2.034	2.018	2.003	1.990
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204	2.166	2.132	2.103	2.078	2.056	2.036	2.018	2.002	1.987	1.974
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190	2.151	2.118	2.089	2.064	2.041	2.021	2.003	1.987	1.972	1.959
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177	2.138	2.104	2.075	2.050	2.027	2.007	1.989	1.973	1.958	1.945
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165	2.126	2.092	2.063	2.037	2.015	1.995	1.976	1.960	1.945	1.932
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077	2.038	2.003	1.974	1.948	1.924	1.904	1.885	1.868	1.853	1.839
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026	1.986	1.952	1.921	1.895	1.871	1.850	1.831	1.814	1.798	1.784
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993	1.952	1.917	1.887	1.860	1.836	1.815	1.796	1.778	1.763	1.748
70	3.978	3.128	2.736	2.503	2.346	2.231	2.143	2.074	2.017	1.969	1.928	1.893	1.863	1.836	1.812	1.790	1.771	1.753	1.737	1.722
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951	1.910	1.875	1.845	1.817	1.793	1.772	1.752	1.734	1.718	1.703
90	3.947	3.098	2.706	2.473	2.316	2.201	2.113	2.043	1.986	1.938	1.897	1.861	1.830	1.803	1.779	1.757	1.737	1.720	1.703	1.688
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927	1.886	1.850	1.819	1.792	1.768	1.746	1.726	1.708	1.691	1.676
200	3.888	3.041	2.650	2.417	2.259	2.144	2.056	1.985	1.927	1.878	1.837	1.801	1.769	1.742	1.717	1.694	1.674	1.656	1.639	1.623
500	3.860	3.014	2.623	2.390	2.232	2.117	2.028	1.957	1.899	1.850	1.808	1.772	1.740	1.712	1.686	1.664	1.643	1.625	1.607	1.592
1000	3.851	3.005	2.614	2.381	2.223	2.108	2.019	1.948	1.889	1.840	1.798	1.762	1.730	1.702	1.676	1.654	1.633	1.614	1.597	1.581

Elaborada por Irene Patricia Valdez y Alfaro.

ANEXO 17

Certificado de acreditación del Laboratorios Analíticos del Sur

Certificado



INACAL
Instituto Nacional
de Calidad
Acreditación

La Dirección de Acreditación del Instituto Nacional de Calidad - INACAL, en el marco de la Ley N° 30224, **OTORGA** el presente certificado de Renovación de la Acreditación a:

LABORATORIOS ANALÍTICOS DEL SUR E.I.R.L.

Laboratorio de Ensayo
En su sede ubicada en: Parque Industrial Río Seco Mz. C Lote 1, distrito de Cerro Colorado, provincia de Arequipa y departamento de Arequipa

Con base en la norma
NTP-ISO/IEC 17025:2017 Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración.
Facultándolo a emitir Informes de Ensayo con Símbolo de Acreditación. En el alcance de la acreditación otorgada que se detalla en el DA-acr-06P-21F que forma parte integral del presente certificado llevando el mismo número del registro indicado líneas abajo.

Fecha de Renovación: 02 de marzo de 2022.
Fecha de Vencimiento: 01 de marzo de 2026.



Firmado digitalmente por RODRIGUEZ ALEGRIA Alejandra FAU.
2200201815160
Fecha: 2022.03.02 12:34:45
Motivo: Soy el Autor del Documento

ALEJANDRA RODRIGUEZ ALEGRIA
Directora, Dirección de Acreditación - INACAL

Cédula N° : 065-2622-INACAL/DA
Adjunta N°1 del Contrato N° 049-2017/INACAL/DA
Registro N° : LE-992

Fecha de emisión: 18 de marzo de 2022

El presente certificado tiene validez con su correspondiente Alcance de Acreditación y vigencia de notificación dado que el alcance puede estar sujeto a ampliaciones, reducciones, actualizaciones y suspensiones temporales. El alcance y vigencia debe confirmarse en la página web www.inacal.gob.pe/acreditacion/categoria/acreditadas y/o a través del código QR al momento de hacer uso del presente certificado.

La Dirección de Acreditación del INACAL es firmante del Acuerdo de Reconocimiento Multilateral (MRA) de Inter American Accreditation Co-operation (IAAC) e International Accreditation Forum (IAF) y del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo con la International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC).



DA-acr-02P-02M Ver. 03

Nota. (Laboratorios Analíticos del Sur, 2021)

ANEXO 18

Resultados de análisis de agua del centro poblado de Yanama



Laboratorios Analíticos del Sur

Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado – Arequipa – Perú
www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

+51 (054) 443294
+51 (054) 444582
+51 958 961 254
+51 958 961 253

INFORME DE ENSAYO LAS01-AG-22-00019

Fecha de emisión: 31/03/2022

Página 1 de 3

Clave generada : 5EE5DCAC

Señores : LOYO AYALA ROMEO
Dirección : AREQUIPA
Atención : LOYO AYALA ROMEO
Proyecto : PROYECTO DE TESIS "DETERMINACIÓN DE IONES SULFATOS - ROMEO LOYO AYALA"

PROTOCOLO DE MUESTREO

Muestreo realizado por : Cliente : LOYO AYALA ROMEO
Registro de muestreo : Cadena de custodia N°. 053-22
Plan de muestreo : Muestreado por el cliente
Procedimiento Aplicado : Muestreado por el cliente

Fecha de recepción : 25/03/2022
Fecha de ensayo : 25/03/2022

Nro de muestras : 3

Cod. Interno L.A.S.	(c) Nombre de muestra	(c) Matriz de la muestra	(c) Zona, Urb, AAHH/Dist/Provi/Depart.	(c) Punto de muestreo y/o coordenadas	(c) Fecha de inicio de muestreo	(c) Hora de inicio de muestreo
AG22000127	AGUA DE LA SEQUIA DE YANAMA	Agua Natural - Superficial - Agua de Río	AAHH YANAMA / CARMEN ALTO / HUAMANGA / AYACUCHO	18L 584856.41	22/03/2022	12:00
AG22000128	AGUA DE LA SEQUIA DE YANAMA	Agua Natural - Superficial - Agua de Río	AAHH YANAMA / CARMEN ALTO / HUAMANGA / AYACUCHO	18L 584856.41	22/03/2022	14:00
AG22000129	AGUA DE LA SEQUIA DE YANAMA	Agua Natural - Superficial - Agua de Río	AAHH YANAMA / CARMEN ALTO / HUAMANGA / AYACUCHO	18L 584856.41	22/03/2022	16:00

Condiciones de recepción de la muestra

Contenedor no refrigerado.

Observación

-


Laboratorios Analíticos del Sur E.S.R.L.
Sixto Vicente Juárez Neira
Gerente General
Ing. Químico C.I.P. 19474

"<Valor numérico">=Límite de detección del método, "<Valor Numérico">=Límite de cuantificación del método

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados sólo están relacionados a la muestra ensayada. Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

(c) : Datos proporcionados por el cliente. El laboratorio no se responsabiliza técnica ni legalmente por esta información.

Los resultados se aplican a la muestra como se recibió

Web: <https://www.laboratoriosanaliticosdelsur.com>

Parque Ind. Río Seco C-1 C. Colorado-Arequipa-Perú (054)443294 - (054)





Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado – Arequipa – Perú
www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

+51 (054) 443294
+51 (054) 444582
+51 958 961 254
+51 958 961 253

INFORME DE ENSAYO LAS01-AG-22-00019

Fecha de emisión: 31/03/2022

Página 2 de 3

Clave generada : 5EE5DCAC

RESULTADOS DE ENSAYO FÍSICO QUÍMICO

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	Valor mg/L
AG22000127	AGUA DE LA SEQUIA DE YANAMA	13,67
AG22000128	AGUA DE LA SEQUIA DE YANAMA	16,75
AG22000129	AGUA DE LA SEQUIA DE YANAMA	15,98


Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicente Juárez Neira
Gerente General
Ing. Químico C.I.P. 19474

"<Valor numérico">=Límite de detección del método, "<Valor Numérico">=Límite de cuantificación del método

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados sólo están relacionados a la muestra ensayada. Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Los resultados se aplican a la muestra como se recibió

Web: <https://www.laboratoriosanaliticosdelsur.com>

Parque Ind. Río Seco C-1 C. Colorado-Arequipa-Perú.(054)443294 - (054)444582.



GLOSARIO

Espectrofotómetro: instrumento usado en la física óptica que sirve para medir, en función de la longitud de onda, la relación entre valores de una misma magnitud fotométrica relativos a dos haces de radiaciones.

Filtros: patrones para la calibración de la escala fotométrica sirven para determinar la exactitud de los valores de absorbancia y transmitancia que mide el espectrofotómetro.

Validación: proceso experimental planificado, ordenado, con actividades programadas, y debidamente estructurado y documentado

Verificación: proceso experimental planificado que se realiza para verificar el desempeño de un método de ensayo.

Sulfatos: compuestos que tiene como componente de su estructura iones $(SO_4)^{2-}$.

Blanco: Es un sistema físico que no contiene muestra real y por consiguiente no debería contener el analito de interés.

Cubeta: Una Celda o cubeta de espectrofotómetro es un pequeño tubo de sección circular o cuadrada, sellado en un extremo, fabricado en plástico, vidrio o cuarzo (transparente a la luz ultravioleta).

Solución estándar: Son reactivos de alta pureza que no se contaminan espontáneamente con las sustancias presentes en la atmósfera.

Métodos normalizados: Se consideran métodos normalizados aquellos emitidos por organismos de normalización internacionales (ej. ISO).

Desviación estándar: La desviación estándar es un promedio de las desviaciones individuales de cada observación con respecto a la media de una distribución.

Incertidumbre estándar: La incertidumbre estándar es la incertidumbre del resultado de una medición expresado como una desviación estándar.

Incertidumbre combinada: Incertidumbre Combinada U_c es una estimación de la desviación estándar igual a la raíz de la varianza total obtenida por combinación de todos los componentes de la incertidumbre.

Incertidumbre tipo A: evaluación de un componente de la incertidumbre de medición mediante un análisis estadístico de los valores de las cantidades medidas obtenidas en condiciones definidas. **Incertidumbre tipo B:** Es la información obtenida de una magnitud de entrada que no ha sido obtenida a partir de observaciones repetidas (Certificados de calibración, datos de materiales de referencia).

Mensurando: Magnitud particular sujeta a medición. Ejemplo: longitud (m).

Modelo matemático: Un modelo matemático es un modelo que utiliza fórmulas matemáticas para representar la relación entre distintas variables, parámetros y restricciones.

Diagrama Ishikawa: diagrama causa efecto, conocido también como espina de pescado, diagrama de pescado, gráfico de causa efecto.

Absorbancia: Es la cantidad de intensidad de luz que absorbe una muestra en solución.

p- value: Estadístico que indica la probabilidad de obtener un valor tan o más extremo al observado.

ABREVIATURAS

AD	<i>Anderson Darling</i>
ANOVA	<i>ANalysis Of VAriance</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
EMP	<i>Error maximo permitido</i>
F	<i>Fisher</i>
HW	<i>Horwitz</i>
INACAL	<i>Instituto Nacional de Calidad</i>
ISO/EIC	<i>Organización Internacional de Normalizacion/Comisión</i> <i>Electrotécnica</i> <i>Internacional</i>
k_p	<i>Factor de cobertura</i>
LCM	<i>Límite de cuantificación del método</i>
LDI	<i>Límite de detección instrumental</i>
LDM	<i>Límite de detección del método</i>
NTP	<i>Norma Técnica Peruana</i>
p- value	<i>Probabilidad -value</i>
ppm	<i>Partes por millón</i>
r	<i>Coeficiente de regreseión</i>
RSD	<i>relative standard deviation</i>
T	<i>Transmitancia</i>
u	<i>Incertidumbre estandar</i>

U	<i>Incertidumbre</i>
<i>uc</i>	<i>Incertidumbre estandar Combinada</i>
UV/VIS	<i>Ultravioleta/visual</i>
VF	<i>Volumen final</i>
VIM	<i>Vocabulario Internacional de Metrología</i>
VM	<i>Volumen de muestra</i>

**UNSCH**FACULTAD DE INGENIERÍA
**QUÍMICA Y
METALURGIA****ACTA DE SUSTENTACION DE LA TESIS PRESENCIAL****Validación del método de ensayo modificado, por espectrofotometría VIS en la determinación de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto****Expositor: Romeo Loyo Ayala
Bachiller en Ingeniería Química**

Expediente N° 2112411

Resolución Decanal N° 168-2023-UNSCH-FIQM/D.

Fecha: 11-12-2023.

En la Sala de Conferencia "Pedro Villena Hidalgo" de la Facultad de Ingeniería Química y Metalurgia, ubicada en la Ciudad Universitaria de la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga (H-121), siendo las once de la mañana con cinco minutos del día miércoles trece de diciembre del año dos mil veintitrés, se reunieron el Bachiller en Ingeniería Química **Romeo Loyo Ayala**, los Docentes Miembros del Jurado de Sustentación Ingenieros: Mg. Edgar Gregorio ARONES MEDINA, Mg. Aníbal Pablo GARCIA BENDEZU y Mg. Pedro INGA ZARATE, bajo la Presidencia del Dr. Agustín Julián PORTUGUEZ MAURTUA (Decano de la Facultad), Mg. Abdías ASCARZA MOISES (Docente Asesor de la Tesis), el Mg. Fredy Rober PARIONA ESCALANTE (Secretario-Docente).

Acto seguido, el Presidente del Jurado de Sustentación dispuso que el Secretario Docente dé lectura a los antecedentes tramitados para el presente Acto Público de Sustentación de la Tesis: **Validación del método de ensayo modificado, por espectrofotometría VIS en la determinación de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto**, presentado por el Bachiller **ROMEO LOYO AYALA**. A continuación, el Secretario-Docente procedió a dar lectura a la Resolución Decanal N° 168-2023-UNSCH-FIQM/D.

Luego, el Presidente del Jurado invitó al Bachiller **Romeo Loyo Ayala**, a pasar al estrado y exponer su trabajo de Tesis en un tiempo máximo de treintaicinco minutos.

Finalizado la exposición del Bachiller, el presidente invitó a los Señores Miembros del Jurado de Sustentación a que formulen sus preguntas y señalen sus observaciones, en el siguiente orden: Mg. Pedro INGA ZARATE, Mg. Aníbal Pablo GARCIA BENDEZU y Mg. Edgar Gregorio ARONES MEDINA. Luego el Presidente invitó al Mg. Abdías ASCARZA MOISES para que, en su condición de Docente Asesor, se sirva levantar las observaciones del Jurado y efectuar las aclaraciones que considere conveniente.

A continuación, el presidente del jurado invito al sustentante y al público para que se sirva abandonar la sala de conferencia con la finalidad de permitir al jurado de sustentación deliberar sobre la evaluación a otorgar. Se alcanzó el siguiente resultado. **APROBADO POR UNANIMIDAD PROMEDIO CATORCE (14).**

**UNSCH**FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA Y
METALURGIA**ACTA DE SUSTENTACION DE LA TESIS PRESENCIAL****Validación del método de ensayo modificado, por espectrofotometría VIS en la determinación de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto****Expositor: Romeo Loyo Ayala**
Bachiller en Ingeniería Química

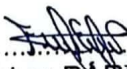
Expediente N° 2112411

Resolución Decanal N° 168-2023-UNSCH-FIQM/D.

Fecha: 11-12-2023.

Finalmente, el Presidente del Jurado dispuso que se invite al Sustentante y al público asistente a que se sirvan ingresar a la sala de conferencias y anunció que, el Bachiller **Romeo Loyo Ayala**, ha resultado **APROBADO POR UNANIMIDAD**, y por lo tanto a partir de la fecha la Universidad y la Facultad cuenta con un flamante **INGENIERO QUÍMICO** y le augura éxitos en su desempeño profesional.

Siendo las doce del medio día con cincuenta y nueve minutos se dio por finalizado este acto académico de Sustentación de Tesis. En fe de lo cual firmamos:


.....
Dr. Agustín Julián PORTUGUEZ MAURTUA
Presidente
.....
Mg. Edgar Gregorio ARONES MEDINA
Miembro
.....
Mg. Aníbal Pablo GARCIA BENDEZU
Miembro
.....
Mg. Pedro INGA ZARATE
Miembro
.....
Mg. Fredy Rober PARIONA ESCALANTE
(Secretario Docente)

**UNSCH**FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA Y
METALURGIAESCUELA PROFESIONAL DE
INGENIERÍA QUÍMICA**CONSTANCIA DE ORIGINALIDAD N° 006-2024-UNSCH-FIQM/EPIQ**

El que suscribe, Director de la **Escuela Profesional de Ingeniería Química** de la Facultad de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga, emite la siguiente:

CONSTANCIA DE ORIGINALIDAD

Que, habiendo recibido el requerimiento de Constancia de Originalidad por parte del **Bach. Romeo LOYO AYALA**, se procedió a la evaluación y regularización de originalidad del archivo adjunto con el **TURNITIN - UNSCH**, de acuerdo a los criterios establecidos en el **Reglamento de Originalidad de Trabajos de Investigación de la UNSCH**, aprobado con Resolución del Consejo Universitario N° 039-2021-UNSCH-CU; cuyos resultados son:

TESIS : Validación del método de ensayo modificado, por espectrofotometría VIS en la determinación de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto.

Autor Bach. : Romeo LOYO AYALA

Identificado : 2339810706

Fecha : 04 de abril de 2024

Archivo : Tesis

Se expide la presente constancia de originalidad, con reporte del **17 (diecisiete) % de ÍNDICE DE SIMILITUD** realizado con **Depósito de trabajos estándar**, a fin de proseguir con los trámites pertinentes; cabe señalar que, los documentos del procedimiento se archivan en el repositorio documental de la Escuela.

Ayacucho, 04 de abril de 2024


UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN CRISTÓBAL DE HUAMANGA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA
Mtro. Abraham Fernando OREJO ESPINOZA
DIRECTOR

Adjunto Reporte de Índice de Similitud
cc. archivo

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA
QUÍMICA Av. Independencia S/N –
Ayacucho Telf. 066-312510 Anexo. 152 Correo:
ep.quimica@unsch.edu.pe

Validación del método de ensayo modificado, por espectrofotometría VIS en la determinación de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto

por Romeo LOYO AYALA

Fecha de entrega: 04-abr-2024 09:19a.m. (UTC-0500)

Identificador de la entrega: 2339810706

Nombre del archivo: LOYO_ROMEO_TESIS_FINAL_ABRIL_2024.pdf (1.94M)

Total de palabras: 16172

Total de caracteres: 80833

Validación del método de ensayo modificado, por espectrofotometría VIS en la determinación de sulfatos que reducen la resistencia mecánica del concreto

INFORME DE ORIGINALIDAD

17%

INDICE DE SIMILITUD

16%

FUENTES DE INTERNET

4%

PUBLICACIONES

6%

TRABAJOS DEL
ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1

eurachem.org

Fuente de Internet

3%

2

doku.pub

Fuente de Internet

2%

3

ASESORES Y CONSULTORES MINEROS S.A. -
ACOMISA. "DIA del Proyecto Fundición de
Metales no Ferrosos con Capacidad de
Procesamiento de 100 kg/día-IGA0015992",
R.D. N°506-2015-PRODUCE/DVMYPE-
I/DIGGAM, 2022

Publicación

2%

4

docplayer.es

Fuente de Internet

1%

5

riul.unanleon.edu.ni:8080

Fuente de Internet

1%

6

hdl.handle.net

Fuente de Internet

1%

7	pt.scribd.com Fuente de Internet	1 %
8	repositorio.uroosevelt.edu.pe Fuente de Internet	1 %
9	www.dspace.uce.edu.ec Fuente de Internet	<1 %
10	repositorio.uandina.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
11	pdfcoffee.com Fuente de Internet	<1 %
12	www.lysconsultores.com Fuente de Internet	<1 %
13	documents.mx Fuente de Internet	<1 %
14	idoc.pub Fuente de Internet	<1 %
15	tesis.usat.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
16	repository.lasallista.edu.co Fuente de Internet	<1 %
17	fddocuments.mx Fuente de Internet	<1 %
18	laccei.org Fuente de Internet	<1 %

19	repositorio.uncp.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
20	prezi.com Fuente de Internet	<1 %
21	ri.ues.edu.sv Fuente de Internet	<1 %
22	Submitted to Universidad Catolica Los Angeles de Chimbote Trabajo del estudiante	<1 %
23	inba.info Fuente de Internet	<1 %
24	qdoc.tips Fuente de Internet	<1 %
25	repositorio.unp.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
26	www.labprocess.es Fuente de Internet	<1 %
27	faolex.fao.org Fuente de Internet	<1 %

Excluir citas

Activo

Excluir coincidencias < 30 words

Excluir bibliografía

Activo