

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



**VALIDACION DE LA DETERMINACION DE YODO EN
MUESTRAS DE SAL COMESTIBLE POR TITULACION
VOLUMETRICA**

**TRABAJO PARA OPTAR EL TITULO
DE LICENCIATURA EN CIENCIAS QUIMICAS**

POSTULANTE:

Univ. AGNO CHIRINOS NILTHON WILFREDO

ASESORES:

Mg.Sc. MEJIA GUERRERO LEONOR

Mg.Sc. ALVARADO KIRIGUIN JUAN ANTONIO

LUGAR:

LABORATORIO DE NUTRICION Y ANALISIS SENSORIAL
INSTITUTO NACIONAL DE LABORATORIOS EN SALUD (INLASA)

LA PAZ – BOLIVIA

2010

DEDICATORIA

Dedico la presente obra a mi querida esposa Lidia e hijos: Diana Milagro, Nilthon Josue y Victoria Noemí por su amor, apoyo y motivación de seguir construyendo los sueños para mi vida personal y ser orgullo como padre de familia dentro del hogar.

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a mí querida esposa Lidia e hijos: Diana, Josué y Victoria, la presente obra le dedico a mi hija Diana por ser la fortaleza y aliento en mi vida.

Al Mg.Sc. Juan Antonio Alvarado por el apoyo y la motivación recibida en la investigación.

A la Mg.Sc. Leonor Mejía Guerrero, directora del Área de Nutrición (INLASA).

Al grupo de Investigación de Química de Alimentos; especialmente a: Grover Apaza, Betty Quisberth.

A la Carrera de Ciencia Químicas, estudiantes y docentes por la ayuda y apoyo recibido.

“lo hicieron por que no sabían que era imposible”

ÍNDICE GENERAL

Dedicatoria.....	i
Agradecimientos	ii
Índice general	iii
Tabla de contenidos de cuadros	vi
Tabla de contenidos de figuras	vi
Resumen	vii

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1.- Antecedentes.....	2
1.2.- Justificación	2
1.3.- Problema	3
1.4.- Objetivo	4
1.6.- Variable Independiente.....	4
1.7.- Variable Dependiente	4
1.8.- Delimitaciones De La Investigación	5
1.9.- Metodología y técnicas de investigación.....	6

CAPITULO II

2. MARCO METODOLOGICO

2.1.- Introducción	9
2.2.- Yodo	9
2.3.- Valoración de Tiosulfato de sodio 0.005 N.....	10

CAPITULO III

3. MARCO METODOLOGICO

3.1.- Yodato de potasio.....	14
3.2.- Reacciones del yodato	14
3.3.- Punto final en las valoraciones con yodato.....	14

3.4.- Puntos críticos y precauciones	14
3.5.- Equipos y materiales	15
3.6.- Reactivos.....	15
3.7.- Preparación de soluciones.....	16
3.8.- Procedimiento	17
3.10.- Determinación volumétrica de yodo en sal.....	18

UNIDAD IV

4. VALIDACION DEL METODO ANALITICO

4.1.- Parámetros de la validación	20
4.2.- Linealidad	20
4.4.- Especificidad.....	23
4.5. Exactitud	26
4.6.- Precisión	28
4.7.- Limite de determinación.....	30

UNIDAD V

5. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DEL METODO ANALITICO

5.1.- Introducción	32
5.2. Procedimiento de estimación de la incertidumbre	33
5.3.- Confirmación del intervalo de trabajo	35
5.4.- Método - ISO LA GUM	36
5.4.2.- Identificación de las fuentes de incertidumbre	37
5.4.2.1.- Calculo de la incertidumbre parámetros (A, B)	38
5.4.3.- identificación de las fuentes de incertidumbre a partir de la concentración del ppm (I)	49

CAPITULO VI

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones y Recomendaciones	53
Bibliografía	62
Anexos	53

CONTENIDO DE CUADROS

Cuadro 4.1 Preparación de Estándares de referencia- Curva patrón.....	20
Cuadro 4.2 Presencia de Interferencias y efecto	24
Cuadro 4.3 Relación solvente-matriz para determinar presencia de interferencias y efecto matriz	24
Cuadro 4.4 Relación solvente matriz para determinar presencia de interferencias y efecto matriz	24
Cuadro 4.5 Relación-solvente-matriz para determinar presencia de interferencia y efecto matriz.	25
Cuadro 4.6 Prueba de exactitud	26
Cuadro 4.7 Prueba de precisión	28

CONTENIDO DE FIGURAS

Figura 2.1 Almidón / granos de Almidón em célula vegetal.....	11
Figura 5.1 Resultados de valides y confianza	31
Figura 5.2 Importancia de La incertidumbre	32
Figura 5.3 Sistemática para La estimación de la Incertidumbre.....	33
Figura 5.4 Determinación Volumétrica de yodo en sal.....	35
Figura 5.5 Identificación de fuentes de incertidumbre (Yodo en muestras de sal)	36
Figura 5.6 Diagrama de flujo Estandarización de Tiosulfato de Sodio.....	37
Figura 5.7 Identificación de la incertidumbre a partir del KIO_3	38
Figura 5.8 Identificación de la incertidumbre a partir de Tiosulfato de Sodio	42
Figura 5.9 Identificación de fuentes de incertidumbre (Yodo en muestras de sal)	43
Figura 5.10 Diagrama de flujo Estandarización de Tiosulfato de Sodio.....	50

RESUMEN

El presente trabajo desarrollado es de orientar a la comunidad científica a cerca de la importancia y cuantificación del consumo yodo en sal comestible cuyos efectos negativos provocados en la salud de las personas son riesgosos y causa de enfermedades biológicas como ser: Bocio e Hipertensiones arteriales y otros.

A partir de lo establecido anteriormente realizamos la determinación de concentración de yodo en muestra de sal comestible utilizando el método por titulación volumétrica validando y estimando la incertidumbre del método a través de las normas establecidas por el Instituto Boliviano de Metrología, cuyos procedimientos desarrollados del método es a través del (DTA - CRI - 016) método cuantitativo (Verificación de Métodos Normalizados).

Al realizar la presente validación del método analítico para la determinación de yodo en sal se pudo comprobar la eficacia, los resultados y las condiciones cumplidas para aplicar este método cuantitativo propuesto por el (DTA- CRI - 016).

Para finalizar el presente método condiciona a estudios de investigación científica y de análisis cuantitativo a partir de otros procedimientos analíticos en la determinación yodo en sal comestible realizando una comparación de reproducibilidad, repetibilidad y de esta manera conciliar un método de validación y estimación de la incertidumbre presente *por el Instituto Boliviano de Metrología* y hacer que nuestra población pueda conocer en cuanto a la determinación de yodo en muestras de sal comestible.

CAPITULO I

1. INTRODUCCION

1.1.- ANTECEDENTES

En la década de los 80 el Ministerio de Salud Pública con el financiamiento del gobierno de Italia y el apoyo de UNICEF y OPS/OMS, crean el Programa Nacional de Lucha contra el bocio PRONALCOBO (1984), con el cual se logra atraer la atención de las autoridades de gobierno y de la comunidad internacional sobre los desordenes por deficiencia de yodo. Después de 12 años (1996) el PRONALCOBO ha logrado revertir la situación de deficiencia de yodo en Bolivia, habiendo sido certificado por la comunidad internacional como país libre de deficiencia de YODO. “*Las estrategias que utilizaron para conseguir este logro fueron: suplementario con aceite yodado a las poblaciones de mayor riesgo, vigilancia epidemiológica, control de la sal yodada, educación y promoción*”. (Stanbury, S. B. et al. *Importancia Sanitaria y Prevención de Bocio endémico*”. *Crónica de la OMS/OPS*, 26, 1978, pgs. 220-255).

A partir de esta fecha el control de calidad de la sal y vigilancia epidemiológica del programa no se a mantenido en los niveles de yodo en la sal deseable el país vuelve a ser catalogado de cómo de mediano riesgo. También IBNORCA (Instituto Boliviano de Normas de Calidad - 1996) establece *que el contenido de yodo en la sal para consumo humano debe estar presente en el rango de 40 a 60 ppm.*

Bajo los acápite antes mencionados se ve la necesidad de realizar un control de los niveles de fortificación sal yodada distribuida a la población, especialmente en aquellas zonas endémicas.

1.2.- JUSTIFICACION

A partir del año 1996 con la ley de participación popular y la descentralización administrativa el control de la calidad de la sal fue asumida por los servicios departamentales de salud y los municipios. Este aspecto genero un desfase en el sistema de control de la calidad de la sal yodada.

El método utilizado es en esencia un método volumétrico que pertenece a las valoraciones Yodométricas que consiste en la valoración del yodo que se libera por oxidación del yoduro.

Si un oxidante se trata en solución neutra o más usualmente en solución ácida, con un gran exceso de ion yoduro, que reacciona como reductor, el oxidante se reduce cuantitativamente liberando una cantidad equivalente de yodo el cual es titulado por una solución reductora que por lo común es tiosulfato de sodio.

El potencial normal de oxidación del grupo yodo- yoduro es independiente del pH de la solución, siempre y cuando sea bajo (menor a 8), a pH mas alto el yodo reacciona con los iones oxidrilo dando yoduro e hipoyodito (inestable) el cual pasa a yodato por dismutación.

Una solución acuosa de yodo-yoduro posee una coloración amarillo intenso e incluso pardo. Una gota de solución de yodo 0.1 N imparte a la solución un color perceptible amarillo pálido a 100 ml de agua, de modo que, en soluciones incoloras, el yodo puede ser de por sí indicador, para aumentar la sensibilidad se puede emplear una solución de almidón que es mucho más sensible; el almidón reacciona con el yodo libre en presencia de yoduro dando un complejo de adsorción de color azul intenso que es muy perceptible para concentraciones muy bajas de yodo.

La sensibilidad de la reacción del almidón según la bibliografía corresponde a una concentración de yodo de 1 a 2×10^{-5} N a 20° C, en presencia de yoduro, siendo menos sensible en ausencia de yoduro o al aumentar la temperatura de la solución.

Una ventaja del almidón como indicador es su bajo costo; pero posee las desventajas:

- Escasa solubilidad en agua fría
- La solución de almidón es inestable
- Da un punto final poco seguro, especialmente con soluciones muy diluidas.
- Da con el yodo un complejo insoluble en agua

Es por lo último que no se debe agregar el almidón al comenzar la titulación, se debe agregar hasta poco antes del punto final, cuando la solución esta casi decolorada.

1.3.- PROBLEMA

La deficiencia de yodo representa sin duda alguna uno de los mayores problemas nutricionales y de salud pública que confronta el país, Las consecuencias ha sido identificado desde el siglo pasado se observo la producción de modificaciones celulares en a hipófisis anterior en asociación con el bocio endémico, esta manifestación es la mas conocida de la deficiencia de ingestión de yodo. El yodo es un constituyente esencial de la hormona tiroidea. Estas hormonas tienen influencia sobre todos los tejidos del cuerpo humano siendo esenciales para el normal desarrollo y funcionamiento del cerebro y del sistema nervioso, así como para la conservación del calor y energía del cuerpo.

La deficiencia de yodo refleja la verdadera dimensión del gran espectro de los efectos por falta de este micro nutrientes en el ser humano en sus diferentes etapas de la vida. Así en el feto las

manifestaciones mas frecuentes son los abortos, en los neonatos la mortalidad peri natal, las mal formaciones congénitas y daño cerebral, en el niño debilidad mental, retardo en el crecimiento y sordomudez; en los adultos riesgo de cáncer en la tiroides y la deficiencia intelectual que trae como consecuencia el retraso socioeconómico.

1.4.- OBJETIVOS

1.4.1.- OBJETIVO GENERAL

Prescribir la validación y el calculo de la incertidumbre del método por titulación volumétrico de yodo en muestras de sal común, en los previos del laboratorio del Instituto Nacional de Laboratorios de Salud (INLASA) del departamento de La Paz.

1.4.2.- OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Concentrar las muestra de sal comestible y disolver mediante códigos de asignación de acuerdo a la marca de producción.
2. Aplicar el método de titulación yodometrica en muestras de sal a través del procedimiento propuesto.
3. Determinar y verificar los rangos establecidos en la validación y el calculo de estimación de incertidumbre del método volumétrico de acuerdo a las normas (DTA- CRI - 016) método cuantitativo (Verificación de Métodos Normalizados).

1.6.- VARIABLE INDEPENDIENTE

La variable independiente es el método por: “Titulación Volumétrica y las condiciones ambientales, equipos y materiales”, que no se circunscribe al tipo muestras, cuando se realiza el tratamiento por titulación.

1.7.- VARIABLE DEPENDIENTE

Las muestras de sal comestible analizadas en disolución, la solubilidad del almidón, el método de validación e incertidumbre a través del método propuesto.

1.8.- DELIMITACIONES DE LA INVESTIGACIÓN

A. DELIMITACIÓN TEMÁTICA

Aplicar la metodología por titulación volumétrica en muestras de sal comestible realizando la validación de identificación y cuantificación de yodo, en los previos del Instituto nacional de Laboratorios de Salud (INLASA) de la ciudad de La Paz.

B. DELIMITACIÓN TEMPORAL

El presente trabajo se desarrolla en las siguientes etapas: El tipo de muestras de sal analizadas (marca de empresa), solubilidad de la sal, solubilidad del almidón, Titulación y registro de datos en sistema Excel y el reporte de datos (Informe final).

C. DELIMITACIÓN BIBLIOGRÁFICA.

El presente trabajo de investigación realizo estudios bibliográficos a partir de los registros de investigación realizadas por IBNORCA – Instituto Boliviano de Metrología – INLASA e Internet.

D. DELIMITACIÓN GEOGRÁFICA.

La investigación se realizo en el área Urbana de la ciudad de La Paz, específicamente en el Instituto Nacional de Laboratorio en Salud “INLASA”, como planta piloto del desarrollo del método, para luego considerar su uso y estudios en diferentes Laboratorios de la UMSA.

1.9.- METODOLOGIA Y TECNICAS DE INVESTIGACION

La metodología es la medula del plan: que esta referida ala descripción de las unidades de análisis o de investigación, las técnicas de la investigación y recolección de datos, los instrumentos, los procedimientos y las técnicas de análisis.

“Método es el camino a seguir mediante una serie de operaciones, reglas y procedimientos fijados de antemano de manera voluntaria y reflexiva, para alcanzar un determinado fin que puede ser material o conceptual” (Ezequiel; 1990,16).

1.9.1.- MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN TEÓRICA

A.- MÉTODO DE LA OBSERVACIÓN

La observación científica como método consiste en la percepción directa del objeto de investigación. La observación permite conocer la realidad mediante la percepción directa de los objetos y fenómenos. La observación, como procedimiento, puede utilizarse en distintos momentos de una investigación más compleja: en su etapa inicial se usa en el diagnóstico del problema a investigar y es de gran utilidad en el diseño de la investigación.

1.10.- TÉCNICA DE INVESTIGACIÓN

1.10.1.- TÉCNICA

“Es el conjunto de instrumentos y medios a través de los cual se efectúa el método y solo se aplica a una ciencia. La diferencia entre método y técnica es que el método se el conjunto de pasos y etapas que debe cumplir una investigación y este se aplica a varias ciencias mientras que técnica es el conjunto de instrumentos en el cual se efectúa el método” (*Ander egg, e. 1997, 56*).

La técnica es indispensable en el proceso de la investigación científica, ya que integra la estructura por medio de la cual se organiza la investigación, la técnica pretende los siguientes objetivos:

- ❖ Ordenar las etapas de la investigación.
- ❖ Aportar instrumentos para manejar la información.
- ❖ Llevar un control de los datos.
- ❖ Orientar la obtención de conocimientos.

En cuanto a las técnicas de investigación, se estudiarán dos formas generales: *técnica documental* y *técnica de campo*.

La técnica documental permite la recopilación de información para enunciar las teorías que sustentan el estudio de los fenómenos y procesos. Incluye el uso de instrumentos definidos según la fuente documental a que hacen referencia.

La técnica de campo permite la observación en contacto directo con el objeto de estudio, y el acopio de testimonios que permitan confrontar la teoría con la práctica en la búsqueda de la verdad objetiva.



CAPITULO II

2. MARCO TEORICO

2.1.- INTRODUCCION

Sal es el nombre popular que utilizamos para referirnos al cloruro de sodio (NaCl), la sal es esencial para la vida y para gozar de buena salud. La hipertensión o presión arterial alta es un factor de riesgo en los trastornos cardiovasculares y de la apoplejía; está relacionada con el consumo elevado de sodio y la ingesta reducida de potasio. La sal, o cloruro de sodio, se utiliza para conservar la comida y darle sabor. También está presente en los alimentos de forma natural. El sodio y el cloro contribuyen a regular la presión arterial, controlar el equilibrio de fluidos en el organismo y mantener las condiciones apropiadas para el funcionamiento de los músculos y nervios.

“El sodio facilita la absorción de ciertos nutrientes, como la glucosa y los aminoácidos. El organismo de una persona adulta suele contener unos 90 g de sodio; de esta cantidad, la mitad se encuentra en la sangre y otros fluidos corporales, más de un tercio está en los huesos y el resto se halla en el interior de las células. El consumo medio de sodio varía entre los 2 y 6 g al día, aunque un adulto puede vivir de forma saludable con menos de 0,5 g al día. Las necesidades aumentan cuando se producen grandes pérdidas como, por ejemplo, durante la menstruación, la lactancia o si se suda mucho”. (UNICEF. La desnutrición: una emergencia silenciosa 1998; 34)

2.2.- YODO

El yodo es el oligoelemento que participa en la formación de las hormonas tiroideas (tiroxina y triyodotironina), que son las que regulan el mecanismo del control de la energía. Una producción anormal de estas hormonas provocaría la ralentización integral del organismo porque están presentes en muchos procesos. Aproximadamente el 80% del yodo del cuerpo se encuentra en la glándula tiroides. (Ministerio de Salud, OPS/OMS, UNICEF, PMA, enero 2002; 34).

Este mineral es absorbido en el intestino y transportado por el torrente sanguíneo hasta llegar a la glándula tiroides para ser almacenado y utilizado en la producción de hormonas. Sus principales funciones son:

- Participar en la producción de energía corporal y en la síntesis del colesterol,
- ayudar a que el organismo quemé el exceso de grasa, mejorar la agilidad mental,

- mantener en buen estado a las uñas, la piel, el pelo y los dientes, ayudar en las fases de crecimiento y desarrollo.

La dosis adecuada es de 150 microgramos de yodo diaria por adulto. Su deficiencia puede provocar:

- Bocio simple e hipotiroidismo,
- piel y cabellos secos, palpitations cardíacas,
- baja actividad metabólica y obesidad y
- cretinismo (retraso físico y mental en niños nacidos de madres con un consumo de yodo limitado).

2.3.- VALORACIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO 0.005 N

2.3.1.- INTRODUCCION

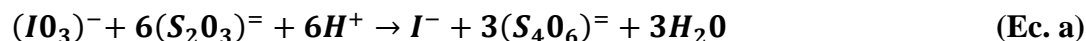
Existen determinados requerimientos que un método debe cumplir para que pueda considerarse como un método válido y adecuado. La validación ofrece un alto grado de confianza y seguridad en el método analítico, calidad en los resultados, un conocimiento profundo de las características de funcionamiento del método analítico y una disminución del número de errores.

Por esta razón, “el método para la determinación de yodato de potasio en sal permitirá la cuantificación de yodo en sal comestible. La validación del presente método analítico se realizó tomando en cuenta los parámetros de linealidad, especificidad, límite de detección, precisión, exactitud”. (Douglas a Skoog-West- Química Analítica-1990; 629)

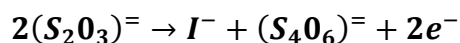
2.3.2.- PRINCIPIO DEL MÉTODO

Este método está basado en la liberación del yodo en medio ácido y valoración volumétrica con tiosulfato de sodio en presencia de almidón de acuerdo a las siguientes reacciones:

La reacción global es la siguiente:



La semi reacción para el tiosulfato de sodio es:



El yodato en medio ácido y con exceso de yoduro (I^-) forma compuestos intermediarios de I_2 y $(I_3)^-$



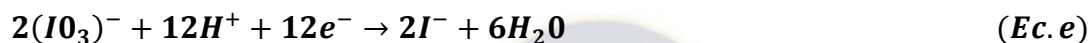
Con un exceso de yoduro, el yodo formado forma el complejo $(I_3)^-$



Bajo condiciones reductoras el complejo $(I_3)^-$ forma nuevamente I^- según la ecuación:



Sumando las ecuaciones (b), (c) y (d) tenemos:

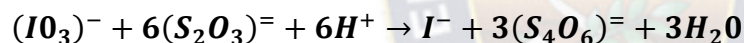
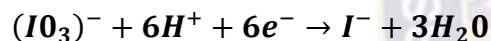
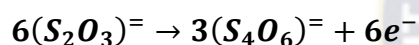


Simplificando queda:



Finalmente, al sumar las ecuaciones (a) y (e) obtenemos la ecuación (f) que representa la estequiometría de la reacción global.

Un mol de yodato reacciona con seis de tiosulfato:



El punto final de la titulación es indicado por la desaparición brusca del color azul característico del complejo $(I_3)^-$ almidón.

Se titula sin indicador hasta que el color amarillento inicial de la solución este por desaparecer. Al agregar al almidón se forma el color azul y entonces se agrega cuidadosamente las últimas gotas del titulante.

2.3.3.- PUNTO FINAL CON LAS VALORACIONES CON YODO

El punto final en una yodimetría se puede detectar de varias formas, una de las cuales es agregando almidón donde todo el yodo pasa a la capa orgánica comunicándole un intenso color violeta. El intenso color azul complejo formado entre el almidón y el yodo es el indicador más ampliamente utilizado en yodimetría. se cree ahora que el yodo es atrapado como un complejo de adsorción en el interior de la cadena helicoidal de β -amilosa, componente macromolecular de

muchios almidones. La α -amilosa que está íntimamente relacionada forma un aductor rojo con el yodo que no es completamente reversible y por tanto no es indeseable.

El llamado almidón soluble, que se puede encontrar con facilidad en el comercio, está constituido principalmente por β -amilosa, habiéndose eliminado la fracción α ; las soluciones indicadoras se preparan fácilmente a partir de este producto. **Figura 2.1**

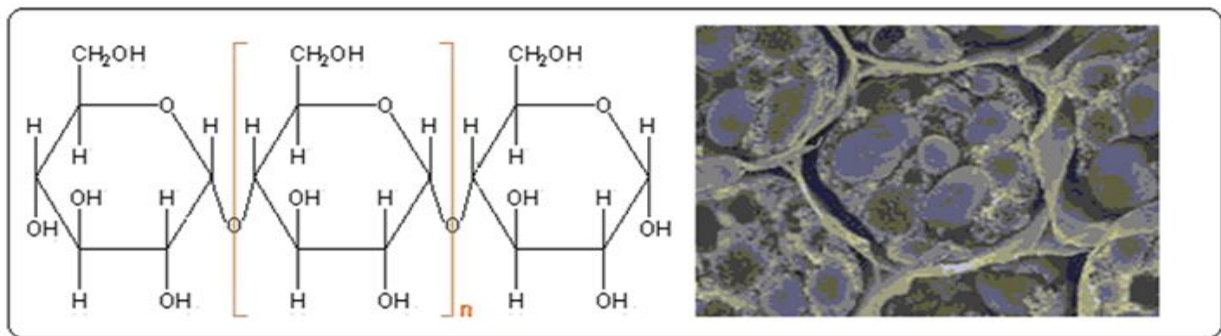


Figura 2.1 Almidón / Granos de almidón en célula vegetal

Las suspensiones acuosas de almidón se descomponen en días, principalmente por acciones bacterianas. Los productos de descomposición tienden a interferir las propiedades indicadoras de la preparación y pueden incluso ser oxidados por el yodo. La velocidad de descomposición disminuye si se prepara y almacena en condiciones de esterilidad o añadiendo yoduro de mercurio (II) o cloroformo como bacteriostático.



CAPITULO III

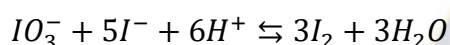
3. MARCO METODOLOGICO

3.1.- YODATO DE POTASIO

Diversos métodos analíticos de uso frecuente están basados en el empleo del yodato de potasio. Este reactivo puede obtenerse con un elevado grado de pureza y puede utilizarse directamente para la preparación de soluciones patrón solo desecándolo. Las soluciones de yodato son estables indefinidamente.

3.2.- REACCIONES DEL YODATO.-

Ion yodato reacciona con el yoduro para dar yodo:



Esta reacción se desplaza hacia la derecha en medio ácido y hacia la izquierda en medio alcalino. El yodato de potasio es una buena fuente para la obtención de cantidades conocidas de yodo.

3.3.- PUNTO FINAL EN LAS VALORACIONES CON YODATO

La desaparición de yodo de la solución es con frecuencia suficiente para indicar el punto final en una valoración con yodato. El yodo se forma casi siempre en la fase inicial de la reacción; solo en el punto de equivalencia se oxida completamente al estado +1.

3.4.- PUNTOS CRITICOS Y PRECAUCIONES

El material de vidrio a usar debe estar muy bien lavado y enjuagado varias veces con agua destilada demonizada para evitar contaminaciones.

La muestra de sal debe disolverse completamente en agua destilada demonizada antes de la titulación. (El yodato de potasio tarda en disolver). La solución de Tiosulfato de sodio debe ser valorado cada vez que se procesan muestras. Teniendo el cuidado de homogeneizar bien la solución ante de titular

3.5.- EQUIPOS Y MATERIALES

- Balanza analítica; resolución 0,1mg
- Estufa a 110°C
- Cocinilla eléctrica
- Balanza granataria
- Bureta de 25 mL (con divisiones de 0,1 mL)
- Matraz aforado de 1000 mL
- Matraz aforado de 100 mL
- Matraz aforado de 50 mL
- Pipeta volumétrica de 20 mL
- Pipeta Terminal de 1 mL
- Pipeta Terminal de 5 mL
- Matraces Erlenmeyer de 250 - 300 mL
- Vaso de precipitado de 50 - 100 mL
- Cápsula de porcelana o placa petri de vidrio
- Desecador con agente desecante (silica)
- Espátula

3.6.- REACTIVOS

- Ácido fosfórico al 85% o ácido sulfúrico
- Yoduro de potasio p.a
- Tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Almidón soluble p.a
- Agua destilada deionizada

3.7.- PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

3.7.1.- YODURO DE POTASIO AL 10%

- Pesar 10 g de yoduro de potasio en un Baker, transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 100 mL. Disolver y llevar con agua destilada.
- Verificar su estabilidad antes de usar, por lo que se recomienda; añadir una gota de indicador de almidón a 1 ml de solución, si se torna de color azul, la solución está vencida.

3.7.2.- TIOSULFATO DE SODIO 0,005 N

- Pesar aproximadamente 1.2410 g de Tiosulfato de sodio (anotar el peso exacto), en un vaso de 50 mL u otro recipiente. Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 mL, disolver y llevar a volumen con agua destilada desionizada recientemente hervida y fría.
- Se deberá almacenar protegido de la luz en frasco de plástico ya que esta solución es relativamente inestable, hasta el dióxido de carbono presente en el aire puede causar su descomposición, por lo tanto, la valoración se debe hacer mínimo 2 veces por semana.

3.7.3.- YODATO DE POTASIO 0,005 N

Secar en placa petri aproximadamente 1 g de yodato de potasio a 110 °C durante 1 hora. Calibrar y verificar la balanza analítica pesar en un beaker u otro recipiente 178.4±0,5 mg de yodato de potasio (anotar peso exacto) transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 mL. Disolver y llevar a volumen con agua destilada desionizada

Nota. No se recomienda preparar volúmenes inferiores a 1 litro para no perder exactitud en la pesada de yodato. La solución es estable indefinidamente.

3.7.4.- ALMIDÓN AL 1% (SOLUCIÓN INDICADORA)

En un matraz aforado de 50 mL diluir 0.5 g de almidón soluble en unos 15 mL de agua fría sobre ella verter 35 mL de agua caliente y hervir hasta obtener una solución clara dejar enfriar y

guardar tapado. Para mantener la estabilidad de la solución, adicionar 2 gotas de cloroformo. Preparar la solución semanalmente y almacenar en refrigeración.

3.8.- PROCEDIMIENTO

- 1- Proceder a llenar una bureta de 25 mL con Tiosulfato de sodio 0.005N.
- 2- Transferir 20 mL de yodato de potasio 0.005 N a un matraz Erlenmeyer de 300 ml.
- 3- Añadir 0.5 mL de yoduro de potasio al 10 % y 1 mL de ácido fosfórico al 85%.
- 4- Titular con el Tiosulfato de sodio desde la bureta, agitando el matraz, hasta que el color de la solución se torne ligeramente amarilla, añadir 5 gotas de solución de almidón al 1% como indicador, continuar la titulación hasta la completa desaparición del color azul.
- 5- Anotar y registrar los datos para los cálculos respectivos.
- 6- Repetir esta operación con dos porciones más de yodato de potasio Entre los gastos no deberá haber diferencias mayor de ± 0.1 mL en caso contrario, repetir la operación.

3.9.- CALCULOS:

$$\text{Normalidad del yodato de potasio} = \frac{\text{Peso exacto} \times 1000 \text{ ml.}}{\text{Peso equivalent e del } \text{KIO}_3}$$

Donde:

$$\text{Normalidad del tiosulfato de sodio} = \frac{N_{\text{KIO}_3} \times \text{Vol}_{\text{KIO}_3}}{\text{Vol}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

Donde:

N KIO₃ = Normalidad calculada anteriormente

Vol. KIO₃ = Vol. de KIO₃ empleado en VII

Vol. Na₂S₂O₃ = Vol. gastado en la titulación.

3.10.- DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DE YODO EN SAL

3.10.1.- PROCEDIMIENTO

A.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

En un vidrio de reloj tarado pesar $10g \pm 0.1g$ de sal proveniente de un envase o bolsa tomando la muestra de cuatro sitios diferentes, trasvasar a un matraz Erlenmeyer de 250 ó 300 mL. Anotar peso exacto y proceder a disolver con 50 mL de agua destilada deionizada.

B.- DETERMINACIÓN.

- Añadir 1 mL de ácido Fosfórico al 85% ó 1 mL de ácido sulfúrico 2N para acidificar la solución de sal.
- Añadir 5 mL de solución de yoduro de potasio al 10%. Inmediatamente titular el yodo libre con Tiosulfato de sodio 0.005 N agitando el matraz continuamente, hasta que el líquido adquiriera una ligera coloración amarilla.
- Añadir 5 gotas de solución de almidón al 1% y agitar .Continuar la titulación hasta la desaparición del color azul.
- Preparar un blanco de reactivos con 50 mL de agua destilada deionizada siguiendo el mismo procedimiento.

3.10.2.- CALCULO DE RESULTADOS:

$$ppm (I) = \frac{(V - BK) \times N \times 21.16 \times 1000}{Peso\ seco\ sal (g)}$$

Donde:

V = Gasto de Tiosulfato de sodio 0.005 N (mL)

BK = Gasto de Tiosulfato de sodio 0.005 N por el blanco

N = Normalidad del Tiosulfato

21.16= Peso equivalente de yodo



UNIDAD IV

4.VALIDACION DEL METODO ANALITICO

4.1.- PARÀMETROS DE LA VALIDACIÓN

Para comprender mucho mejor la realización de la validación del método, se explicará las definiciones de cada uno de los parámetros y los diferentes ensayos propuestos.

4.2.- LINEALIDAD

Se define como la capacidad de un método analítico de obtener resultados linealmente proporcionales a la concentración del analito (yodato de potasio) en la muestra. Deben ajustarse los datos a una ecuación. La ecuación de ajuste para los datos se calcula usando las diferentes concentraciones de estándar de analito.

La linealidad se realizó utilizando 5 concentraciones de la sustancia de referencia, las concentraciones son establecidas en orden creciente en función del rango a cubrir.

Las determinaciones de cada concentración se realizaron por triplicado, el rango de concentración de las soluciones estándar son: **0. 2 – 4 – 6 - 8 - 10 ug/ mL. ó 20, 40, 60, 80, 100 ppm.**

4.2.1.- PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE YODATO DE POTASIO PARA LA CURVA PATRÓN

Secar en placa petri aproximadamente 1g de yodato de potasio a 110 °C durante 1 hora, enfriar en el desecador.

4.2.2.- SOLUCIÓN A (SOLUCIÓN MADRE)

A.- SOLUCIÓN DE YODO A 1000 ug/ mL

Pesar 0.1685 ± 0.001 g de yodato de potasio (KIO_3), trasvasar a un balón aforado de 100 mL. Disolver y llevar a volumen con agua destilada desionizada, esta solución tiene una concentración aproximadamente de 1000 ug / mL de solución.

4.2.3.- SOLUCIÓN B (SOLUCIÓN DE TRABAJO)

A.- SOLUCIÓN DE YODO 100ug/ mL

En un balón aforado de 100 ml se toman 10 mL de la solución A (Solución madre), aforar a volumen con agua destilada deionizada. La solución tiene una concentración aproximadamente de 100 ug/ mL de solución.

4.2.4.- SOLUCION ESTÁNDAR

Las solución estándar destinadas a la realización de la curva patrón son hechas a partir de la solución B y agua destilada deionizada, como indica el siguiente cuadro:

Volumen tomado Solución B / mL	Volumen final / mL	Concentración final / (ug de yodo / mL
2	100	2.0
4	100	4.0
6	100	6.0
8	100	8.0
10	100	10.0

Cuadro 4.1.- Preparación De Estándares De Referencia – Curva Patrón

Es importante indicar que la determinación de cada una de las concentraciones se hizo por triplicado.

4.2.5.- CONSERVACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Las soluciones se conservarán a temperatura ambiente en frascos de plástico y pueden ser empleadas indefinidamente después de su preparación.

4.2.6.- CURVA PATRON Y TEST DE LINEALIDAD

Como se indico anteriormente, las soluciones (blanco solvente + referencia) fueron analizadas en dos repeticiones para establecer la curva patrón, mas una tercera en forma consecutiva en vista de calcular la concentración real en función de la curva establecida y de esta manera encontrar la justeza de la curva para el rango de concentración de estudio. Dentro de este contexto podemos asegurar que las lecturas de las muestras serán directamente proporcionales a las concentraciones contenidas en el rango de estudio. **Fig. 4.2**

Producto:		Yodato de potasio p. a.	
Método:		Volumétrico	
Solución de titulación:		Tiosulfato de sodio 0,005 N (Na ₂ S ₂ O ₃)	
Volumen de patrón a titular :		25 ml	
Medio:		Acido H ₃ PO ₃ 85%	
Indicador:		Almidón al 0,5%	
CONCENTRACIONES DE TRABAJO			
Conc. (ug/mL)	Volumen gastado / mL	Con. Real ug/mL)	%
0	0.00	0.000	
0	0.00	0.000	
0	0.00	0.000	
2	0.50	2.116	105.8
2	0.50	2.116	105.8
2	0.50	2.116	105.8
4	0.95	4.020	100.5
4	0.95	4.020	100.5
4	1.00	4.232	105.8
6	1.45	6.136	102.3
6	1.45	6.136	102.3
6	1.45	6.136	102.3
8	1.90	8.040	100.5
8	1.95	8.252	103.1
8	1.90	8.040	100.5
10	2.40	10.156	101.5
10	2.40	10.156	101.5
10	2.40	10.156	101.5

R² = 0.9999

Ordenada de origen = **0.003**

Pendiente = **0.237**

La ecuación corresponde a:

V = 0.237 C - 0.003

Figura 4.2 Establecimiento de la curva patrón de yodo

El gráfico muestra que $y = f(x)$, donde “x” corresponde a la concentración expresada en $\mu\text{g/ml}$ y “y” corresponde al volumen gastado durante la titulación, es importante indicar que ninguna anomalía es observada. El test de regresión lineal proporcionó un valor de 0.9999.

Así también se observó un valor de la ordenada al origen prácticamente nulo con lo cual podemos demostrar que la presencia de falsos negativos es nula. **Fig. 4.3**

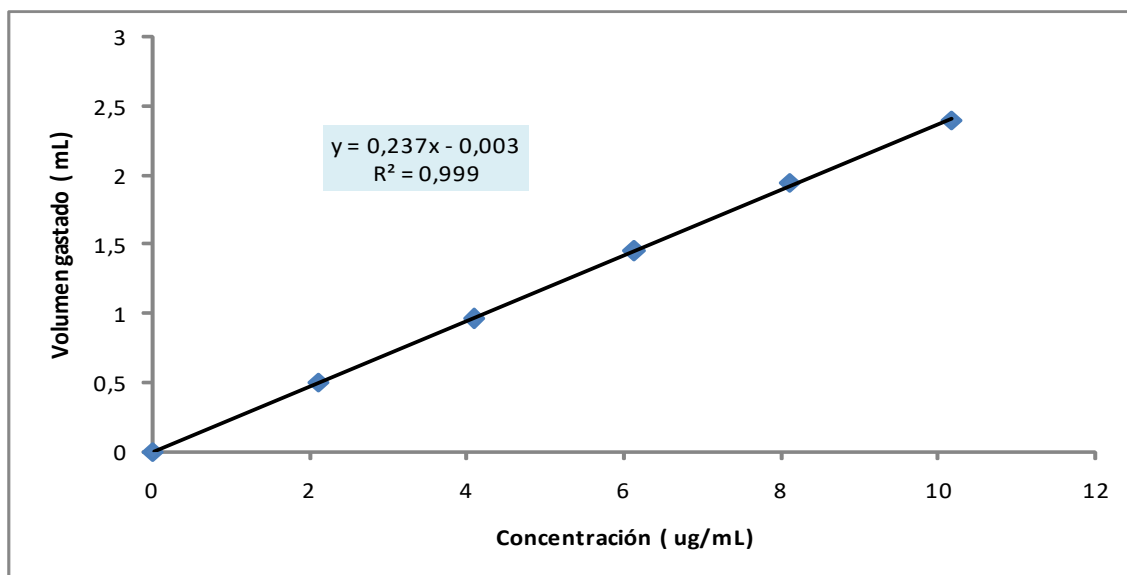


Figura 4.3.- Curva patrón de Yodo

4.4.- ESPECIFICIDAD

Se entiende por especificidad la habilidad con que el método es exacto, específicamente al analito de interés, es decir el grado de selectividad con que el método responde a la concentración del analito, y no a otras sustancias identificadas como interferentes.

Se considera interferencia el efecto de un componente en la exactitud de la medición del analito de interés, el concepto de interferente va ligado al de la estimación de la magnitud de errores sistemáticos y por lo tanto de la exactitud del método. Es necesario realizar pruebas preliminares que determinen la ausencia de interferencia significativa. Los tipos de error que deben considerarse son errores constantes y errores proporcionales.

El error constante tiene la misma magnitud en todo el rango de concentración del analito. Este puede deberse a la presencia de una sustancia interferente que da origen a una señal falsa, positiva o negativa.

El error proporcional ocurre cuando la magnitud del error depende de la concentración del analito. Un error proporcional se debe a alguna reacción lateral del interferente con el analito, para evaluar estos errores se realizan las pruebas siguientes:

4.4.1. PRESENCIA DE INTERFERENTES

Es la realización primero de una corrida de un Blanco solvente (Agua destilada deionizada). La respuesta debe significativamente igual a cero. Posteriormente se realiza la determinación de una Matriz blanco, que es sal comestible que no contenga al analito de interés, (yodato de potasio). Ambas determinaciones son sometidas a todo el proceso analítico. Se realiza con cada uno tres determinaciones, se obtiene una respuesta media. Si se demostrara que existe una respuesta significativa del blanco, debe investigarse las causas, empezando por los reactivos. No hay interferencia si la relación entre el blanco y el solvente se encuentra entre 95 y 105.

Para la determinación de Blanco Matriz se pesa 10 g de ClNa ó sal comercial sin fortificar utilizado en la industria, seguir el procedimiento habitual para la determinación de yodato de potasio en sal.

$$95 \leq \frac{\text{Promedio de lecturas en el extracto blanco de sal}}{\text{Promedio de lecturas en el blanco solvente}} \leq 105$$

4.4.2. EFECTO MATRIZ

Para determinar el efecto matriz, se adiciona al extracto de la matriz blanco una sola concentración de la sustancia de referencia, paralelamente, la misma concentración de esta sustancia de referencia en el solvente es analizada en las mismas condiciones y número de repeticiones (se trabajó por triplicado y con una concentración de 10 ug/ mL).

No existe efecto matriz, si la relación entre la referencia preparada en el blanco solvente y en el extracto de la matriz se encuentra entre 95 y 105.

$$95 \leq \frac{\text{Promedio de lecturas de la referencia (10 ug/ mL) en el extracto matriz}}{\text{Promedio de lecturas de la referencia (10 ug/ mL) en el blanco solvente}} \leq 105$$

4.4.3. RESULTADOS

Presencia de Interferencias		
	Vol. Gastado	Promedio
Blanco Solvente 2.40	0.00	0.00
	0.00	
	0.00	
	Vol. Gastado	Promedio
Blanco Matriz	0.00	0.00
	0.00	
	0.00	

Cuadro 4.2.- Presencia de interferencias y efecto

Efecto matriz		
	Vol. Gastado	Promedio
Referencia a 10ug/ mL en el blanco solvente	2.40	2.40
	2.40	
	2.40	
	Vol. Gastado	Promedio
Referencia a 10ug/ mL en el extracto del blanco matriz	2.45	2.45
	2.45	
	2.45	

Cuadro 4.3.- Relación solvente-matriz para determinar presencia de interferencias y efecto matriz.

Presencia de interferencias	Efecto matriz
Relación (solvente/matriz) = No determinado	Relación (solvente/matriz) =102.08

Cuadro 4.4.- Relación solvente-matriz para determinar presencia de interferencias y efecto matriz.

Observando los resultados de las lecturas del blanco solvente y blanco matriz, se puede asegurar que no existe interferencia alguna, las lecturas de la titulación fueron nulas. En relación al efecto matriz, el valor de la relación (solvente matriz a la concentración de 10 ug/ mL) de 102.08 está dentro del rango de referencia, se observa la no existencia de algún efecto que pueda producir la matriz de trabajo (sal comestible).

4.5. EXACTITUD

Es la capacidad del método analítico para dar resultados lo más próximos posibles al valor real, si la diferencia entre el valor hallado y el valor real es pequeña, la exactitud es buena matemáticamente la exactitud se expresa como el porcentaje de recuperación de la cantidad de analito presente en la muestra. La determinación de este parámetro se realiza en función del porcentaje de recuperación, el cual se obtiene después de fortificar muestras blancas de sal comestible con concentraciones conocidas de yodo.

4.5.1. MATERIALES DE REFERENCIA

Soluciones de yodo a concentraciones de 20 – 100 µg/ mL y muestras fortificadas con el mismo producto (matriz blanca más 20 – 40 – 60 – 80 –100 mg de yodo /kg de sal).

4.5.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para el ensayo se toma 10 gramos por muestra, con cada concentración se trabaja por triplicado. La fortificación de las muestras de sal fue realizada como se muestra. **Cuadro 4.5.**

Concentración de la solución estándar (µg/ mL)	Volumen tomado (mL)	Cantidad de yodo/ (mg)	Muestra de sal (Kg)	Concentración final (mg de yodo/Kg de sal)
0	0	0	0.01	0
100	2	0.2	0.01	20
100	4	0.4	0.01	40
100	6	0.6	0.01	60
100	8	0.8	0.01	80
100	10	0.10	0.01	100

Cuadro 4.5.- Relación solvente-matriz para determinar presencia de interferencias y efecto matriz.

$$\text{Concentración de Yodo en sal } \left(\frac{\text{mg}}{\text{Kg}} \right) = \frac{\text{Conc. Extrato final} \times V_R \times V_F \times Dil}{V_A \times P_m}$$

Donde:

Conc. extracto final = Conc. de yodo en el extracto final obtenida con la curva patrón ($\mu\text{g/mL}$)

V_R = Volumen inicial (mL) = 100 mL

V_A = Volumen de la alícuota analizada (ml) = 25 mL

V_F = Volumen del extracto final (ml) = 25 mL

P_m = Peso de la muestra tomada para el ensayo (g) = 10 g

Dil = Factor de dilución (para este caso = 1)

La secuencia de lectura de las muestras es realizada en orden creciente de concentración (Blanco matriz + 0), (blanco matriz + 20-40-60-80 100 mg/Kg) y con cada concentración se realiza tres repeticiones, acompañados por una solución de referencia a la misma concentración. **Cuadro 4.6**

Muestras	Volumen gastado(ml)	Concentración $\mu\text{g/ml}$	Concentración Kg/ml	Respuesta (%)	Recuperación (%)
M+0	0	0	0	0	0
M+0	0	0	0	0	0
M+0	0	0	0	0	0
M+20	0.50	2.116	21.16		105.80
M+20	0.50	2.116	21.16		105.80
M+20	0.50	2.116	21.16		105.80
Ref. a 2$\mu\text{g/mL}$		2.116		105.8	
M+40	0.95	4.020	40.20		100.50
M+40	1.00	4.232	42.32		105.80
M+40	0.95	4.020	40.20		100.50
Ref. a 4$\mu\text{g/mL}$		4.091		102.28	
M+60	1.45	6.136	61.36		102.27
M+60	1.40	5.925	59.25		98.75
M+60	1.45	6.136	61.36		102.27
Ref. a 6$\mu\text{g/mL}$		6.136		102.27	
M+80	1.90	8.041	80.41		100.51
M+80	1.95	8.252	82.52		103.15
M+80	1.90	8.041	80.41		100.51
Ref. a 8 $\mu\text{g/mL}$		8.111		101.39	
M+100	2.40	10.157	101.57		101.57
M+100	2.45	10.368	103.68		103.68
M+100	2.40	10.157	101.57		101.57
Ref. a 10$\mu\text{g/mL}$		10.156		101.50	

Cuadro 4.6.- Prueba de exactitud

Promedio: 103.232

D. Estándar: 2.34

C.V. (%): 2.29

El cuadro anterior nos muestra:

- La concentración en $\mu\text{g}/\text{mL}$ se obtiene utilizando la curva patrón.
- La concentración en mg/Kg se obtiene utilizando la fórmula anteriormente indicada.
- La respuesta en porcentaje demuestra la experiencia del técnico analista a medida que realiza las determinaciones, y es igual a la razón entre el valor real de concentración obtenida dividida por el valor teórico de concentración multiplicada por 100.
- La recuperación en porcentaje es igual a la razón entre el valor real de concentración obtenida (mg/Kg) dividida por el valor teórico de concentración (mg/Kg) multiplicado por 100.

El porcentaje de recuperación (Rendimiento) se calcula tomando en cuenta el porcentaje de recuperación medio ± 2 veces la desviación estándar, éste valor nos sirve para englobar los valores más alto y más bajo de rendimiento obtenido durante todo el proceso. Matemáticamente el rendimiento se expresa como:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \text{Rendimiento medio} \pm 2 * \text{desviación estándar}$$

Es importante indicar que los resultados de la curva patrón y los rendimientos obtenidos para las concentraciones utilizadas, se observa que los resultados están por debajo respecto al valor teórico (5%). Pero sin embargo el método puede ser utilizado para la determinación de yodo en sal.

4.6.- PRECISIÓN

La precisión determina la medida de reproducibilidad del método bajo condiciones de operación normales, así mismo indica que tan bien se comporta el método bajo condiciones diferentes de uso repetido, para evaluar la precisión, se necesita usar muestras control. Tiene dos componentes:

- 1.- *Variación intraensayo.* - Es la variación aleatoria entre réplicas en un mismo ensayo o corrida.
- 2.- *Variación entre ensayo.* - Es la variación que ocurre entre ensayos independientes.

4.6.1. VARIACIÓN INTRAENSAYO

Se toman tres muestras control (sal comestible con una concentración dada del analito), a tres niveles de concentración.

Concentración baja: 2 ug/mL.

Concentración media: 6 ug/mL.

Concentración alta: 10 ug/mL.

Se analiza cada muestra 9 veces. La variación se reporta en términos del coeficiente de variación. En la práctica se acepta la concentración estimada de réplicas de una misma muestra si la variación de los resultados es inferior a dos veces la variación intraensayo del método.

4.6.2. VARIACIÓN ENTRE ENSAYOS

Se toman los mismos tres controles y se analizan por triplicado en 9 corridas diferentes. La variación se reporta en términos del coeficiente de variación. Se sugiere repetir una corrida si la variación de 2 de 3 controles está afuera de dos veces su variación entre ensayos.

4.6.3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Muestras	Volumen gastado(mL)	Concentración $\mu\text{g/ mL}$	Concentración Kg/ mL	Respuesta (%)
M+0	0	0	0	0
M+0	0	0	0	0
M+0	0	0	0	0
M+20	0.52	2.200	22.00	110.00
M+20	0.51	2.158	21.58	107.90
M+20	0.52	2.200	22.00	110.00
Ref. a 2$\mu\text{g/mL}$				
M+60	1.47	6.221	62.21	103.68
M+60	1.46	6.178	61.78	102.97
M+60	1.48	6.263	62.63	104.38
Ref. a 6$\mu\text{g/mL}$				
M+100	2.46	10.410	104.10	104.10
M+100	2.43	10.283	102.83	102.83
M+100	2.44	10.326	103.26	103.26
Ref. a 10$\mu\text{g/mL}$				

Cuadro 4.7.- Prueba de Precisión

Promedio = 105.46

D. Estándar = 2.99

C.V. (%) = 2.83

Para la determinación de este parámetro se tomo como valor de referencia al coeficiente de variación. Se debe tomar en cuenta que la variación para las concentraciones de trabajo tanto de la curva patrón y el parámetro de precisión puede ser $\leq 5\%$. El valor encontrado corresponde a 2.83, de tal manera podemos indicar que el valor obtenido es inferior al valor tomado como referencia, por lo que en método goza de una buena precisión.

4.7.- LIMITE DE DETERMINACIÓN

La determinación de este parámetro es realizado en función de una resolución simplificada y en base a los datos del blanco matriz más la desviación estándar durante la determinación de exactitud.

El valor será expresado solamente como límite de cuantificación, definiéndose éste como la más baja concentración de un analito que con una probabilidad dada se diferencia suficientemente del blanco para poder ser definido por el método de análisis. Para realizar este estudio se debe tomar en cuenta lo siguiente:


Para la curva patrón

Lectura límite de cuantificación = 5 (Promedio lecturas blanco solvente +Desviación estándar)

Cuando se trabaja con la matriz

Lectura límite de cuantificación = 5 (Promedio lecturas blanco matriz + Desviación estándar)

Obteniéndose ambas lecturas, se recurre a la curva patrón obtenida durante la determinación de linealidad y utilizando la curva se encuentra las concentraciones límites correspondientes a ug/ mL y mg/Kg.

The logo of the Universidad Mayor de San Andrés is a large, faint watermark in the background. It features a central sun with rays, a mountain range, and a green banner with a white emblem. The text "UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANTONII" is written in a circular path around the central elements.

UNIDAD V
5. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE
DEL METODO ANALITICO

5.1.- INTRODUCCION

Muchas decisiones importantes se basan en los resultados de un laboratorio de ensayo por eso es importante tener indicadores de la calidad de dichos resultados es decir el nivel de validez y de confianza que posee, la incertidumbre de las mediciones es un indicador de este nivel para esto los resultados de un laboratorio de ensayo deberían ir acompañados de la incertidumbre asociada a las mediciones. **Figura 5.1**

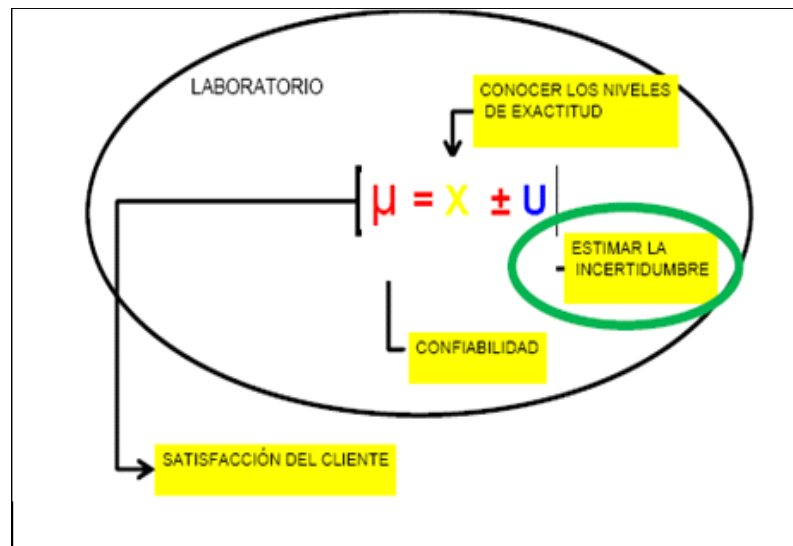


Figura 5.1 Resultados de validez y confianza

Es importante recordar que “los resultados deben cumplir necesariamente cuatro aspectos fundamentales”:

- Exactitud
- Confiabilidad
- Incertidumbre
- Satisfacción del cliente

Lo que debe reportar un laboratorio como resultados es:

$$\mathbf{Resultado} = \mu = \mathbf{X} \pm \mathbf{U}$$

Donde **X** es la mejor estimación del valor central de una muestra o población de un determinado parámetro y **U** es la incertidumbre expandida asociada al proceso de estimación de **X**.

Incertidumbre de medición es un parámetro, asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.

Figura 5.2

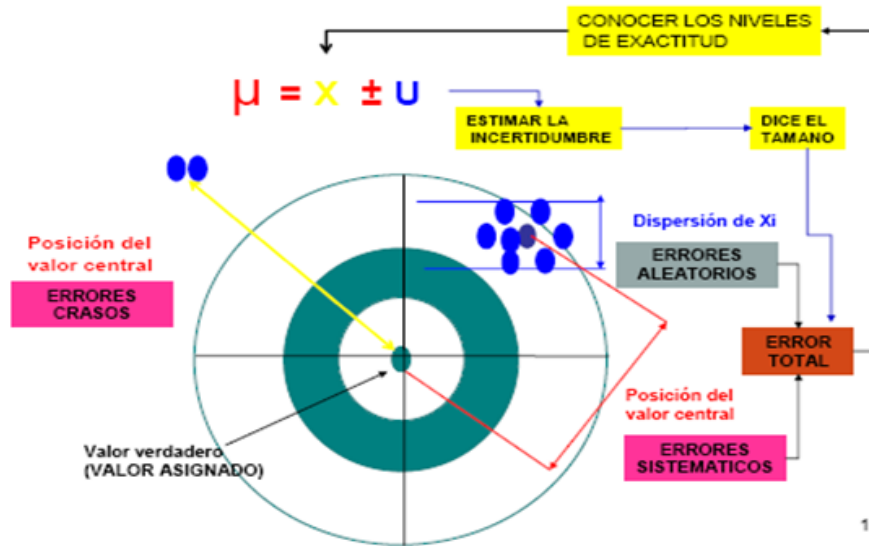


Figura 5.2 Importancia de la Incertidumbre

5.2. PROCEDIMIENTO DE ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

Tomando las pautas de la ISO GUM que la incertidumbre expandida es:

$$U = k \cdot \mu_c$$

La dificultad está en como estimar la incertidumbre combinada μ_c . Para esto es que se plantean la siguiente metodología:

5.2.1.- ISO GUM

La incertidumbre combinada μ_c es igual a la una sumatoria cuadrática de las incertidumbre individuales de cada fuente. Según ISO GUM las fuentes de incertidumbre se las conoce como **Tipo A y Tipo B**

Las fuentes de incertidumbre Tipo A son las que pueden ser estimadas por medios estadísticos:

- La distribución de probabilidad conocida
- Los grados de libertad eficaces calculados
- Variación en la replica de las mediciones
- Variaciones en la curva de calibración
- Caracterización de la desviación estándar para un control

Las fuentes de incertidumbre Tipo B son las que pueden ser la estimación por otros medios

- La distribución de probabilidad supuesta
- Los grados de libertad basados en el juicio
- Errores de manufactura de los instrumentos de medición
- Acuerdos históricos entre laboratorios independientes
- Errores no estadísticos estimados para la curva de calibración estándar

Los siguientes pasos son los que tiene que seguirse para estimar la incertidumbre de las mediciones según ISO LA GUM. **Figura 5.3**

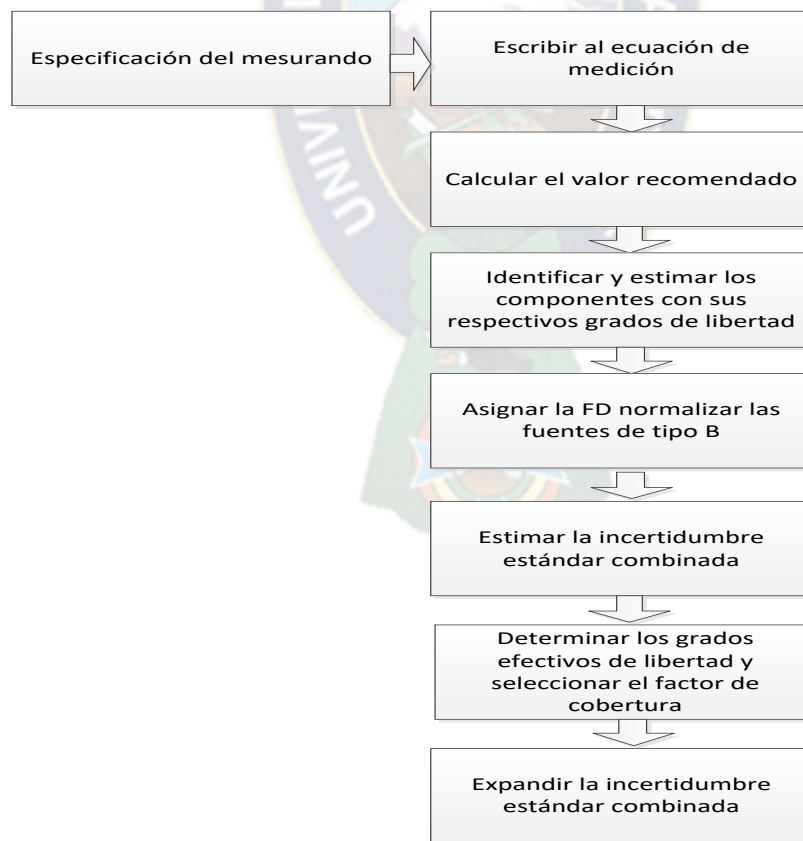


Figura 5.3 Sistemática para la estimación de la incertidumbre

5.3.- CONFIRMACIÓN DEL INTERVALO DE TRABAJO

El ámbito de trabajo de un método analítico es el intervalo entre los niveles más bajo y más alto de concentraciones que ha sido demostrado que puede ser determinados con la precisión y la exactitud requeridas para una determinada matriz.

Los límites del intervalo son confirmados en función de la incertidumbre expandida relativa que se calcula usando la siguiente ecuación:

$$UR = \frac{U}{\bar{X}} * 100$$

Luego se grafica la UR en función de la concentración del analito, para definir los límites de acuerdo a los niveles de incertidumbre. Se puede definir ciertos niveles de incertidumbre para intervalos de intermedios de trabajo. Enumerar las fuentes de incertidumbre más relevantes, incluyendo:

- a) La incertidumbre de los parámetros considerados en la especificación del mensurando y cualquier otra fuente debida a las condiciones de la medición.
- b) Para el listado de las fuentes de incertidumbre es conveniente: Comenzar con la expresión básica usada para estimar el valor del mensurando,
- c) Usar alguna herramienta (diagramas Causa-efecto) que permita visualizar todas las fuentes de incertidumbre y facilite el conteo de las incertidumbres, en este caso se tomará en cuenta:
 - ✓ Métodos de ensayo
 - ✓ Equipos y materiales
 - ✓ Medio de control
 - ✓ Instalaciones y Condiciones ambientales
 - ✓ Reactivos
 - ✓ Persona

5.4.- MÉTODO - ISO LA GUM

5.4.1.- ESPECIFICACIÓN DEL MESURANDO

De acuerdo al procedimiento establecido en la metodología y basándonos en el paso del método de LA GUM. **Figura 5.4**

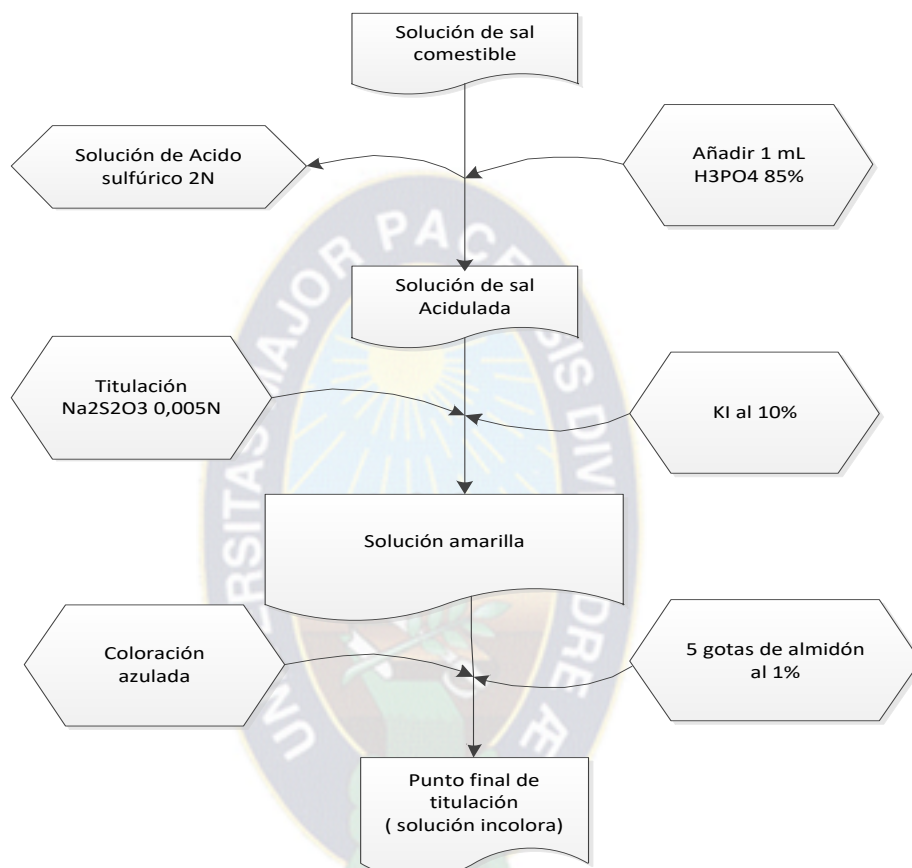


Figura 5.4 Determinación Volumétrica De Yodo En Sal

La ecuación de la medición es la siguiente:

$$C_{ppm(I)} = \frac{(V - BK) \times N \times 21.16 \times 1000}{Peso\ seco\ sal\ (g)}$$

Donde:

V = Gasto de Tiosulfato de sodio 0.005 N (mL)

BK = Gasto de Tiosulfato de sodio 0.005 N por el blanco

N = Normalidad del Tiosulfato

21.16 = Peso equivalente de yodo

5.4.2.- IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE

Para el cálculo de la concentración de Yodo en muestras de sal comestible se identifica las fuentes de incertidumbre, a partir del diagrama “Causa-efecto”. **Figura 5.5**

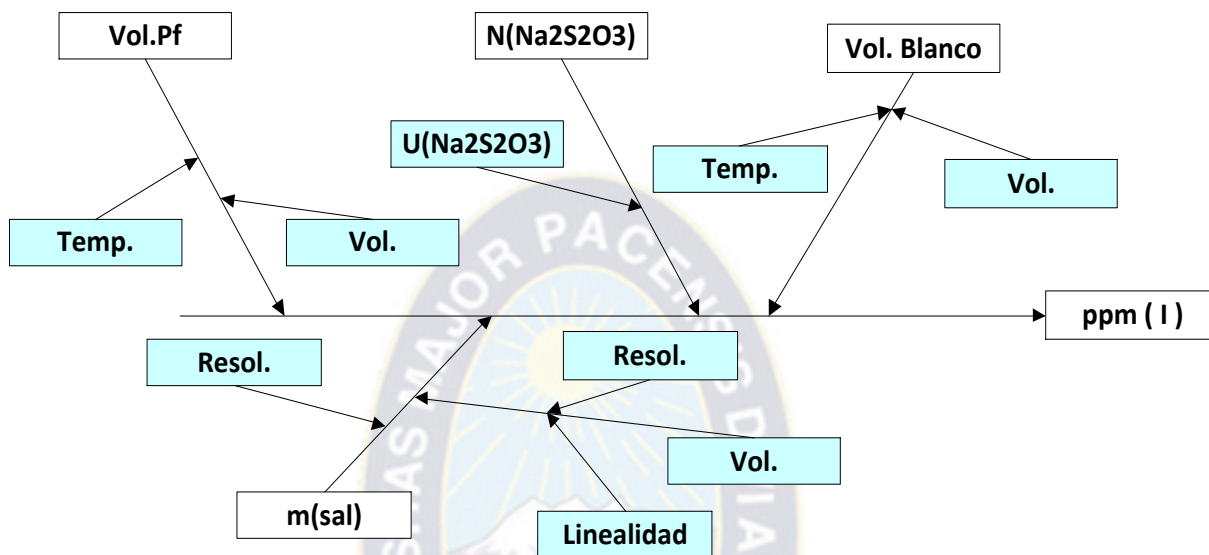


Figura 5.5 Identificación de fuentes de incertidumbre (Yodo en muestras de sal)

Las fuentes de incertidumbre para la cuantificación de yodo se estiman a partir de los siguientes parámetros:

A. *Incertidumbre a partir de la estandarización de Tiosulfato de sodio 0.005N*

i. Incertidumbre a partir solución de yodato de potasio KIO_3

B. *Incertidumbre a partir titulación de Tiosulfato de sodio $Na_2S_2O_3$ con KIO_3*

A partir del método de LA GUM calculamos la incertidumbre combinada μ_c , y luego la incertidumbre expandida de cada un de los parámetros asignados anteriormente.

El resultado final de la estimación de concentración de yodo en muestra de sal comestible será a partir de los parámetros asignados (A, B) cuyos valores serán reproducidos en la ecuación expuesta dentro de la metodología.

Recordemos que los materiales requeridos para realizar los estudios del calculo de estimación de la incertidumbre esta en función del tipo (A y B) en el cual se ejecutan los mismos.

5.4.2.1.- CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE PARAMETROS (A, B)

1.- INCERTIDUMBRE A PARTIR DE LA ESTANDARIZACIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO 0.005N

A.- DIAGRAMA DE FLUJO DE LA ESTANDARIZACIÓN DEL TIOSULFATO DE SODIO

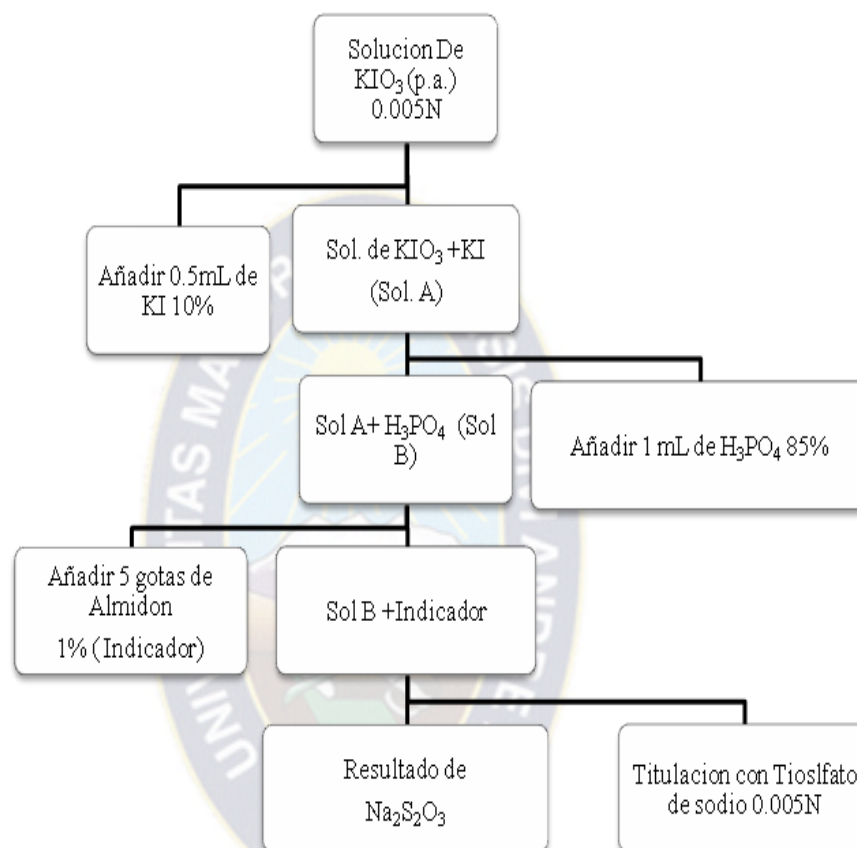


Figura 5.6 Diagrama de flujo Estandarización de Tiosulfato de Sodio

B.- ECUACIÓN DE MEDICIÓN

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{KIO}_3} \times V_{\text{KIO}_3}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

C.- CALCULO DEL VALOR RECOMENDADO

Con los valores de entrada al proceso de medición se debe calcular el valor recomendado empleando la ecuación de medición que se ha establecido para cada procedimiento.

C.1.- IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE

C.1.1.- FUENTES DE INCERTIDUMBRE A PARTIR DEL KIO₃ 0.005 N

I.- CALCULO DE LA NORMALIDAD DE YODATO DE POTASIO

$$N_{KIO_3} = \frac{m_{KIO_3} \times 6 \times P}{M_{KIO_3} \times 1000}$$

Esquema:

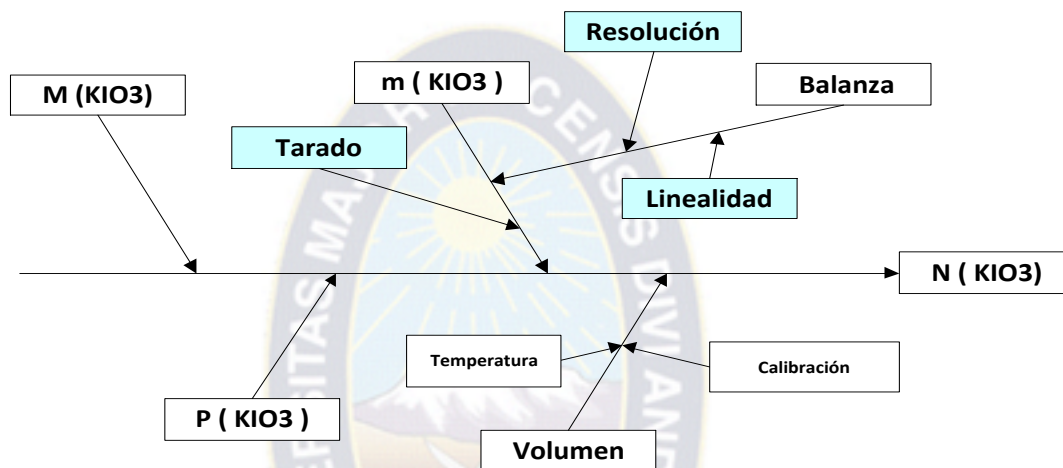


Figura 5.7 Identificación de la incertidumbre a partir del KIO₃

Donde:

R= Resolución de la balanza

L= Linealidad de la balanza

M= Peso molecular en (g)

m =Masa de KIO₃

P= Pureza de KIO₃

II.- FUENTES DE INCERTIDUMBRE A PARTIR DE LA MASA DE KIO₃

Sabemos que:

$$\mu_{m(KIO_3)}^2 = \mu_R^2 + \mu_L^2 \quad (1)$$

Donde: La incertidumbre por resolución es:

$$\mu_R^2 = \left(\frac{0.001g}{2\sqrt{3}} \right)^2 = 8.333 \times 10^{-8} g^2 \quad (2)$$

También: La incertidumbre por linealidad es:

$$\mu_{(L)}^2 = 2 \times \left(\frac{0.0005 \text{ g}}{\sqrt{3}} \right)^2 = 1.666 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \quad (3)$$

Reemplazando (2) y (3) en (1) se tiene:

$$\mu_m^2(KIO_3) = 2.499 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \quad (4)$$

Por tanto:

$$\mu_m(KIO_3) = \sqrt{\mu_R^2 + \mu_L^2} = 4.999 \times 10^{-4} \text{ g}$$

III.- FUENTES DE INCERTIDUMBRE A PARTIR DEL PESO MOLECULAR DE KIO₃

Tomando valores de acuerdo a la Norma IUPAC se tiene:

Elemento	Peso Atómico	Incertidumbre μ	S (μ)
K	39.0983	± 0.0001	0.000058
I	126.9044	± 0.0008	0.00046
O	15.9994	± 0.0003	0.00017

Cuadro 5.1 Tabla de pesos atómicos de KIO₃ (IUPAC)

Reemplazando los datos en la fórmula **KIO₃** y conociendo la desviación estándar de acuerdo a la norma IUPAC se tiene:

Elemento	Peso Atómico	Resultado	S (μ)
K	1×39.0983	39.0983	0.00006
I	1×126.904	126.9044	0.00046
O₃	3×15.9994	47.9982	0.00051

Cuadro 5.2 Valores tabulados y desviación estándar de KIO₃ (IUPAC)

Sabemos que el peso molecular del **KIO₃** es:

$$M_{(KIO_3)} = 39.0983 \text{ g} + 126.904 \text{ g} + 47.9982 \text{ g} = 214.001 \text{ g} \quad (5)$$

Donde: La incertidumbre por resolución del peso atómico será:

$$\mu_{M(KIO_3)}^2 = (0.00006 \text{ g})^2 + (0.00046 \text{ g})^2 + (0.00051 \text{ g})^2 = 4.749 \times 10^{-7} \text{ g}^2 \quad (6)$$

Por tanto:

$$\mu_{M(KIO_3)} = \sqrt{\sum M_{(KIO_3)}} = 6.891 \times 10^{-4} g$$

IV.- CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE A PARTIR DE LA PUREZA DE KIO_3

$$\mu_{p(KIO_3)}^2 = \left(\frac{0.99-0.98}{3\sqrt{3}} \right)^2 = 5.52 \times 10^{-6} g^2 \quad (7)$$

Por tanto:

$$\mu_{p(KIO_3)} = 1.925 \times 10^{-3} g$$

V.- INCERTIDUMBRE A PARTIR DEL VOLUMEN DE AFORO DE KIO_3

Donde:

T= Temp. de trabajo 16°C

Cal. = Calibración del material volumétrico Vp (1 L)

Sabemos que:

$$\mu_{V(KIO_3)}^2 = \mu_T^2 + \mu_{Cal}^2 \quad (8)$$

Donde: La incertidumbre por temperatura es:

$$\mu_{(T)}^2 = \left[\frac{V_p \cdot 0.000241 \frac{1}{^\circ C} (T-20)^{\circ C}}{\sqrt{6}} \right]^2 = 0.154 \times 10^{-7} L^2 \quad (9)$$

Donde: La incertidumbre por calibración del material volumétrico será:

$$\mu_{Cal}^2 = \left(\frac{0.0004 L}{\sqrt{6}} \right)^2 = 1.632 \times 10^{-4} L^2 \quad (10)$$

Reemplazando (9) y (10) en (8) se tiene:

$$\mu_{V(KIO_3)}^2 = 1.633 \times 10^{-4} L^2$$

Por tanto:

$$\mu_{V(KIO_3)} = \sqrt{\mu_T^2 + \mu_{Cal}^2} = 0.013 L \quad (11)$$

VI.- CALCULO DE LOS COEFICIENTES Y LA INCERTIDUMBRE COMBINADA

μ_c del N_{KIO_3}

$$N_{KIO_3} = \frac{m_{KIO_3} \times 6 \times P}{M_{KIO_3} \times 1000}$$

Donde:

$$V_{KIO_3} = 1L$$

$$M_{KIO_3} = 214.001 \text{ g}$$

$$P = 1$$

$$m_{KIO_3} = 0.1784 \text{ g}$$

Se tiene:

$$c_1^2 = \left[\frac{\partial N_{KIO_3}}{\partial m_{KIO_3}} \right]^2 = \left[\frac{6 \times P}{M_{KIO_3} \times V_{KIO_3}} \right]^2 = 7.86 \times 10^{-4} \frac{1}{L^2 \times g^2} \quad (12)$$

$$c_2^2 = \left[\frac{\partial N_{KIO_3}}{\partial M_{KIO_3}} \right]^2 = \left[-\frac{6 \times m_{KIO_3} \times P}{M_{KIO_3}^2 \times V_{KIO_3}} \right]^2 = 5.46 \times 10^{-10} \frac{1}{L^2 \times g^2} \quad (13)$$

$$c_3^2 = \left[\frac{\partial N_{KIO_3}}{\partial V_{KIO_3}} \right]^2 = \left[-\frac{6 \times m_{KIO_3} \times P}{M_{KIO_3} \times V_{KIO_3}^2} \right]^2 = 2.50 \times 10^{-5} \frac{1}{L^4} \quad (14)$$

$$c_4^2 = \left[\frac{\partial N_{KIO_3}}{\partial P} \right]^2 = \left[\frac{6 \times m_{KIO_3}}{M_{KIO_3} \times V_{KIO_3}} \right]^2 = 2.50 \times 10^{-5} \frac{1}{L^2} \quad (15)$$

Reemplazando (4, 6, 7,11) y (12, 13, 14, 15) y en (16) se tiene:

$$\mu_c^2(N_{KIO_3}) = c_1^2 \cdot \mu_m^2(KIO_3) + c_2^2 \cdot \mu_M^2(KIO_3) + c_3^2 \cdot \mu_V^2(KIO_3) + c_4^2 \cdot \mu_P^2(KIO_3) \quad (16)$$

$$\mu_c^2(N_{KIO_3}) = 3.391 \times 10^{-10} \frac{1}{L^2} \quad (17)$$

Así:

$$\mu_c(N_{KIO_3}) = \sqrt{3.391 \times 10^{-10} \frac{1}{L^2}} = 1.841 \times 10^{-5} \frac{eq-g}{L}$$

VII.- Cálculo de la incertidumbre expandida ($U_{\text{exp}(95\%)}$) de N_{KIO_3}

Donde:

$K=2$ (intervalo de confianza al 95%)

$$U_{\text{exp}(95\%)} = K \times \mu_c(N_{KIO_3}) = 3,681 \times 10^{-5} \frac{eq-g}{L} \quad (18)$$

Por tanto:

$$N_{\text{KIO}_3} = 0.005 \pm 0.00004 \frac{\text{eq-g}}{\text{L}} \quad (19)$$

VIII.- TABLA DE VALORES DE LA CONTRIBUCIÓN DE INCERTIDUMBRES: N_{KIO_3}

Descripción	Simbología	Valor Real (X)	Incertidumbre $\mu(X)$	$R = \frac{\mu(X)}{X} \times 100\%$
Masa de KIO_3	m_{KIO_3}	0.1784 g	$5.00 \times 10^{-4} \text{g}$	0.3
Peso Molecular KIO_3	M_{KIO_3}	214.0009 g	$6.89 \times 10^{-4} \text{g}$	0.0003
Volumen de KIO_3	V_{KIO_3}	1000 mL	0.425 mL	0.04
Pureza de KIO_3	P_{KIO_3}	1	0.00235 g	0.002

Cuadro 5.3 Contribución de incertidumbres a partir de KIO_3

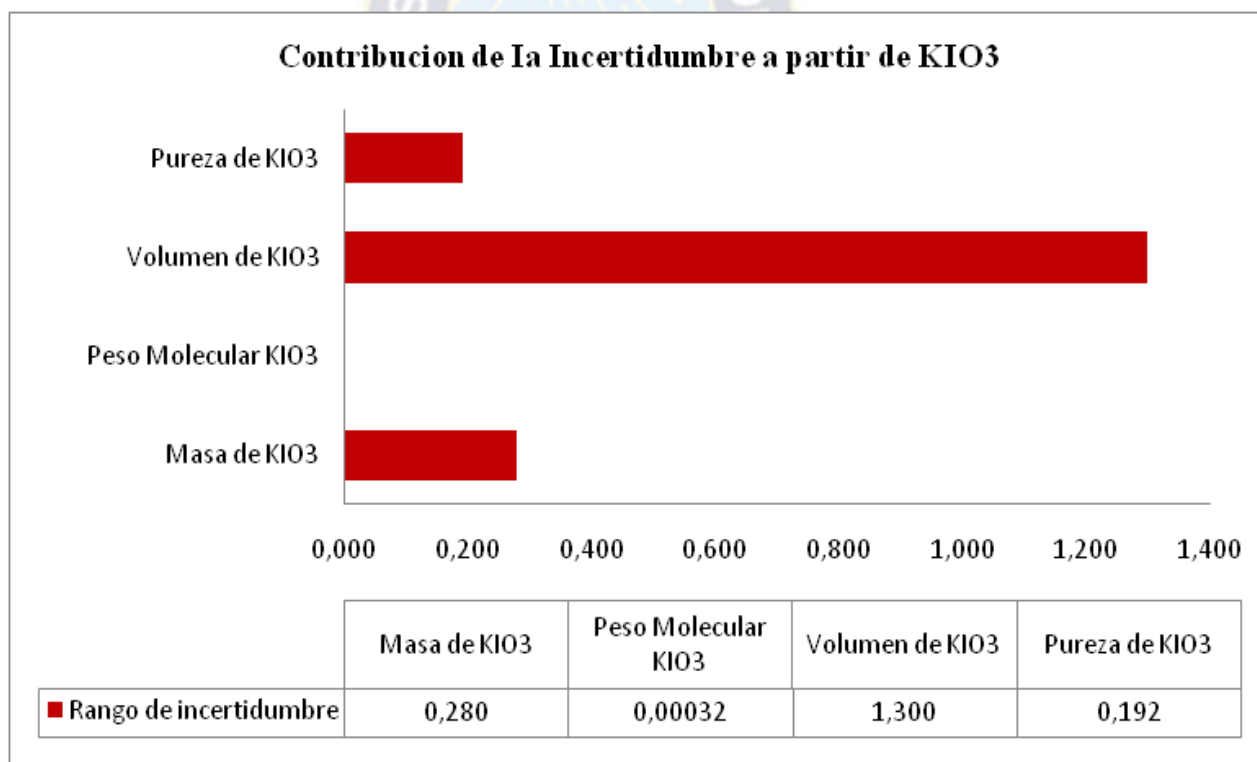


Figura 5.8 Grado de Incertidumbre a partir del KIO_3

De acuerdo a la grafica se observa que existe mayor incertidumbre a partir del peso de la muestra de KIO_3 .

C.1.2.- FUENTES DE INCERTIDUMBRE A PARTIR DEL TIOSULFATO DE SODIO
 $Na_2S_2O_3$ 0.005 N

I.- CALCULO DE LA NORMALIDAD DE TIOSULFATO DE SODIO $Na_2S_2O_3$ 0.005 N

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{N_{KIO_3} \times V_{KIO_3}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

Esquema:

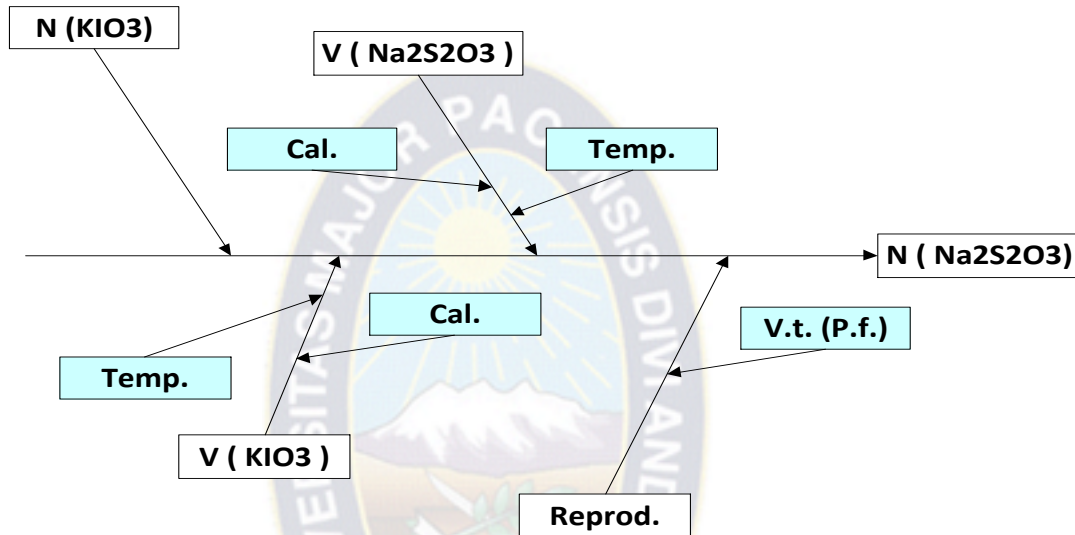


Figura 5.9 Identificación de la incertidumbre a partir de Tiosulfato de Sodio

Donde:

N_{KIO_3} = Normalidad de KIO_3

V_{KIO_3} = Volumen de $Na_2S_2O_3$

$V_{Na_2S_2O_3}$ = Volumen de KIO_3

Rep. = Repetibilidad de la titulación de $Na_2S_2O_3$

II.- FUENTES DE INCERTIDUMBRE A PARTIR DEL VOLUMEN DE TIOSULFATO DE SODIO $Na_2S_2O_3$

Donde:

$V_p = 0,025L$

Temp. = $16^\circ C$

Así:

$$\mu_{V(Na_2S_2O_3)}^2 = \mu_T^2 + \mu_{cal}^2 \quad (20)$$

Donde: La incertidumbre por calibración del material volumétrico es:

$$\mu_{Cal(Na_2S_2O_3)}^2 = \left(\frac{0.00003 L}{\sqrt{6}} \right)^2 = 1,225 \times 10^{-10} L^2 \quad (21)$$

También: La incertidumbre por Temperatura es:

$$\mu_{T(Na_2S_2O_3)}^2 = \left[\frac{V_p \cdot 0.000241 \frac{1}{C} \cdot (T-20)^{\circ C}}{\sqrt{6}} \right]^2 = 9.681 \times 10^{-11} L^2 \quad (22)$$

Reemplazando (21) y (22) en (20) se tiene:

$$\mu_{V(Na_2S_2O_3)}^2 = 2,193 \times 10^{-10} L^2 \quad (23)$$

Entonces:

$$\mu_{V(Na_2S_2O_3)} = \sqrt{\mu_T^2 + \mu_{cal}^2} = 1.480 \times 10^{-5} L$$

III.- INCERTIDUMBRE A PARTIR DE LA NORMALIDAD DE N_{KIO_3}

Calculado a partir de la normalidad del Yodato de Potasio (C.1.1.)

$$\mu_c^2(N_{KIO_3}) = 3.391 \times 10^{-10} \frac{1}{L^2}$$

IV.- INCERTIDUMBRE A PARTIR DEL VOLUMEN DE YODATO DE POTASIO KIO_3

Donde:

T= Temp.de trabajo 16°C

Cal. = Calibración del material volumétrico V_p (0.020 L)

Sabemos que:

$$\mu_{V(KIO_3)}^2 = \mu_T^2 + \mu_{cal}^2 \quad (24)$$

Donde: La incertidumbre por temperatura es:

$$\mu_{(T)}^2 = \left[\frac{V_P \cdot 0.000241 \frac{1}{^\circ\text{C}} (T-20) ^\circ\text{C}}{\sqrt{6}} \right]^2 = 4.704 \times 10^{-11} \text{mL}^2 \quad (25)$$

Donde: La incertidumbre por calibración del material volumétrico será:

$$\mu_{\text{cal}}^2 = \left(\frac{0.0001 \text{L}}{\sqrt{6}} \right)^2 = 1.666 \times 10^{-9} \text{L}^2 \quad (26)$$

Reemplazando (25) y (26) en (24) se tiene:

$$\mu_{V(\text{KIO}_3)}^2 = 1.714 \times 10^{-9} \text{L}^2 \quad (27)$$

Por tanto:

$$\mu_{V(\text{KIO}_3)} = \sqrt{\mu_T^2 + \mu_{\text{cal}}^2} = 4.139 \times 10^{-5} \text{L}$$

V.- INCERTIDUMBRE A PARTIR DEL VOLUMEN DE $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ EN EL PUNTO FINAL

El volumen promedio es: $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.0193 \text{L}$.

Donde:

La desviación estándar será:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum(V - \bar{V})^2}{n - 1}} = 0,00051 \text{L}$$

Así:

$$RDS = \frac{\delta}{\bar{V}} = 2,631 \%$$

VI.- CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES Y LA INCERTIDUMBRE COMBINADA

μ_c del $\text{N}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{KIO}_3} \times V_{\text{KIO}_3}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

Donde:

$$N_{\text{KIO}_3} = 0,005 \frac{\text{eq-g}}{\text{L}}$$

$$V_{\text{KIO}_3} = 0.020\text{L}$$

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.019\text{L}$$

Entonces:

$$C_1^2 = \left[\frac{\partial N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\partial N_{\text{KIO}_3}} \right]^2 = \left[\frac{V_{\text{KIO}_3}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \right]^2 = 1,069 \quad (28)$$

$$C_2^2 = \left[\frac{\partial N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\partial V_{\text{KIO}_3}} \right]^2 = \left[\frac{N_{\text{KIO}_3}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \right]^2 = 0,067 \frac{1}{\text{L}^4} \quad (29)$$

$$C_3^2 = \left[\frac{\partial N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\partial V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \right]^2 = \left[-\frac{N_{\text{KIO}_3} \times V_{\text{KIO}_3}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^2} \right]^2 = 0,072 \frac{1}{\text{L}^4} \quad (30)$$

Reemplazando (16,23, 27) y (28, 29, 30) en (31) se tiene:

$$\mu_{c(Na_2S_2O_3)}^2 = c_1^2 \cdot \mu_{N_{\text{KIO}_3}}^2 + c_2^2 \cdot \mu_{V_{\text{KIO}_3}}^2 + c_3^2 \cdot \mu_{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}^2 \quad (31)$$

Así:

$$\mu_{c(Na_2S_2O_3)}^2 = 4,926 \times 10^{-10} \left[\frac{\text{eq-g}}{\text{L}} \right]^2 \quad (32)$$

Entonces:

$$\mu_{c(Na_2S_2O_3)} = \sqrt{4,926 \times 10^{-10} \left[\frac{\text{eq-g}}{\text{L}} \right]^2} = 0,00002 \frac{\text{eq-g}}{\text{L}} \quad (33)$$

VII.- CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA ($U_{\text{exp}(95\%)}$) de $N_{(Na_2S_2O_3)}$

Donde:

K= 2 (intervalo de confianza al 95%)

Así:

$$U_{\text{exp}(95\%)} = 2 \times 0,00002 \frac{\text{eq-g}}{\text{L}} = 0,00004 \frac{\text{eq-g}}{\text{L}}$$

Por tanto:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.005 \pm 0.00004 \frac{\text{eq-g}}{\text{L}} \quad (34)$$

VIII.- TABLA DE VALORES DE LA CONTRIBUCIÓN DE INCERTIDUMBRES: $N_{Na_2S_2O_3}$

Descripción	Simbología	Valor Real (X)	Incertidumbre $\mu(X)$	$R = \frac{\mu(X)}{X} \times 100\%$
Normalidad de KIO_3	N_{KIO_3}	0.005 eq- g/L	$1.84 \times 10^{-5} \frac{eq-g}{L}$	0.368%
Volumen de KIO_3	V_{KIO_3}	0.020 L	$4.139 \times 10^{-5} L$	0.211%
Volumen de $Na_2S_2O_3$	V_{KIO_3}	0.025 L	$1.480 \times 10^{-5} L$	0.086%

Cuadro 5.4 Contribución de incertidumbres a partir de $Na_2S_2O_3$

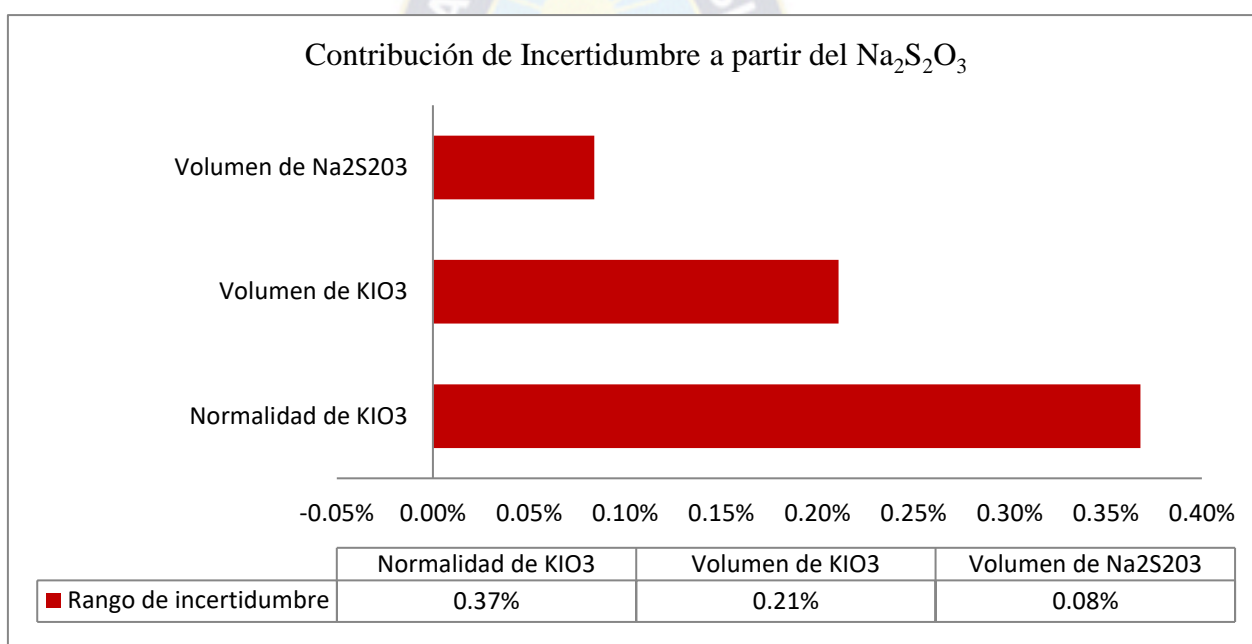


Figura 5.10 Grado de Incertidumbre a partir del $Na_2S_2O_3$

De acuerdo a la grafica se observa que existe mayor incertidumbre a partir de la normalidad de KIO_3 .

5.4.3.- IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE A PARTIR DE LA CONCENTRACION DEL ppm (I)

I.- FUENTES DE INCERTIDUMBRE A PARTIR DEL VOLUMEN DE $Na_2S_2O_3$

$$\mu_{V(Na_2S_2O_3)}^2 = 2,193 \times 10^{-10} L^2$$

II.- FUENTES DE INCERTIDUMBRE A PARTIR DE LA NORMALIDAD DE KIO_3

$$\mu_{c(N_{KIO_3})}^2 = 3.391 \times 10^{-10} \frac{1}{L^2}$$

III.- FUENTES DE INCERTIDUMBRE A PARTIR DE LA MASA DE SAL

$$\mu_{m_{sal}} = \sqrt{\mu_R^2 + \mu_L^2}$$

Donde: La incertidumbre por linealidad de la balanza es:

$$\mu_L^2 = \left[2 \times \left(\frac{0,1g}{\sqrt{3}} \right) \right]^2 = 0,0133 g^2$$

Donde: La incertidumbre por la resolución de la balanza es:

$$\mu_{(R)}^2 = \left(\frac{0,1g}{2\sqrt{3}} \right)^2 = 8,33 \times 10^{-4} g^2 \quad (35)$$

Entonces:

$$\mu_{m_{sal}} = 0,028 g$$

V.- CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES Y LA INCERTIDUMBRE COMBINADA μ_c del ppm(I)

Entonces:

$$ppm_{(I)} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \times N_{KIO_3}}{m_{(sal)}}$$

Donde:

$$V_{Na_2S_2O_3} = 0.025 L$$

$$N_{KIO_3} = 0.005 \text{ eq-g/L}$$

$$m_{(sal)} = 10g$$

$$C_1^2 = \left[\frac{\partial ppm(I)}{\partial V_{Na_2S_2O_3}} \right]^2 = \left[\frac{N_{KIO_3}}{m_{(sal)}} \right]^2 = 2,50 \times 10^{-7} \frac{1}{g^2 \cdot L^2} \quad (36)$$

$$C_2^2 = \left[\frac{\partial ppm(I)}{\partial N_{KIO_3}} \right]^2 = \left[\frac{V_{Na_2S_2O_3}}{m_{(sal)}} \right]^2 = 2,5 \times 10^{-3} \frac{L^2}{g^2} \quad (37)$$

$$C_3^2 = \left[\frac{\partial ppm(I)}{\partial m_{(sal)}} \right]^2 = \left[-\frac{N_{KIO_3} \times V_{Na_2S_2O_3}}{m_{(sal)}^2} \right]^2 = 1.562 \times 10^{-6} \frac{1}{g^4} \quad (38)$$

Reemplazando (17,23, 35) y (36, 37, 38) en (39) se tiene:

$$\mu_{C_{ppm(I)}}^2 = c_1^2 \cdot \mu_{V(Na_2S_2O_3)}^2 + c_2^2 \cdot \mu_{N_{KIO_3}}^2 + c_3^2 \cdot \mu_{m_{sal}}^2 \quad (39)$$

Así:

$$\mu_{C_{ppm(I)}}^2 = 2.399 \times 10^{-8} \left[\frac{eq-g}{g} \right]^2 \quad (40)$$

Entonces:

$$\mu_{c_{ppm(I)}} = \sqrt{2.399 \times 10^{-8} \left[\frac{eq-g}{g} \right]^2} = 0,00015 \frac{eq-g}{g}$$

VI.- CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA ($U_{exp(95\%)}$) de $N_{(Na_2S_2O_3)}$

Donde:

$K=2$ (intervalo de confianza al 95%)

Así:

$$U_{exp(95\%)} = 2 \times 0,0001 \frac{eq-g}{g} = 0,0003 \frac{eq-g}{g}$$

Cambiando a unidades por partes por millón (ppm), se tiene:

$$U_{exp(95\%)} = 0.3 \left[\frac{mg}{L} \right] = ppm$$

Por tanto:

$$R = X \pm 0.3 ppm$$

VII.- TABLA DE VALORES DE LA CONTRIBUCIÓN DE INCERTIDUMBRES: $ppm_{(I)}$

Descripción	Simbología	Valor Real (X)	Incertidumbre $\mu(X)$	$R = \frac{\mu(X)}{X} \times 100\%$
Normalidad de KIO_3	N_{KIO_3}	0.005 eq- g/L	$1.84 \times 10^{-5} \frac{eq-g}{L}$	0.368%
Volumen de $Na_2S_2O_3$	V_{KIO_3}	0.025 L	$1.480 \times 10^{-5} L$	0.062%
Masa de sal comestible	$NaCl$	10 g	0,028 g	0.28%

Cuadro 5.5 Contribución de incertidumbres a partir de ppm (I)

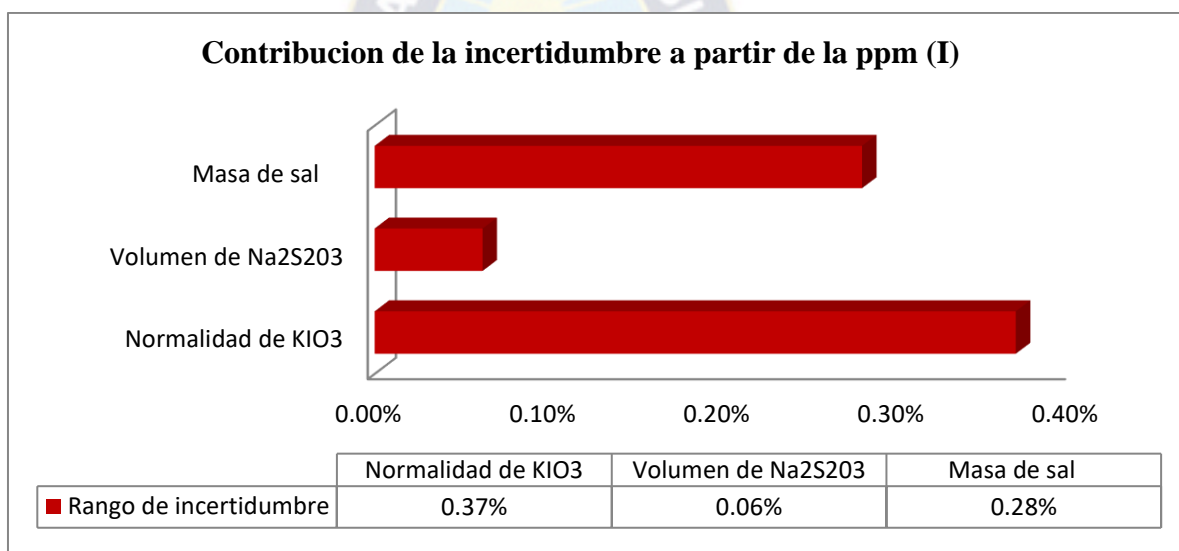


Figura 5.11 Grado de Incertidumbre a partir del $ppm_{(I)}$

De acuerdo a la grafica se observa que existe mayor incertidumbre a partir de la normalidad de KIO_3 .



UNIDAD VI
6. CONCLUSIONES

6.1.- CONCLUSIONES

Del trabajo realizado del procedimiento de validación de yodo en muestras de sal comestible se pudo evidenciar las siguientes conclusiones:

- 1- La linealidad realizada por triplicado para hallar la justeza de la curva patrón para el rango de concentración de yodo se pudo evidenciar una regresión lineal del 0,9999, que favorece en gran manera para el estudio del presente caso, al mismo tiempo se da la evidencia la no existencia de falsos negativos en la curva de calibración.
- 2- La especificidad realizada en el método se observa al no existencia de interferencias entre el blanco solvente y blanco matriz, esto demuestra que la viabilidad de la determinación de yodo es factible y no existe reacción con otros intermediarios de manea dentro del análisis realizado, cuyo rango de identificación es de 95-105, el cual se tiene un valor de 102,08 que asegura el uso del método.
- 3- Dentro de la exactitud y precisión se establece un valor ponderable es de 2,39% y 2,83% los cuales están por debajo del valor del 5% para todo trabajo realizado en laboratorio, y esto demuestra la aplicación del método sin problemas de precisión y exactitud.
- 4- Los limites de determinación de la concentración de yodo en muestras de sal comestible en las concentraciones de ambos blancos (solvente y matriz), fueron nulos (valor=0) de tal manera que ambas concentraciones (2ug/ mL y 10 mg/Kg.) elegidas como nuestro límite de cuantificación pueden ser determinados sin ningún problema.
- 5- Uno de los componentes más importantes de la incertidumbre es la incertidumbre de procedimientos. Este componente considera la viabilidad experimental de los resultados debida a las condiciones en que se efectúa el análisis y se calcula a partir de la precisión intermedia del método.
- 6- La incertidumbre realizada en procedimiento cuantitativos es menor o iguala al 10% de trabajo realizado en laboratorios al mismo tiempo la incertidumbre expandida de trabajo el nivel de confianza deseado es del 95,45% por lo tanto le corresponde un factor de cobertura de valor aproximado de 2 así el valor obtenido fue de ± 0.3 ppm.
- 7- De acuerdo a los valores obtenidos a partir de las graficas de (Contribución de Incertidumbre) se pone de manifiesto la concentración de KIO_3 que influye en gran manera en todo el procedimiento realizado.

La validación del método de yodo en muestras de sal comestible nos presente una senda de cambio en poder implantar el método de la validación en cualquier tipo de procedimientos analíticos, esto genera criterio en la investigación realizada, validez y confianza de los resultados obtenidos al mismo tiempo mayor conocimiento y profundidad del valor realizado en cualquier medición.



BIBLIOGRAFIA

- 1- Comité estatal de normalización **NC 24-03-1987** productos químicos inorgánicos - sal común - especificaciones de calidad.
- 2- Daroca MC, Del Carpio ,I., López, C, Leon G Resultados de la vigilancia Centinela de la nutrición. Ministerio de Salud , OPS/OMS, UNICEF, PMA, enero 2002 (documento de trabajo).
- 3- Douglas a Skoog-Donald M. West- Química Analítica- Cuarta edición – Editorial McGraw-Hill. 1990.
- 4- Dunn, John T., Loweinstein F. W., Thilly C.H. La lucha contra el bocio endémico. WHO, Ginebra 1987.
- 5- **G-CSQ-01:1995**: Guía para la acreditación de laboratorios que realizan ensayos químicos
- 6- **G-CSQ-02; 1996**, Guía de validación de métodos de ensayos químicos.
- 7- GUERRERO. H. Control interno de la calidad de los resultados en laboratorios de ensayos 1ra edición 2007.
- 8- Instituto centroamericano de investigación y tecnología industrial **ICAITI 34026 H14**
- 9- Instituto de investigación tecnológica industrial y de normas técnicas **ITINTEC 209.017** métodos de ensayo para la sal
- 10- Instituto ecuatoriano de normalización **INEN 54** sal yodada - determinación de yodo
- 11- **ISO 9000:2000**, Sistemas de Gestión de la Calidad-Conceptos y Vocabulario.
- 12- **ISO/IEC 17000:2004**, Evaluación de la Conformidad – Vocabulario y Principios Generales
- 13- Métodos de ensayo de la sal - determinación del contenido de iodo en la sal iodada.
- 14- Ministerio de Desarrollo Humano, Secretaria Nacional de Salud Dirección Nacional de Epidemiología, UNICEF, Bolivia Encuesta Nacional de Múltiples Indicadores 1996, enero 1997.
- 15- Ministerio de Salud. Subsistema de Vigilancia de los de los Micro nutrientes (ESVEN).
- 16- Modelo de Vigilancia Epidemiológica de los micronutrientes, 2da edición corregida, Bolivia 2000.
- 17- **NB ISO IEC 17025: 2005** Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.

- 18- Norma boliviana **NB ISO-IEC 17025** requisitos generales para la competencia de los Laboratorios de ensayo y de calibración.
- 19- Stanbury, S. B. et al. Importancia Sanitaria y Prevención de Bocio endémico. Crónica de la OMS/OPS, 26, 1978, pgs. 220-255.
- 20- **UNE-EN 30012-1**; 1994, Requisitos de aseguramiento de la calidad de los equipos de medida PARTE 1: Sistema de confirmación metrológica de os equipos de medida ISO/IEC Norma 17025:2005 Requisitos generales para la competencia técnica de los laboratorios de ensayo y calibración.
- 21- **UNE-EN-ISO8402**; 1995, Gestión de la Calidad y aseguramiento de la calidad.
- 22- UNICEF. El retraso en el crecimiento y su relación con el coeficiente intelectual 1998 Barragán, Luis Fet al el bocio endémico en Bolivia 1977.
- 23- UNICEF. La desnutrición: una emergencia silenciosa 1998.



ANEXO
INSTITUTO NACIONAL DE LABORATORIOS EN SALUD (INLASA)



1. INTRODUCCION

1.1.1. MISIÓN

Normar y regular técnicamente los laboratorios de salud del país, bajo sistemas de gestión de calidad; apoyar a la vigilancia de laboratorios de la salud pública, producir biológico, ofrecer servicios especializados de diagnóstico oficial de laboratorio, alimentos, reactivos y generar investigación científica.

1.1.2. VISION

Consolidar la función de liderazgo como ente rector nacional, que regula las políticas del Ministerio de Salud y Deportes en el ámbito de los laboratorios de salud, capaz de aceptar desafíos y competencias con proyección internacional, de acuerdo con la modernización del Estado y la reforma del sector salud, para contribuir al bienestar de la sociedad boliviana.

1.2. ANTECEDENTES

El laboratorio de Nutrición fue creado en 1962 bajo los auspicios del Comité Interdepartamental de Nutrición para la Defensa Nacional (INCD) de los Estados Unidos para apoyar los planes alimentario-nutricionales en las áreas de investigación, evaluación y control de calidad.

1.2.1. QUE ES

El laboratorio de nutrición es un centro de investigación, evaluación, información, normalización y formación del Ministerio de Salud y previsión Social.

1.2.2. QUE HACE

Analiza alimentos, y los fluidos orgánicos y produce información de calidad, estudios, tablas, etiquetas, guía, hojas de balance.

1.2.3. PARA QUIEN

Para proyectos y programas alimentario nutricionales, para productores y comercializadores, importadores y exportadores de alimentos, para las universidades, los investigadores y la población en general.

1.2.4. OBJETIVOS

- Evaluar el estado nutricional de la población
- Realizar análisis químico, sensoriales, macro y micronutrientes.
- Investigar la composición de los alimentos, bebidas y fluidos orgánicos.
- Controlar y evaluar la calidad nutricional de los alimentos y las bebidas para registro sanitario, importaciones, exportaciones e investigaciones.
- Producir, organizar y difundir la información sobre la composición nutricional de los alimentos.
- Normalizar la calidad de los análisis de los laboratorios de alimentos del país.
- Formar recursos humanos en análisis de alimentos.

1.2.5. SERVICIOS QUE PRESTA

1.2.5.1. ÁREA DE QUÍMICA DE ALIMENTOS

- Análisis proximal (Valor energético, humedad, grasa, proteína, hidratos de carbono y ceniza).
- Análisis de fibra cruda y dietética.
- Análisis de Vitamina A, Carotenos, B₁, B₂, B₆, C, Niacina, Folatos y otros.
- Análisis de ácidos grasos saturados e insaturados, colesterol.
- Análisis de aminoácidos esenciales y no esenciales.
- Análisis de minerales: Calcio, Fosforo, Hierro, Sodio, Potasio, Zinc y otros.

1.2.5.2. DETERMINACIÓN EN SAL

- Residuo insoluble, Humedad, Calcio, Magnesio, Sulfatos, Cloruro de Sodio, Iodo y Flúor.

1.2.5.3. ANÁLISIS SENSORIAL

- Test de Calidad: Degustación, sabor, olor, textura, color, aspecto y aroma
- Test de reconocimiento: Olores, sabores y otros.

1.2.5.4. ÁREA DE MICRONUTRIENTE (FLUIDOS ORGÁNICOS)

- Control de Iodo en orina
- Control de Flúor en orina
- Control de retinol sérico
- Control de Hemoglobina en sangre
- Control de Protoporfirina en sangre
- Control de Zinc

1.2.5.4. ÁREA DE MICRONUTRIENTES (ALIMENTOS FORTIFICADOS)

- Control de Hierro en Harina fortificada
- Control de Iodo en sal
- Control de Flúor en Sal
- Control de vitamina “A”
- Control de Zinc

1.2.5.5. ÁREA DE INVESTIGACIÓN

- Composición nutricional de alimentos andinos y tropicales
- Elaboración de tablas de composición
- Investigación de carencias nutricionales de la población boliviana
- Investigación de carencias nutricionales y aceptabilidad de alimentos elaborado con harinas mixtas de alimentos nativos para diferentes programas y proyectos.
- Asesoramiento de trabajos de investigación.

1.2.5.6. FORMACIÓN DE RECURSOS HUMANOS

- Capacitación en análisis de nutrientes y micronutrientes en alimentos naturales, fortificados, procesados y fluidos orgánicos.
- Capacitación en toma de muestra de alimentos fortificados y fluidos orgánicos.
- Capacitación en análisis sensorial de alimentos

