

2 E. No. 99



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

CONTROL DE CALIDAD EN LABORATORIOS
DE ANALISIS DE AGUAS

T E S I S

JESUS AMADO TRUJILLO HERNANDEZ

INGENIERO QUÍMICO

MEXICO, D. F.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCION	1
1. EL LABORATORIO DE ANALISIS DE AGUAS	5
1.1 Organización	7
1.2 Métodos de análisis	10
1.3 Equipo, material y reactivos	12
1.4 Edificio y servicios	13
1.5 Personal	14
1.6 Formas de laboratorio	15
1.7 Higiene y seguridad	16
2. CONTROL DE CALIDAD ANALITICO	17
2.1 Importancia	20
2.2 Programas de control de calidad	21
3. MUESTREO DE AGUAS	26
3.1 Definiciones	28
3.2 Criterios para la toma de muestras	28
3.3 Programas de muestreo	29
3.4 Material y equipo de muestreo	30
3.5 Preservación de muestras	32
3.6 Muestreo para análisis físico-químicos	34
3.7 Etiquetado, registro de campo y almacenamiento	34
4. METODOLOGIA ANALITICA	37
4.1 Métodos estándar	39

	Página	
4.2	Métodos europeos	40
4.3	Métodos de la Agencia de Protección Ambiental (E.P.A.)	41
4.4	Métodos ASTM	41
4.5	Métodos canadienses	42
4.6	Normas Oficiales Mexicanas	42
4.7	Significado sanitario de los parámetros	52
5.	CONTROL DE MATERIALES, REACTIVOS Y SERVICIOS	55
5.1	Agua destilada	56
5.2	Aire comprimido	59
5.3	Electricidad	60
5.4	Material de vidrio	61
5.5	Reactivos	66
6.	CONTROL DE CALIDAD INSTRUMENTAL	71
6.1	Balanza analítica	73
6.2	Potenciómetro	74
6.3	Conductímetro	76
6.4	Turbidímetro	78
6.5	Espectrofotómetro	79
6.6	Espectrofotómetro de absorción atómica	82
6.7	Analizador de carbón orgánico total	85
6.8	Cromatógrafo de gases	87
6.9	Aparatos de temperatura	90
7.	CONTROL DE CALIDAD MICROBIOLÓGICO	92
7.1	Muestreo	94
7.2	Equipo y material de laboratorio	96

	Página	
7.3	Materiales de vidrio, metal y plástico	99
7.4	Preparación de los materiales y medios de cultivo	100
7.5	Técnicas analíticas	104
7.6	Varios del laboratorio de microbiología	109
8.	CONTROL DE CALIDAD ESTADISTICO	110
8.1	Principios básicos	112
8.2	Control instantáneo	120
8.3	Método de las sumas acumulativas (CuSum)	123
8.4	Método de Shewhart	129
8.5	Método de t de student	135
8.6	Método del error total	138
8.7	Método de límites de aceptación	140
8.8	Curvas de calibración	142
9.	PRUEBAS INTERLABORATORIALES	146
9.1	Planeación de pruebas colaborativas	148
9.2	Método de Youden	153
9.3	Método de la prueba de niveles	158
9.4	Prueba "F"	159
10.	VALIDACION DE RESULTADOS ANALITICOS	162
10.1	Presentación de resultados analíticos	164
10.2	Criterios de calidad para agua potable	174
10.3	Características de calidad de aguas superficiales	181
10.4	Calidad de aguas residuales	189
10.5	Revisión de resultados analíticos	194

	Página
10.6 Evaluación masiva de resultados	211
11. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	216
BIBLIOGRAFIA	220
APENDICES	224
A. Aparatos e instrumentos utilizados en laboratorios de aguas	225
B. Material de vidrio empleado en análisis de aguas	227
C. Material de laboratorio adicional	229
D. Reactivos para análisis de aguas	232
E. Preparación de muestras sintéticas	236
F. Carta de control de Cu Sum (ejemplo)	239
G. Carta de control método de Shewhart (ejemplo)	242
H. Valores de t_{α}	244
I. Método de t de student (ejemplo)	245
J. Cociente máximo de observaciones extremas de ordenamientos por rangos. Método de Dixon	247
K. Método del error total (ejemplo)	248
L. Método de límites de aceptación (ejemplo)	250
M. Curva de calibración de sulfatos (ejemplo)	251
N. Coeficiente de correlación	254
O. Método de Youden (ejemplo)	255
P. Prueba de los niveles (ejemplo)	258
Q. Prueba "F" (ejemplo)	259
R. Balance iónico (ejemplo)	260

LISTA DE TABLAS

	Página
1. Método de análisis de aguas	10
2. Equipo para muestreo y determinaciones de campo	31
3. Acción y aplicación de algunos preservativos	32
4. Tiempo de almacenamiento, preservación y volumen	33
5. Normas Oficiales Mexicanas	43
6. Relación comparativa de parámetros por diferentes métodos	46
7. Significado sanitario de parámetros de aguas	52
8. Pureza de agua	57
9. Comparación de destilados de equipo de vidrio y metal	58
10. Preservante y estandarización de reactivos	69
11. Instrumentos comunmente utilizados en análisis de aguas	72
12. Valores estándares de pH	75
13. Conductividad eléctrica de soluciones de cloruro de potasio	78
14. Número de muestras bacteriológicas según población abastecida	94
15. Características de medios de cultivo usados en bacteriología	103
16. Límites recomendados para concentraciones de muestras sintéticas	122
17. Factores numéricos para el método de Shewhart	130
18. Valores de coeficiente de aceptación Zc	141

	Página
19. Valores F para grados seleccionados de libertad	160
20. Límites de detección requeridos en análisis de aguas	173
21. Clasificación de las aguas de los cuerpos receptores superficiales en función de sus usos y característi- cas de calidad	183
22. Principales constituyentes de la lluvia	185
23. Principales constituyentes del agua de mar	186
24. Parámetros característicos de aguas subterráneas	187
25. Calidad de aguas en ríos y manantiales	188
26. Composición típica de aguas residuales domésticas sin tratar.	190
27. Calidades típicas del agua residual	191
28. Calidad de aguas residuales industriales en México	192
29. Relaciones alcalinidad y acidez	205

LISTA DE FIGURAS

		Página
1.	Organigrama de un laboratorio de análisis de aguas	9
2.	Control de calidad en laboratorios de análisis de aguas.	23
3.	Programa de control de calidad analítico	24
4.	Registro de campo	36
5.	Marcado de cristalería	63
6.	Esquema básico de un espectrofotómetro	81
7.	Espectrofotómetro de absorción atómica	83
8.	Diagrama de un analizador de carbono total	86
9.	Sistema de un cromatógrafo de gas	88
10.	Prueba para la determinación de coliformes fecales	106
11.	Prueba para la determinación de coliformes totales	107
12.	Prueba para la determinación de estreptococos fecales	108
13.	Moda, mediana y media	113
14.	Precisión y exactitud	116
15.	Curva normal	119
16.	Carta de control de calidad CuSum	128
17.	Carta de control Shewhart	132
18.	Distribución t de Student	137
19.	Coefficiente de correlación lineal	145
20.	Metodología en pruebas colaborativas	152
21.	Errores aleatorios y sistemáticos	156
22.	Método Youden	157
23.	Forma para resultados analíticos (muestra individual)	166
24.	Forma para resultados analíticos (muestra múltiple)	167

	Página
25. Forma para resultados analíticos de agua potable	168
26. Sistema de información de la calidad del agua (SICA)	213
27. Sistema de evaluación masiva de resultados analíticos	215

INTRODUCCION

Antecedentes:

El agua como elemento esencial de la vida ha sido partícipe determinante en el desarrollo de la humanidad.

El hombre en las últimas décadas con su manipulación de la naturaleza, - con sus grandes asentamientos humanos, con la premura de abrir nuevas tierras agrícolas, con el crecimiento exponencial de la población, con el desarrollo tecnológico e industrial, ha marcado un considerable impacto sobre el cuadro ambiental. Esta desproporción entre la utilización de los recursos y las capacidades de la naturaleza, ha originado un trastorno ecológico, que está produciendo efectos negativos sobre el propio ecosistema humano.

Los cuerpos de aguas han sido usados por la humanidad como cloacas para deshacerse de toda clase de desechos; municipales, industriales y de retorno agropecuario; sus efectos negativos en el país se dejan sentir sobre la flora, fauna y el hombre mismo.

La necesidad de darle un uso más racional al agua, de prevenir y controlar la contaminación del recurso hidráulico, ha obligado a instalar numerosos laboratorios especializados en análisis de aguas.

Estos laboratorios realizan análisis físicos, químicos y microbiológicos, para conocer las condiciones cualitativas y cuantitativas de las aguas del país; así como también desarrollar la parte analítica de estudios y proyectos tendientes a prevenir, conservar o mejorar la calidad del recurso hídrico o bien - en todos aquellos aspectos relacionados a su tratamiento, uso, reuso o recirculación, donde se necesiten exámenes de laboratorio.

Vastos recursos humanos, materiales y financieros, son empleados para realizar muestreos y análisis de aguas, para obtener información analítica, que -- permita tomar importantes decisiones relativas al uso del recurso. Estas deci-- siones a su vez implican volúmenes mayores de dinero y esfuerzos materiales y - humanos.

La pregunta que surge es cuán confiable o creíble son esos datos analíti-- cos. El asegurarse de que las muestras sean representativas y los análisis sean exactos, es una necesidad insoslayable, para que las decisiones basadas en -- ellos tengan validez.

Los laboratorios de análisis de aguas, requieren de programas de control de calidad, para asegurar la fiabilidad de su producto, el resultado analítico.

El control de calidad, ha tenido una aceptación definitiva por los logros obtenidos en los procesos y productos industriales. Sin embargo en los últimos años se ha visto la necesidad de enfocar las experiencias obtenidas, a los labo-- ratorios de análisis y con ello lograr mayor seguridad en las decisiones que se tomen.

En el país son pocos los laboratorios de análisis, y los de aguas no son la excepción, que llevan a cabo programas de control de calidad analítico, a pe sar de que de la información que generan, dependen actividades tan importantes, que evolucionan el desarrollo y la salud del hombre mismo.

Por tratarse de una aplicación relativamente nueva dentro del área de con trol de calidad, es muy escasa y diseminada la información existente a nivel na cional.

Objetivo:

Suministrar los elementos necesarios para realizar programas de control de calidad en laboratorios de análisis de aguas, permitiendo alcanzar con ello, resultados analíticos más confiables y toma de decisiones más certeras.

Alcances:

Bajo el enfoque de control total de la calidad, se cubrirán todos aquellos aspectos de la actividad laboratorial que influyan en la calidad final del dato analítico.

Se pretende concientizar al personal de laboratorios de aguas, sobre la necesidad de aplicar técnicas de control de calidad en su trabajo habitual, como un medio de hacer más efectiva su labor.

Asimismo, este trabajo, puede servir como una fuente de información, accesible y basado en las características de nuestro medio, para personal de laboratorios de aguas, responsables o involucrados en programas de control de calidad analítico; esperándose que ello redunde en datos más seguros.

CAPITULO 1

EL LABORATORIO DE ANALISIS DE AGUAS

Desde la más remota antigüedad el agua fué la base de la implantación y evolución de los primeros núcleos de población. Con el transcurrir del tiempo, el concepto de aprovechamiento del agua sufrió grandes cambios. Como consecuencia de la explosión demográfica, las grandes aglomeraciones humanas le han ido dando múltiples y muy disímiles usos: el continuo proceso de urbanización, la explotación intensiva de los campos agrícolas, la desenfrenada carrera tecnológica e industrial, la necesidad de generación hidroeléctrica, y en fin, el afán de supervivencia y alimentación del hombre se han basado en la despilfarrada e irracional utilización del agua.

Todo el esfuerzo para uso, reuso y recirculación del agua, y para el control de la contaminación provocada por la actividad del hombre, está centrada en la necesidad de conocer las condiciones cuantitativas y cualitativas del recurso acuífero. Los estudios y proyectos tendientes a la utilización o mejoramiento de la calidad del agua, se basan fundamentalmente en datos obtenidos de análisis físicos, químicos y microbiológicos, procesados en laboratorios especializados en este tipo de pruebas para aguas y aguas residuales.

Con el análisis de las aguas naturales, aguas tratadas y aguas residuales, agropecuarias e industriales, es posible conocer su composición y determinar -- aquellos constituyentes que pueden causar problemas al sistema ecológico. La información analítica se orienta para:

- Determinar los usos o reusos potenciales del agua.
- Determinar el origen de los desechos industriales, agrícolas y municipales.
- Detectar variaciones de la calidad del agua.
- Observar la capacidad de regeneración de los cuerpos receptores, --

orientada a la conservación y restauración de los recursos hidráulicos del país.

- Determinar medios de remoción de contaminantes.
- Caracterizar las cuencas hidrográficas
- Caracterizar, vigilar y controlar las descargas de aguas residuales.
- Operar plantas de tratamiento.
- Controlar la contaminación, en función de los marcos jurídicos de protección al ambiente.
- Informar a especialistas, en la realización de estudios y proyectos de prevención y control de la contaminación acuática.

Este es el marco que justifica la existencia de los laboratorios de análisis de agua; obviamente no existe un laboratorio típico, sino por el contrario el mismo es función del área donde se instale y de los objetivos que se persigan. Así es que varían en complejidad, en tamaño, en personal, en organización, en equipos e instrumentos.

A continuación se describen características que usualmente se presentan en los laboratorios de análisis de aguas.

1.1 Organización

La organización del laboratorio de agua, depende de los objetivos perseguidos, de las funciones asignadas y de los recursos humanos, materiales y financieros de que se dispongan.

Así se irá desde estructuras muy simples, hasta distribuciones más complejas. Lo normal es que el laboratorio sea parte de una institución mayor (Secretaría, Instituto, empresa) y su organigrama sea parte del todo.

Sin embargo, es posible identificar una serie de funciones que deben rea-

lizarse y ser absorbidas por el personal existente, sea poco o mucho, al igual que sucede en una empresa pequeña en comparación con una grande.

1.1.1 Objetivo.

Realizar los análisis físicos, químicos y microbiológicos que se requieran para conocer las condiciones cualitativas y cuantitativas de las aguas con que se trabajen. Dicho en otros términos, el papel del laboratorio es proporcionar datos cualitativos y cuantitativos de aguas, para ser usados en futuras decisiones.

1.1.2 Funciones

- Planificar, coordinar, operar y controlar el laboratorio analítico.
- Realizar los exámenes físico-químicos y microbiológicos que se requieran.
- Mantener programas de control de calidad analítico, que garanticen un índice de confiabilidad aceptable en los resultados obtenidos.
- Coordinar programas de trabajo, proyectos e investigaciones en su área.
- Prestar apoyo analítico a los estudios y proyectos de la institución.
- Controlar y mantener inventarios de material, equipos y reactivos en el laboratorio.
- Capacitar al personal para la operación del laboratorio.
- Conocer y mantener al día la metodología analítica y de muestreo requerida.
- Desarrollar las formas administrativas para el manejo de la información analítica.
- Llevar estadísticas básicas de las actividades del laboratorio.

- Administrar los recursos humanos, materiales y económicos que se le asignen.
- Mantener relaciones de trabajo con organismos similares.

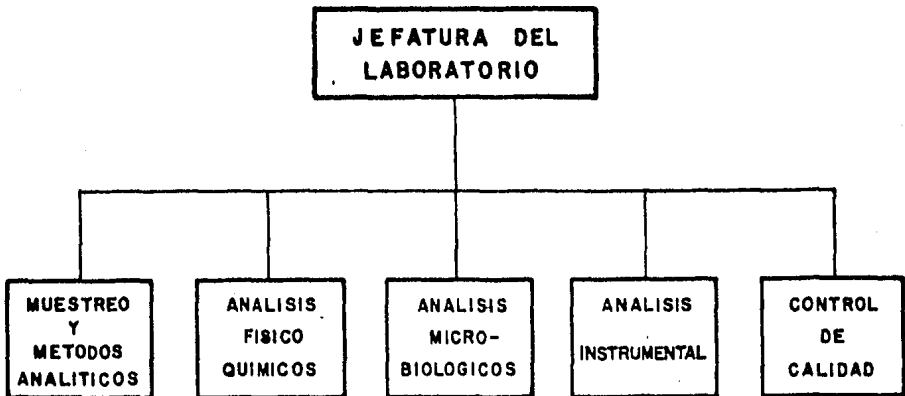
1.1.3 Estructura Orgánica

Los organigramas de laboratorios de aguas, varían en función de factores ya anotados anteriormente; usualmente existe una jefatura de laboratorio y las funciones se distribuyen en áreas, oficinas o secciones.

La FIGURA 1, muestra un organigrama típico.

FIG. 1

ORGANIGRAMA DE UN LABORATORIO DE ANALISIS DE AGUAS



1.2 Métodos de análisis

La metodología empleada depende de factores tales como: parámetros a de terminar, la presencia o ausencia de sustancias interferentes, la exactitud -- del método, equipo disponible, habilidad del personal, costo y número de mues-- tras que van a ser analizadas.

En la TABLA 2, se muestran los parámetros más usuales, la técnica comun-- mente empleada y la unidad más utilizada, en análisis de aguas.

TABLA 1
Métodos de Análisis de Aguas

ANALISIS	METODO ANALITICO	UNIDAD
Temperatura	Termométrico	°C
Potencial de hidrógeno	Potenciométrico	U. de pH
Color	Comparación visual	U (Pt-Co)
Conductividad	Conductimétrico	µmhos/cm
Turbidez	Nefelométrico	mg/l SiO ₂
Sólidos (todas sus formas)	Gravimétrico	mg/l
Sólidos sedimentables	Sedimentación	ml/l
Acidez	Neutralización (v)	mg/l CaCO ₃
Alcalinidad	Neutralización (v)	mg/l CaCO ₃
Sulfatos	Turbidimétrico (E)	mg/l SO ₄ ⁼
Cloruros	Precipitación (v)	mg/l Cl ⁻
Fosfatos	Cloruro estanoso (E)	mg/l PO ₄ ⁼
N - Amoniacal	Acidimétrico (v)	mg/l N-NH ₃
N-Nitratos	Brucina (E)	mg/l N-NO ₃
N-Nitritos	Diazotización (E)	mg/l N-NO ₂

Grasas y Aceites	Extracción Soxhlet (G)	mg/l grasa tot.
Oxígeno Disuelto	Iodométrico (v)	mg/l O ₂
Demanda Bioquímica de Oxígeno	Oxido-reducción	mg/l DBO
Demanda química de Oxígeno	Oxidación con dicromato (v)	mg/l DQO
Detergentes (SAAM)	Azul de metileno (E)	mg/l SAAM
Coliformes totales	Tubos múltiples	NMP/100 ml
Coliformes fecales	Tubos múltiples	NMP/100 ml
Estreptococos fecales	Tubos múltiples	NMP/100 ml
Arsénico	Dietilditiocarbamato (E)	mg/l As
Dureza	EDTA (v)	mg/l CaCO ₃
Metales (Pb, Cr, Hg, Cd, Zn, Fe, Se, etc.)	Espectrofotometría de absorción Atómica	mg/l
Carbón Orgánico Total	Analizador COT	mg/l C
C-H-O-N	Analizador elemental	mg/l
Plaguicidas	Cromatografía de gases	µg/l
Fluoruros	SPANDS (E)	mg/l F ⁻
Fenoles	Aminoantipirina	mg/l

E: Espectrofotométrico

G: Gravimétrico

V: Volumétrico

Los métodos analíticos más utilizados son los de:

- a) Métodos estándar para Análisis de Aguas y Aguas de Desecho.
APHA, AWWA, WPCF.- "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 15 th Edition. Washington (1980).
- b) Normas Oficiales Mexicanas para muestreo y análisis de aguas.
NOM-A A. Dirección General de Normas. Secretaría de Patrimonio y -

Fomento Industrial.

- c) Métodos de análisis de la Agencia de Protección Ambiental (EPA-USA) U.S. Environmental Protection Agency "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes". E.P.A., Cincinnati, Ohio, 1974.
- d) Manual Europeo "Análisis de Agua". J. Rodier
- e) Métodos de la Sociedad Americana de Pruebas (ASTM) American Society for Testing and Materials - WATER (Vol. 23). Philadelphia.
- f) CIECCA. Manual del Curso "Análisis de Aguas y Aguas de Desecho". Vol. I, II, III, Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos DGUAPC. México, D. F., 4a. edición, 1979.
- g) CIECCA. "Técnicas de análisis fisicoquímicos para aguas". SARH, DGUAPC, México D. F., 5a. Ed., 1982.
- h) Técnicas descritas en libros de química analítica especializados en el campo del agua.
- i) Técnicas desarrolladas por los grandes productores de reactivos e instrumentos analíticos.

El primero de los mencionados, el métodos estándar, es el más usado, el más importante y el que ha servido de base a casi todos los demás.

1.3 Equipo, material y reactivos

Obviamente el equipo, material y reactivos requeridos, dependerá de los exámenes que se harán y de las técnicas analíticas escogidas.

En el APENDICE A se señala una lista de aparatos e instrumentos para laboratorios de aguas; en el APENDICE B se lista el material de vidrio, en el APENDICE C se nombra material adicional utilizado y en el APENDICE D los reactivos más utilizados.

1.4 Edificios y servicios

La planificación del laboratorio implica la colaboración del arquitecto, el ingeniero, el constructor y el jefe del laboratorio, a objeto de una adecuada selección de materiales.

Las dimensiones dependerán del volumen, variedad de los análisis y personal a laborar; especial cuidado debe tenerse en la selección de las mesas de trabajo, servicios, iluminación, ventilación, drenaje y otros.

Las mesas de trabajo deben seleccionarse en base a la utilidad, tiempo de vida, resistencia a la corrosión. La superficie debe resistir humedad, ataque de reactivos, es importante la facilidad de limpieza y buen aspecto general. Acero y madera son los materiales más utilizados, con superficies de formica, con resinas epoxisólidas, loza o bien pintadas con epoxi. Las tarjas en acero inoxidable preferiblemente.

El suministro de agua debe estar diseñado de acuerdo a las necesidades de trabajo, distribución uniforme, bien acabada. Las instalaciones deben proveer agua en servicio continuo y a presión uniforme. Es común el uso de cisternas, tanques elevados e hidroneumáticos.

El suministro eléctrico debe calcularse con amplitud, un laboratorio mediano debe tener un transformador de 75 a 100 KVA, con suministros de 110 volt y 220 volts. La distribución de los equipos es importante para evitar sobrecargas del sistema.

La iluminación, afecta el trabajo del analista, por lo que debe proveerse en forma suficiente tanto natural, como artificial; se prefieren los tubos fluorescentes.

El suministro de gas, se realiza por tuberías de cobre, lo más alejado posible del suministro eléctrico. Algunos laboratorios substituyen el gas para calentamiento por parrillas eléctricas, sin embargo, para bacteriología es indispensable el gas.

El suministro de aire se hace con compresora, es conveniente poner trampas de agua y aceite.

Algunas de las áreas que existen en un laboratorio de análisis de agua son:

- Almacén de materiales
- Almacén de reactivos
- Area de balanzas
- Area de instrumentos
- Area de absorción atómica
- Area de análisis fisicoquímicos
- Area de cromatografía
- Area de bacteriología
- Area de oficinas
- Sanitarios

1.5 Personal

La complejidad de las operaciones en el laboratorio, determinan en gran medida el número de personas y grado educativo, requerido.

Algunos análisis son muy simples y es posible por medio de un instrumento obtener un resultado, por el contrario otras determinaciones requieren extensa preparación.

Algunos laboratorios operan con gran número de profesionistas, usualmente Químicos, Ingenieros Químicos, Químicos Farmacobiólogos y otras profesiones afines; otros por el contrario operan con un solo profesionista (el jefe del laboratorio) y personal de menor nivel educativo. En ambos casos la norma es la misma, deben estar bien entrenados en las operaciones básicas del laboratorio y conocer bien la técnica analítica empleada.

Algunas técnicas analíticas requieren de personal de alto nivel educacio--
nal, otras no, por lo que es recomendable un equilibrio entre analistas y auxi-
liares.

El adiestramiento dentro del laboratorio y fuera en cursos y otras institu-
ciones, debe ser una actividad permanente. Un mejor personal redunda en mejor
calidad de los análisis.

La rotación del personal en los parámetros que se determinan, es una prác-
tica recomendada. Laboratorios grandes hacen rotaciones trimestrales o semestra-
les, laboratorios medianos y pequeños rotan anualmente; esto da flexibilidad en
la operación del laboratorio.

Normalmente en un laboratorio se encuentra el siguiente personal:

- Jefe de laboratorio
- Analistas (mayor nivel educativo)
- Auxiliares de analistas (menor nivel educativo)
- Personal de limpieza
- Chofer (muestreador)
- Secretaria (opcional)

dependiendo de la organización dada, tomarán cargos y funciones específicas.

1.6 Formas de laboratorio

El producto de un laboratorio son datos analíticos, por lo que su buen --
funcionamiento depende de un adecuado diseño de las formas para el manejo de -
la información.

Deben existir, además de las formas habituales administrativas, y de la ins-
titución a la cual pertenezca el laboratorio, una serie de formas de uso exclu-
sivo, entre las que podemos mencionar:

- Registro de campo
- Etiquetas para muestras
- Controles de muestras recibidas
- Formas para reporte de resultados analíticos por cada parámetro
- Formas para reportar resultados globales al usuario
- Formas de control de almacén (materiales y reactivos)
- Formas para control de calidad analítico
- Formas para control de calidad de instrumentos

1.7 Higiene y seguridad

La seguridad es factor tan importante como las otras actividades que se desempeñan.

Los analistas deben estar familiarizados con los reactivos, equipos, y materiales que se manejan, a fin de prevenir accidentes y enfermedades.

Deben existir implementos de seguridad personal, tales como: guantes de asbestos, de hule, mascarillas, anteojos de seguridad, batas de laboratorio.

En agua de desecho existe peligro de infección, se recomienda el uso de - peras de succión en vez de aspirar las pipetas, o bien propipetas.

Deben conocer las normas para uso de materiales corrosivos, tóxicos, ex-- plosivos e inflamables.

La instalación debe proveer adecuada ventilación (natural, campanas, ex- tractores), extinguidores y mangueras contra incendios y regaderas de presión.

Los botiquines de primeros auxilios deben mantenerse surtidos

Las diversas áreas deben estar identificadas y señalados los peligros po- tenciales y áreas restringidas.

El material de vidrio roto debe desecharse en forma adecuada.

Todos los reactivos y soluciones deben estar claramente identificados.

El orden y la limpieza, son las mejores normas de seguridad.

CAPITULO 2

CONTROL DE CALIDAD ANALITICO

Una definición de control total de calidad, obviamente aplicado a la industria, señala: "Control total de la calidad, es un conjunto de esfuerzos -- efectivos de los diferentes grupos de una organización para la integración del desarrollo, del mantenimiento y de la superación de la calidad de un producto, con el fin de hacer posibles fabricación y servicio, a satisfacción completa - del consumidor y al nivel más económico"

Esta definición es aceptable para las actividades de un laboratorio de - aguas, tomando en cuenta, que el producto en este caso son los "resultados ana - líticos" y de ahí el nombre de Control de Calidad Analítico (CCA).

La "calidad" es la resultante de una combinación de las características del producto, que determinan el grado de satisfacción que proporcione al consu - midor, durante su uso.

Se debe tomar en cuenta que el control de la calidad es un auxiliar, no un sustituto del trabajo. La "calidad es una responsabilidad de todos", aun - que debe evitarse el peligro de que se convierta en un asunto de nadie. Es im - portante crear una "conciencia de calidad" para que el programa tenga éxito.

Los detalles de cada programa de control de calidad deben elaborarse de manera que satisfagan las necesidades individuales de cada laboratorio.

Un control efectivo sobre factores que afectan la calidad de análisis, - exige vigilancia, en todas las fases importantes del proceso, y se inicia en - el punto de origen.

En el presente trabajo se da el enfoque de control de calidad total; dentro de este esquema el control estadístico de calidad, es solo una parte del sistema integral y se emplea siempre que sea de utilidad, teniendo en cuenta que la estadística permite estudiar las "variaciones" de la calidad utilizando herramientas matemáticas para estudiar muestras seleccionadas.

Entre los beneficios obtenidos al aplicar control de calidad en un laboratorio, tenemos:

- Mejor calidad de los resultados analíticos.
- Satisfacción del usuario de los datos.
- Menos costos en las decisiones, que utilicen información analítica.
- Mejoramiento del prestigio del laboratorio.
- Elevación de la moral y satisfacción del analista.
- Menores tropiezos en el proceso analítico.

La demanda de una mejor calidad, es una exigencia global y cada vez más marcada, los exámenes de laboratorio, no escapan a esta tendencia. Esta problemática puede resolverse:

- a) Asignando a los analistas responsabilidades concretas con relación a calidad.
- b) Organizándolo un equipo cuya preocupación sea la calidad de los resultados analíticos.
- c) Recopilando y aplicando técnicas, que permitan medir, evaluar y controlar la calidad de los resultados.

Hay dos grandes factores que afectan la calidad:

- a) El tecnológico (equipos, instrumentos, materiales, reactivos, métodos) y
- b) El humano (analistas). Este último es el más importante.

Adecuadas relaciones humanas, son un factor clave en el éxito del programa de control de calidad, debe entenderse esto como un canal de comunicación de la información sobre calidad, como un medio para que la mayoría participe en el programa y como un elemento para que las cosas salgan mejor. Jamás debe tomarse como instrumento de represión dentro del laboratorio.

2.1 Importancia

El hecho de que los datos analíticos van a ser utilizados para tomar decisiones, implica la necesidad de tener datos confiables.

En muchos casos una respuesta aproximada o una respuesta incorrecta, es peor que no tener una respuesta, porque puede conducir a interpretaciones erróneas. Para ser valiosos los datos deben describir con exactitud las características o concentraciones de los constituyentes de las muestras de aguas.

Las implicaciones financieras alrededor del recurso agua, y el mismo alto costo de los exámenes de agua, son por si solo suficiente razón para tener extremo cuidado en los análisis.

Estándares de la calidad del agua son proporcionados para usos determinados del agua; los datos de laboratorio definen si esta situación se alcanza y si el agua puede ser usada para ese propósito.

El presente énfasis sobre acciones legales y las presiones sociales para abatir la contaminación, obligan al analista a tener responsabilidad de proporcionar resultados que describan verdaderamente a la muestra, y más aún, a la --

fuente de donde provino.

El diseño y operación de plantas de tratamiento de aguas, sólo es posible con datos de laboratorio; las decisiones sobre cambio de proceso o modificaciones de la planta están basadas en los resultados analíticos.

Las investigaciones, estudios y proyectos en el control de la contaminación del agua, recaen sobre una base firme de datos de laboratorio. El valor del esfuerzo del investigador o especialista dependerán en importante medida sobre la validez de los resultados analíticos.

Las personas que examinan y utilizan los datos proporcionados por uno o más laboratorios, confían en que las similitudes o diferencias en los resultados de diferentes áreas, representan variaciones reales de la calidad del agua y no cambios causados simplemente por errores analíticos.

2.2 Programa de control de calidad analítica

Muchos factores pueden afectar adversamente la exactitud de los resultados, para asegurar que los errores están adecuadamente controlados, un programa de control de calidad analítica (CCA) debe ser parte integral del trabajo de cualquier laboratorio.

Se reconoce que todos los que analizan practican Control de Calidad hasta cierto punto, dependiendo de su entrenamiento, su capacidad profesional y de la importancia que le asignen al trabajo que están desarrollando. Sin embargo, bajo el peso del trabajo diario, el control de calidad analítico (CCA) puede ser fácilmente descuidado; por lo tanto un programa rutinario de control debe ser establecido para asegurar los resultados finales.

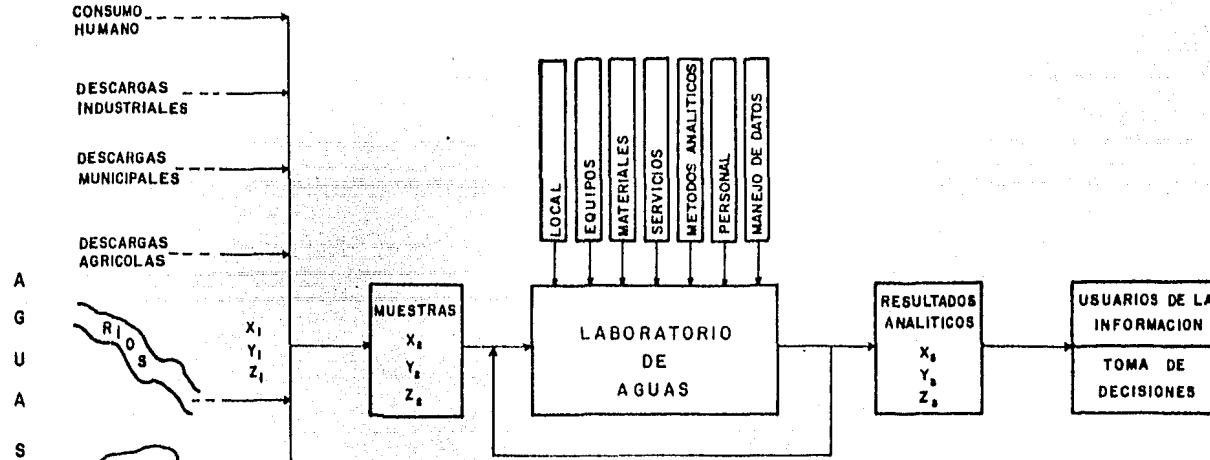
En el programa de CCA deben incluirse todas las variables que puedan afectar los resultados analíticos. La consideración, evaluación y control sobre los diversos factores, en un programa, dará al analista y al supervisor, confianza en la seguridad y la naturaleza representativa de las característi--

cas de la muestra que está siendo reportada.

En la gráfica 2, se esquematiza el sistema donde opera un programa de -- control de calidad para laboratorios de aguas y en la FIGURA 3 se señala un - ejemplo de programa expuesto en forma de cronograma.

CONTROL DE CALIDAD EN LABORATORIOS DE AGUAS

FIG. 2



EL CONTROL DE CALIDAD TIENE COMO OBJETIVO PRINCIPAL

LA CONFIABILIDAD DE LOS RESULTADOS ANALITICOS

<u>ORIGEN</u>		<u>MUESTRA</u>		<u>RESULTADOS</u>
X_1	=	X_2	=	X_3
Y_1	=	Y_2	=	Y_3
Z_1	=	Z_2	=	Z_3

PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD ANALITICA

1984

Nº	ACTIVIDADES	JULIO				AGOSTO				SEP.				OCT.				NOV.				DIC.				OBJETIVOS
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	
1	Control de Calidad en Muestreo	■																								Asegurar técnicas adecuadas en muestreo, preservación, almacenamiento y registro.
2	Revisión de Técnicas Analíticas color/conduct./sólidos/turbiedad arsénico/cianuro/cromo/ alcal/acid clorur./Fluorur./sulfat./DBO/DXX N-amon/N-org/N-nit./N-nitrat./fosfato/G y A/fenoles/silice.																									Revisar métodos analíticos, ámbito y forma de aplicarlo.
3	Control de Calidad Instrumental - Balanzas - Potenciómetros - Espectrofotómetros - Conductímetros	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	Asegurar que los instrumentos utilizados arrojen resultados confiables.
4	Control de Calidad Estadístico - Muestras dosificadas arsénico/cloruros/sulfatos/pH cromo/conductividad. DQ/f fluoruros/nitratos/dureza fosfatos/N-amon. - Método de las sumas acumulativas (Cu-Sum)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	Utilizar análisis estadísticos para medir confiabilidad de los resultados analíticos.
5	Control de Materiales, Reactivos y Servicios. - Materiales - Reactivos, almacenaje - Agua, electricidad, aire.	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	Verificar que la calidad y uso de los materiales, reactivos y servicios no influyan negativamente en los resultados analíticos.

PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD ANALITICA

1984

Nº	ACTIVIDADES	JULIO				AGOSTO				SEPT.				OCT.				NOV.				DIC.				OBJETIVOS
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	
6	Control de Calidad del Agua Destilada.																									Control de Calidad del Agua Destilada.
7	Lavado de Cristalería																									Revisión de procedimiento de lavado de cristalería y material de muestreo.
8	Control de Calidad Bacteriológico.																									Control de Calidad en Laboratorio de Bacteriología
9	Chequeo de soluciones																									Revisión al azar de soluciones tituladas.
10	Revisión de curvas de calibración																									Assegurar que las curvas de calibración estén correctas.
11	Revisión de resultados analíticos.																									Revisión de manejo de datos analíticos y congruencia entre valores.
12	Adiestramiento de Personal																									Detección de necesidades de adiestramiento; entrenamiento en técnicas analíticas y Control de Calidad.
13	Documentación bibliográfica en Control de Calidad Analítico																									Recopilación bibliográfica que sirva de apoyo a las actividades
14	Informes de Control de Calidad																									Presentación mensual de resultados obtenidos.
15	Programa Año 1985																									Preparación del programa para el año próximo.

CAPITULO 3

MUESTREO DE AGUAS

Globalmente hablando, el obtener resultados analíticos depende de dos fases: el muestreo y el análisis del agua; la primera de ella, el muestreo, es usualmente menospreciado en su valor, siendo la realidad que ningún examen de laboratorio es mejor que la muestra que se analiza.

Las muestras de agua representan una pequeñísima parte de la totalidad del cuerpo donde se toma, por lo que la representatividad es un factor de suma importancia; de nada serviría el futuro análisis si la muestra no representa en forma fidedigna las características del cuerpo de agua; y ésta además de la aplicación de una serie de técnicas o recomendaciones, depende en mucho del buen criterio y experiencia del muestreador, para ajustarse a los objetivos del estudio.

Desde un punto de vista de control de la calidad del muestreo, deberían verificarse aspectos tales como: programa de muestreo existentes, cantidad de muestras previstas, tipo de muestras, sitio de muestreo, frecuencia, parámetros solicitados; igualmente debe verificarse que el personal muestreador conozca los diversos tipos de muestras, la forma de tomarlas, las técnicas de análisis de campo, la codificación, preservación de muestras y el llenado del registro de campo.

Las responsabilidades de los laboratorios por el muestreo es muy variable, en algunos, la casi totalidad de las muestras son tomadas por su personal, y en otros, sólo un mínimo porcentaje del volumen analizado; por lo cual se es responsable por el proceso total (muestreo-análisis) o solamente por la fase analítica

3.1 Definiciones

Muestra es una pequeña porción de agua, de tal manera que la misma sea representativa del carácter y calidad de la masa en que se tomó.

Muestrear es el acto de tomar muestras, que permitan posteriormente determinar sus características físicas, químicas y microbiológicas.

Punto de muestreo es aquel seleccionado para tomar las muestras.

Muestra simple, es aquella muestra individual tomada en un corto período, de forma tal, que el tiempo empleado en su extracción sea el transcurrido para obtener el volumen necesario.

Muestra compuesta es la que resulta del mezclado de varias muestras sim--ples.

3.2 Criterios para la toma de muestras

Los puntos de colección de las muestras deberían seleccionarse tomando en cuenta las fuentes de contaminación, caudal y velocidad de la corriente, dilu--ción por corriente ramificadas, cambios en la topografía, representatividad pa--ra efecto del estudio que se realice y accesibilidad del punto de muestreo.

Las muestras deben ser representativas de las cantidades que existan en - el punto y hora de muestreo, además de tener el volumen suficiente para efec--tuar las determinaciones correspondientes.

Una regla general es tomar las muestras en sitios turbulentos o centro - de la corriente.

En el caso de pozos y tanques, dejar fluir el agua algunos minutos, con - el fin de desalojar el agua estacionada en la tubería, antes de recolectar la - muestra.

En el caso de corrientes o cuerpos receptores a los que se descarguen - aguas residuales, los criterios son los siguientes: tomar la muestra aguas --arriba de la descarga, a una distancia que no se manifieste influencia de ésta.

En la descarga misma, lo más próximo a la desembocadura al cuerpo receptor, y - aguas abajo de la descarga, a una distancia donde se considere se haya efectuado una mezcla uniforme de la descarga en el cuerpo receptor.

Se recomienda muestrear a una distancia tal que se considere que el cuerpo receptor haya absorbido el efecto de la descarga, para apreciar el grado de recuperación.

En el caso de ríos, dependiendo del objetivo del estudio, a veces se requiere tomar series a diferentes profundidades y distancias entre las orillas, - en función de las características hidráulicas.

En descargas residuales que fluyan libremente, en forma de chorro, se toma la muestra directamente en la descarga.

Cuando la descarga fluya en canales o colectores, se recomienda tomar las muestras en el centro del canal o colector, o en sitio turbulento.

En descargas de aguas residuales, se recomiendan las muestras compuestas, para que represente el promedio de las variaciones en contaminantes. Las muestras compuestas, se obtienen mezclando muestras simples en volúmenes proporcionales al gasto o flujo de la descarga medido en el sitio y momento del muestreo.

3.3 Programas de muestreo

Debe verificarse la existencia de programas de muestreo, estas son actividades de planeación dentro de los programas de control de calidad del agua.

El programa en su etapa final, generalmente debería incluir los aspectos siguientes:

- a) Objetivos del estudio: que den respuesta al problema planteado.
- b) Período de operaciones: tiempo en que se lleva a cabo el estudio.
- c) Muestreo: estaciones de muestreo, frecuencia, cantidad y tipo de - muestras.

- d) Servicios de laboratorio: parámetro a determinar para cada tipo de muestra.
- e) Personal: el requerido en las diversas operaciones.
- f) Suministro y equipos: lista de necesidades de campo y equipo para la toma de muestra.
- g) Registros: registro de campo, croquis señalando estaciones, etiquetas y cronogramas de trabajo.

3.4 Material y equipo de muestreo

Los recipientes para las muestras deben ser de materiales inertes al contenido de las aguas. Se recomiendan recipientes de polietileno o vidrio.

Las tapas deben proporcionar un cierre hermético y ser de material afín al recipiente. La capacidad mínima para análisis fisicoquímicos es de 2 litros. Son usuales volúmenes de 2 a 5 litros.

Los muestreadores pueden ser manuales o automáticos, ambos toman la muestra directamente, pero se diferencian en el sistema de activación del mecanismo de cierre.

En la TABLA No. 2, se resume el equipo usual para muestreo y para las de terminaciones que normalmente se realizan en el campo.

Los envases deben estar perfectamente limpios; para muestras de físico - químicos se permite enjuagar con el agua que se va a muestrear.

TABLA No. 2

EQUIPO PARA MUESTREO Y DETERMINACION DE CAMPO

EQUIPO	SE EMPLEA PARA
Medidor electrométrico ó	OXIGENO DISUELTO
Muestreador. Botellas Winkler. Solución sulfato manganoso. H_2SO_4 conc. Reactivo alcali-ioduro-nitrosó. 4 Pipetas 5 ml graduadas. Caja reactivos.	
Bureta. Soporte universal c/pinza. Pipeta volumétrica 100 ml. Tiosulfato de sodio - 0.025N. Piseta con solución. Almidón. Matraz Erlenmeyer 250 ml. *	
Potenciómetro o papel pH. Vaso 500 ml.	POTENCIAL DE HIDROGENO
Conductímetro.	CONDUCTIVIDAD
Termómetro.	TEMPERATURA
Cedazo 3 mm. Cubeta 5 a 12 l.	MATERIA FLOTANTE
Molinete, cinta métrica, reloj.	GASTO
Muestreador Kemmerer o Botella Van Dorn. M. Bacteriológico. Cable.	MUESTREO A PROFUNDIDAD
Botella plástica de 5 l. Botella plástica de 1 l. Frascos de vidrio, 125 ml, estéril, tapón esmerilado. Botellas de vidrio, 1 l, boca ancha. Botellas de vidrio ámbar, 1 l, tapón esmerilado o de teflón.	FISICO-QUIMICOS (sin preservar) " " (preservados y metales) BACTERIOLOGICOS GRASAS Y ACEITES PLAGUICIDAS
Embudo de plástico. Piseta con agua destilada. Masking Tape. Hieleras con hielo. Guantes, botas de hule, alcohol	VACIADO DE MUESTRAS LIMPIEZA DE MATERIAL FIJAR TAPONES PRESERVACION HIGIENE EN EL MUESTREO
Etiquetas. Hojas registro de campo. Bolígrafo o marcador.	

* Para titulación de oxígeno disuelto en el campo

Nota: Esta lista no incluye equipo para muestreo biológicos

3.5 Preservación de las muestras

Es prácticamente imposible una preservación completa de las muestras, ya sean aguas naturales, residuales domésticas o industriales.

Las técnicas de preservación retardan durante cierto tiempo los cambios químicos y biológicos que se producen después de que se toma la muestra. En general, mientras menos sea el tiempo transcurrido entre la toma de la muestra y su análisis, más seguro serán los resultados obtenidos.

En seguida se presentan dos tablas: en la TABLA 3 se describe una lista de los preservativos que se usan comúnmente, su acción y el tipo de determinaciones al cual es aplicable; en la TABLA 4, se señala en función de los parámetros, el tiempo máximo recomendado de almacenamiento, la preservación y el volumen requerido para su análisis.

TABLA No. 3

ACCION Y APLICACION DE ALGUNOS TIPOS DE PRESERVATIVOS

PRESERVATIVO:	ACCION:	APLICABLE A:
HgCl ₂	Inhibidor bacteriano.	Nitrógeno en todas sus formas.
Acido (HNO ₃)	Solvente de metales - Prevenir la precipitación.	Metales.
Acido(H ₂ SO ₄)	Inhibidor bacteriano. 0	Muestras orgánicas (DQO, aceites grasas, y carbón orgánico),
Alcali (NaOH)	Formador de sales con bases orgánicas.	Nitrógeno amoniacal.
Refrigeración.	Formador de sales con compuestos volátiles. Inhibidor bacteriano.	Cianuro, ácidos orgánicos. Acidez, alcalinidad, material orgánico, DBO, color, análisis bacteriológicos, fósforo y nitrógeno orgánico, carbono y microorganismos.

TABLA No. 4

TIEMPO DE ALMACENAMIENTO, PRESERVACION Y VOLUMEN DE MUESTRAS

PARAMETROS		Máximo Almacén	Envase	PRESERVATIVO	Volumen ml
1	Ccnductividad. Materia flotante. temperatura. Olor. Potencial hidrógeno. Gasto.	-	-	Determinar en campo.	-
	Oxígeno Disuelto.	-	-	Determinar en campo o fijar en campo y refrig. 40C	300
2	DBO	6 h.	P, V	Refrigeración a 4°C	4000
	Turbiedad				
	Acidez	Alcalinidad			
	Bromuro	Cloro residual			
	Color	Conductividad			
	Fosfatos	Ioduro			
Materia Sedim. pH SAAM.	Sulfitos				
	Cloruros	Dureza	7 días		
	Fluoruros	Sílice			
	Sólidos	Sulfatos			
3	Metales totales.	14 días	P, V	HNO ₃ a pH=2, 5ml/l	200
4	Metales Disueltos.	14 días	P, V	Filtrar en campo. HNO ₃ a pH=2, 5ml/l	200
5	Carbón Orgánico. Fosfatos hidrolizables. Nitrógeno amoniacal. N-Kjeldahl. Nitratos. Nitritos.	24 h.	P, V	H ₂ SO ₄ a pH = 2 Refrigeración a 4°C 2 ml /l	1000
	Demanda Química de Oxígeno.	7 días			
	Grasas y Aceites.	24 h.			
6	Fenoles.	24 h.	V	H ₃ PO ₄ a pH = 4 CuSO ₄ Refrigeración 4°C	500
7	Bacteriológicos.	6 h.	V Estériles	Refrigeración a 4°C	125
8	Cianuros.	24 h.	P, V	NaOH a pH = 12 Refrigeración a 4°C	500
9	Sulfuros.	24 h.	V	Acetato de Zinc. 2N 2 ml/l Refrig. a 4°C	500
10	Plaguicidas.	24 h.	P, V	NaOH a pH = 12 Refrig. a 4°C	500

P = Plástico (Polietileno o Polipropileno)

V = Vidrio

3.6 Muestreo para análisis fisicoquímicos

Se muestrea según las condiciones del lugar, sumergiendo el envase en el sitio de muestreo; la limpieza de los envases puede hacerse con detergente o mezcla crómica, cuidando de enjuagarlos bien. Se puede enjuagar con agua del sitio a muestrear.

Para muestreo a profundidad, usualmente se utiliza el muestreador KEMMERER o la botella Van Dorn.

Tomar de 2 a 5 litros y cerrar para evitar pérdidas. La preservación por refrigeración es con mucho la más utilizada; o para parámetros individuales puede usarse la preservación específica ya señalada en la TABLA No. 4

Para determinar oxígeno disuelto, se usará el muestreador Winkler, con la botella de "DBO" o "Winkler" en su interior. Para profundidades mayores de 2 m es posible usar el muestreador KEMMERER. En todos los casos debe evitarse la intrusión de aire por burbujeo o agitación.

El muestreo para grasas y aceites se hace con frascos de vidrio, de boca ancha, de un litro de capacidad; es conveniente llenar el frasco sin que se derrame. La muestra de grasas y aceites flotantes, se toma únicamente en la película superficial del agua. En caso de aceites emulsionados, a 20-30 cm de profundidad. El frasco de muestreo obviamente no debe tener grasas, por lo que después del lavado, es conveniente enjuagarlo con un solvente orgánico.

3.7 Etiquetado, registro de campo y almacenamiento.

Se deben tomar las precauciones necesarias para que en cualquier momento se puedan identificar las muestras. Se deben emplear etiquetas pegadas o colgadas.

Las etiquetas deben contener entre otros la siguiente información:

Cuerpo receptor en estudio, número y nombre de la estación, identificación de la descarga, número de muestra, fecha y hora de muestreo, nombre del -

muestreador, análisis a efectuar

Se debe llevar una hoja de registro con la información que permita identificar el origen de la muestra y los datos que en un momento dado permitan repetir el muestreo.

Un ejemplo de hoja de registro de campo se ve en la FIGURA 4

En el campo se realizan las siguientes determinaciones:

- Potencial de hidrógeno (pH)
- Temperatura
- Oxígeno disuelto
- Conductividad (opcional)
- Gasto

Las muestras deben transportarse al laboratorio en recipientes apropiados, debidamente etiquetados y acompañados del registro de campo.

Es usual trasladarlas en un baño de hielo (hieleras portátiles) y ser conservadas en el laboratorio bajo refrigeración a 4°C.

Aunque la mejor recomendación es el análisis lo antes posible, una norma general para fisicoquímicos es:

Aguas no contaminadas	72 horas
Aguas ligeramente contaminadas	48 horas
Aguas contaminadas	12 horas

CAPITULO 4

METODOLOGIA ANALITICA

El fundamento de una buena práctica analítica es la adopción de dos medidas:

- a) Selección de un método adecuado para cada parámetro reportado
- b) La aplicación correcta del método

Sólo hasta haber cumplido con estos dos puntos podrán tenerse resultados aceptables.

Generalmente los métodos son seleccionados en base a los siguientes criterios:

- a) El método debe medir el componente con precisión y suficiente exactitud para llenar las necesidades de información, ante las interferencias normalmente encontradas en las aguas contaminadas.
- b) El procedimiento debe utilizar el equipo y habilidades usualmente a disposición de un laboratorio normal.
- c) Los métodos seleccionados deben estar en uso en muchos laboratorios o haber sido suficientemente probados para establecer su validez.
- d) El método debe ser lo suficientemente rápido para permitir que su uso sea una rutina para el examen de determinada cantidad de muestras.
- e) Costo del análisis

La estandarización de la metodología es una necesidad de cada laboratorio. Es muy importante métodos uniformes entre laboratorios que cooperan, para que sean comparables los datos arrojados por los laboratorios, esto se vuelve de vital importancia cuando suministran información a un banco central (computariza-

do) de datos.

Especial cuidado debe tenerse al hacerse modificaciones a los métodos estándar, lo cual es común por preferencias personales del analista, muchas veces hasta convertirlo en un método "privado". La responsabilidad por el uso de procedimientos no estándar recae sobre el analista y su supervisor.

Aquellos métodos "rápidos" y "sencillos" para ser usados por ejemplo en el campo, deben utilizarse con precaución y con claro entendimiento de que dichos resultados no se comparan con la seguridad de aquellos realizados en el laboratorio; el usuario tiene derecho a saber de que se trata de valores aproximados y no con la acostumbrada exactitud obtenida por el laboratorio.

Por no ser objeto de este trabajo, no se da una descripción, ni breve, de los métodos analíticos utilizados en aguas, sino que se mencionan a continuación algunos detalles de las fuentes más seguras para la obtención de metodología analítica y que sean accesibles a nuestro medio.

4.1 Métodos estándar

El APHA, AWWA, WPCF.- "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 15 th. Edition, Washington, (1980), representa la mejor fuente de técnicas actualizadas para análisis de aguas, y son aplicables a aguas potables, naturales y residuales.

Para cada método analítico describe el procedimiento, principios en que se basa la técnica, cuidados especiales, muestreo y conservación de la muestra, los aparatos, reactivos, interferencias, preparación de las curvas de calibración, el procedimiento, cálculos, precisión, exactitud y referencias, para un gran número de parámetros (aproximadamente 200).

El texto, que es el estándar americano por excelencia, cubre:

- Aspectos generales
- Análisis físicos
- Determinación de metales
- Determinación de constituyentes inorgánicos no metálicos
- Determinación de constituyentes orgánicos
- Análisis automatizados de laboratorio
- Análisis radioactivos
- Métodos de bioensayos para organismos acuáticos
- Análisis microbiológicos en aguas
- Análisis biológicos en aguas.

En la TABLA No. 6 se establece una relación comparativa de parámetros por los métodos estándar, los métodos europeos, los métodos EPA y ASTM, para los análisis más habituales.

4.2 Métodos europeos

El libro, "Análisis de Aguas", J. Rodier, (francés) se considera el método estándar europeo. Presenta teorías para aguas naturales, residuales y marinas. Es poco usual en nuestro medio, expone pocos elementos en los diversos métodos.

El manual cubre los aspectos siguientes:

- Análisis de aguas naturales
- Análisis de aguas residuales
- Análisis bacteriológicos
- Calidad biológica de aguas dulces
- Interpretación de resultados

Utiliza la forma de marchas, lo que facilita la interpretación, aunque da menos alternativas de métodos para un mismo parámetro. Cubre aproximadamente un centenar de parámetros.

4.3 Métodos de análisis de la Agencia de Protección Ambiental (EPA).

La U. S. Environmental Protection Agency (E.P.A.) presenta métodos para - aguas naturales, industriales, de desecho y marinas.

El manual contiene métodos para parámetros físicos, inorgánicos y orgánicos seleccionados. Para pesticidas, lodos, materiales de desecho orgánico e industriales, se dan en otras publicaciones de la EPA.

Dan preferencia a los métodos instrumentales sobre métodos manuales.

El manual de la EPA, es muy bueno en métodos de calidad de agua con fines ecológicos, su aplicación en general es fácil de seguir, es un tanto limitado - en información sobre el muestreo y preparación de reactivos. En general es un manual de actualización permanente. Señala la exactitud y precisión de cada método. Cubre aproximadamente 70 parámetros.

4.4 Métodos ASTM.

La American Society for Testing and Materials, es una organización científica formada en 1898, para el desarrollo de los estándares sobre características y rendimientos de materiales, productos, sistemas y servicios. La sociedad opera a través de comités técnicos especializados, donde concurren productores, usuarios y participantes de interés general.

Anualmente se publican los libros de estándares ASTM, alrededor de 48, - uno de ellos la parte 23 está dedicada al tema "Agua". Generalmente clasifica en tres la información: estándares, tentativas y revisiones tentativas.

El manual "Agua", cubre aspectos como:

- Generales
- Muestreo y mediciones de flujo
- Propiedades generales del agua
- Constituyentes inorgánicos
- Constituyentes orgánicos
- Radioactividad
- Examen bacteriológico
- Depósitos formados por aguas
- Materiales de tratamiento de agua.

Presenta pocas ventajas para estudios de calidad del agua con fines ecológicos, su enfoque está planteado para brindar un buen servicio a las actividades industriales que tengan que ver con el uso del agua. Su exposición es más complicada que los anteriormente señalados y es el que da técnicas para menos parámetros (aproximadamente 40).

4.5 Manual de métodos analíticos de Canadá.

El manual del Inland Water Directorate, Water Quality Branch que señala las técnicas para realizar análisis de contaminación de aguas superficiales, aguas negras, sedimentos y otros cuerpos de agua, es también una importante fuente.

Sus actualizaciones están basadas en pruebas en laboratorios canadienses, antes de ser incorporadas al manual.

4.6 Normas Oficiales Mexicanas

Las NOM para muestreo y análisis de aguas, elaboradas por el Subcomité -

No.1 "Contaminación de Aguas", perteneciente al Comité Consultivo Nacional de Normalización para el Mejoramiento Ambiental, Dirección General de Normas, Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial.

Estas normas constituyen el método oficial para México, están basadas en los métodos estándar en su casi totalidad, existen actualmente más de 43 y su validez se inicia al momento de ser publicadas en el Diario Oficial de la Federación.

La norma típica cubre los aspectos siguientes:

Objetivo, campo de aplicación, fundamento, referencias, definiciones, reactivos, materiales y equipos, muestreo y conservación de la muestra, procedimiento, cálculo, bibliografía y concordancia con otras normas.

En la TABLA No. 5, se da una lista de las NOM existentes.

TABLA No. 5
NORMAS OFICIALES MEXICANAS PARA ANALISIS DE AGUAS

NUMERO	NORMA	FECHA DE PUBLICACION
NOM-AA-3-1980	Aguas Residuales - Muestreo	25-III-80
NOM-AA-4-1977	Determinación de sólidos sedimentables en aguas Residuales	19-IX-77
NOM-AA-5-1980	Aguas - Determinación de grasas y aceites	8-VIII-80
NOM-AA-6-1973	Determinación de materia flotante en aguas residuales	5-XII-73
NOM-AA-7-1980	Aguas - Determinación de la temperatura	23-VII-80
NOM-AA-8-1980	Aguas - Determinación de pH	25-II-80
NOM-AA-12-1980	Aguas - Determinación de oxígeno disuelto	15-VII-80
NOM-AA-14-1980	Cuerpos receptores - Muestreo	5-IX-80
NOM-AA-17-1980	Aguas - Determinación de Cloro	11-VII-80

NUMERO	NORMA	FECHA DE PUBLICACION
NOM-AA-20-1980	Aguas - Determinación de sólidos disueltos totales	17-IX-80
NOM-AA-26-1980	Aguas - Determinación de nitrógeno total	27-X-80
NOM-AA-28-1981	Determinación de demanda bioquímica de Oxígeno.	6-VII-81
NOM-AA-29-1981	Aguas - Determinación de fósforo total	21-X-81
NOM-AA-30-1981	Análisis de aguas-demanda química de oxígeno.	27-IV-81
NOM-AA-34-1981	Determinación de sólidos en agua	3-VII-81
NOM-AA-36-1980	Agua - Determinación de acidez total y alcalinidad total	21-X-80
NOM-AA-38-1981	Análisis de Agua - Determinación de la turbiedad en agua	7-IV-82
NOM-AA-39-1980	Agua - Determinación de sustancias activas al azul de metileno (Detergentes)	18-IX-80
NOM-AA-42-1981	Análisis de Aguas - Determinación del número más probable de coliformes totales y fecales en agua	20-IV-82
NOM-AA-44-1981	Determinación de cromo hexavalente en Agua - Método colorimétrico	6-I-82
NOM-AA-45-1981	Determinación de color en agua escala platino - cobalto	30-XI-81
NOM-AA-46-1981	Determinación del arsénico en aguas (Método espectrofotométrico)	30-IV-82
NOM-AA-50-1981	Determinación de fenoles en agua	15- II-82
NOM-AA-51-1981	Análisis de agua-Determinación de metales - Método espectrofotométrico de absorción atómica	22-II-82
NOM-AA-53-1981	Análisis de aguas - Determinación de la materia extractable de cloroformo	10-VII-81
NOM-AA-57-1981	Análisis de aguas - Determinación del plomo - Método colorimétrico de la ditizona	29-IX-81
NOM-AA-58-1982	Análisis de agua - Determinación de cianuros - Método colorimétrico	No publicada

NUMERO	NORMA	FECHA DE PUBLICACION
NOM-AA-60-1981	Análisis de aguas - Determinación de Cadmio - Método colorimétrico de la ditizona	No publicada
NOM-AA-63-1981	Análisis de aguas - Determinación del Boro - Método potenciométrico	8-XII-81
NOM-AA-64-1981	Análisis de agua - Determinación del mercurio - Método colorimétrico de la ditizona	3-II-82
NOM-AA-65-1981	Análisis de agua - Determinación del selenio - Método colorimétrico	16-XI-81
NOM-AA-66-1981	Análisis de agua - Determinación de cobre Método colorimétrico de la neocuproina	10-III-82
NOM-AA-71-1981	Análisis de agua - Determinación de plaguicidas organoclorados - Método cromatográfico de gases	17-II-81
NOM-AA-72-1981	Análisis de agua - Determinación de Dureza - Método EDTA	8-IV-82
NOM-AA-73-1981	Análisis de agua - Determinación de cloruros - Método argentométrico	11-X-81
NOM-AA-74-1981	Análisis de agua - Determinación del ion sulfato	9-XII-81
NOM-AA-75-1982	Análisis de Agua - Determinación de sílice	17-II-82
NOM-AA-76-1982	Análisis de Agua - Determinación de níquel	5-IV-82
NOM-AA-77-1982	Análisis de Agua - Determinación de fluoruros	12-VI-1982
NOM-AA-78-1982	Análisis de Agua - Determinación de zinc	12-VI-1982
NOM-AA-83-1982	Análisis de Agua - Determinación de olor	No publicada
NOM-AA-84-1982	Análisis de Agua - Determinación de sulfuros	No publicada

RELACION COMPARATIVA DE PARAMETROS POR DIFERENTES METODOS TABLA 6.

ALCALINIDAD				
	Met. Estandar	Met. Europeo	E P A	ASTM
Método	Titulación H ₂ SO ₄	Titulación H ₂ SO ₄	Titulación con ácido	Titulación potenciométrica
Precisión	D.E. = 1 mg/l	No presenta	± 1.5 mg/l	No presenta
Exactitud	-----	No presenta	-----	-----
Tipo de Análisis	Volumétrico	Volumétrico	Volumétrico	Instrumental
Observaciones	Exponer: Exposición general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculos, Precisión y Exactitud.	Exponer la técnica con un principio, De finiciones, Reacti- vos, Procedimiento, Diagrama de resulta- dos y Notas.	Exponer la técnica en forma de marcha.	Exponer: Exposición general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión.

ACIDEZ			
Met. Estandar	Met. Europeo	E P A	ASTM
Titrimétrico	Titulación con NaOH	Titulación potenciométrica	Titulación potenciométrica
D.E. = 1.0 mg/l	No presenta	D.E. = ± 10 mg/l	-----
-----	No presenta	-----	-----
Electrométrico	Volumétrico	Electrométrico	Instrumental
Exponer: Exposición general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento y Pre- cisión.	Exponer: Principio, Reactivos, Procedimiento, Re- sultados y Notas.	Exponer la técnica en forma de marcha.	Exponer: Exposición general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión.

DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO				
Método	De Dilución	De Dilución	De Dilución	No presenta
Precisión	D.E. = ± 26 mg/l	No presenta	D.E. = ± 26 mg/l	-----
Exactitud	-----	No presenta	-----	-----
Tipo de Análisis	Volumétrico	Volumétrico	Volumétrico	-----
Observaciones	Exponer: Exposición general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculos, Precisión y Exactitud.	Exponer: Principio, Reactivos, Procedimiento, Re- sultados y Notas.	Exponer la técnica en forma de marcha.	-----

CLORUROS			
Argentométrico	Mohr'S	Nitrato Mercurico	Nitrato de plata
D.E. = 4.2 %	-----	D.E. = ± 1 mg/l	D.E. = 0.03x + 0.04
E.R. = 1.7 %	-----	-----	-----
Volumétrico	Volumétrico	Volumétrico	Volumétrico
Exponer: Exposición general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión y Exactitud.	Exponer: Principio, Reactivos, Procedimientos, Re- sultados y Notas.	Exponer la técnica en forma de marcha.	Exponer: Exposición general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión y Exactitud.

CARBÓN ORGANICO TOTAL				
Método	Combustión IR.	Combustión IR.	-----	Combustión IR
Precisión	D.E.R. = 5 a 10 %	No presenta	-----	D.E. = 2 a 10 mg/l
Exactitud	E.R. = 1 a 2 mg/l	No presenta	-----	-----
Tipo de análisis	Instrumental	Instrumental	-----	Instrumental
Observaciones	Exponer: Exposición general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión y Exactitud.	Exponer: Principio, Equipo, Reactivos, Procedi- miento y Notas.	No presenta mé- todo.	Exponer: Exposición general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión y Exactitud.

DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO			
Dicromato de Potasio	Dicromato de Potasio	Dicromato de Potasio	Dicromato de Potasio
D.E. = ± 15 mg/l	No presenta	D.E. = ± 17 mg/l	D.E. = 13 mg/l
E.R. = 95 %	E.R. = 95 %	E.R. = 4.7	-----
Volumétrico	Volumétrico	Volumétrico	Volumétrico
Exponer: Exposición general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión y Exactitud.	Exponer: Principio, Reactivos, Procedimiento, Re- sultados y Notas.	Exponer la técnica en forma de marcha.	Exponer: Exposición general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión y Exactitud.

D.E. = Desviación Estándar
D.E.R. = Desviación Estándar Relativa
E.R. = Error Relativo
E.R. = Error Relativo

RELACION COMPARATIVA DE PARAMETROS POR DIFERENTES METODOS

B O R O				
	Met. Estandar	Met. Europeo	E P A	ASTM
Método	Carrin	Carrin	Curcunha	Potenciométrico
Precisión	DER = 35.5 %	No presenta	DER = 22.8 %	$S_T = 0.0214 X + 0.0248$
Exactitud	ER = 0.6 %	$\pm 0.02 \mu\text{g}$	ER = 0 %	-----
Tipo de Análisis	Colorimétrico	Colorimétrico	Colorimétrico	Electrométrico
Observaciones	Expone: Discusión general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión y Exactitud.	Expone: Principio, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, Resultados y Notas.	Expone la técnica en forma de marcha.	Expone: Aplicación, Reactivos, Referencias, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Resultados y Precisión.
A L U M I N I O				
Método	Absorción atómica	No presenta para aguas residuales.	Absorción atómica	Fluorimétrico
Precisión	Para 300 $\mu\text{g/l}$ $\pm 2.2 \%$	-----	Para 15-1205 $\mu\text{g/l}$ DE 108 a 391 $\mu\text{g/l}$	$S_C = (7.09 - 11X) / V$
Exactitud	0.7 %	-----	-7.4 - 62.6 %	-----
Tipo de Análisis	Instrumental	-----	Instrumental	Instrumental
Observaciones	Expone: Discusión general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo.	No presenta para aguas residuales.	Expone la marcha en forma de marcha.	Expone: Aplicación, Reactivos, Referencias, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Resultados y Precisión.
M A G N E S I O				
Método	Gravimétrico	Gravimétrico	Absorción atómica	Gravimétrico
Precisión	6.3 %	No presenta	$\pm 0.1 \text{ mg/l}$ $\pm 0.2 \text{ mg/l}$	De 0.1 a 2.0 %
Exactitud	4.9 %	No presenta	Recuperación 100%	De 0.1 a 2.0 %
Tipo de Análisis	Gravimétrico	Gravimétrico	Instrumental	Instrumental
Observaciones	Expone: Discusión general, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión y Exactitud.	Expone: Principio, Procedimiento, Resultados.	Expone la marcha en forma de marcha.	Expone: Aplicación, Reactivos, Referencias, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Resultados y Precisión.

S_T = Precisión porcentual (mg/l)

X = Concentración de muestra en mg/l

S_C = Precisión de un solo laboratorio ($\mu\text{g/l}$)X = Concentración de muestra en $\mu\text{g/l}$

C A D M I O				
	Met. Estandar	Met. Europeo	E P A	ASTM
Diluzón	Diluzón	Diluzón	Absorción atómica	Absorción atómica
DE = 24.6	No presenta	-----	2.0 - 21 $\mu\text{g/l}$	No presenta
ER = 6.0 %	No presenta	-----	-5.7 a 135 %	No presenta
Colorimétrico	Colorimétrico	Colorimétrico	Instrumental	Instrumental
Observaciones	Expone: Discusión general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión y Exactitud.	Expone: Principio, Instrucciones generales, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, Resultados y Notas.	Expone la técnica en forma de marcha.	Expone: Documento de trabajo, Discusión general, Referencias, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo y Precisión.
N I Q U E L				
Heptoxima	Dioximo	Dioximo	Absorción atómica	Absorción atómica
-----	No presenta	-----	$\pm 0.01 \text{ mg/l}$ $\pm 0.04 \text{ mg/l}$	-----
-----	No presenta	-----	93 al 100 %	-----
Colorimétrico	Colorimétrico	Colorimétrico	Instrumental	Instrumental
Observaciones	Expone: Discusión general, Reactivos, Procedimiento, Cálculo.	Expone: Principio, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, Resultados y Notas.	Expone la técnica en forma de marcha.	Expone: Documento de trabajo, Discusión general, Referencias, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo y Precisión.
P L O M O				
Diluzón	Diluzón	Diluzón	Absorción atómica	Absorción atómica
-----	No presenta	-----	22 - 129 $\mu\text{g/l}$	-----
-----	Exp. 15 - 20 %	-----	-0.2 a 25.7 %	-----
Colorimétrico	Colorimétrico	Colorimétrico	Instrumental	Instrumental
Observaciones	Expone: Discusión general, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión y Exactitud.	Expone: Principio, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, Resultados y Notas.	Expone la técnica en forma de marcha.	Expone: Documento de trabajo, Discusión general, Referencias, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo y Precisión.

V = Litros de muestra filtrada

RELACION COMPARATIVA DE PARAMETROS POR DIFERENTES METODOS

D U R E Z A				
	Met Estandar	Met Europeo	E P A	ASTM
Método	Titulación EDTA	Titulación EDTA	Titulación EDTA	Titulación EDTA
Precisión	DER = 2.0 %	No presenta	DE = ± 5 mg/l	S _p = 1115X ± 111V
Exactitud	ER = 0.8 %	0.04 ineq/l	-----	-----
Tipo de Análisis	Volumétrico	Volumétrico	-----	Volumétrico
Observaciones	Expone : Discusión general, Reactivos, Procedi- miento, Cálculo, Pre- cisión y Exactitud.	Expone : Principio, Reactivos, Procedimiento, Re- parte y Notas.	Expone la técnica en forma de marcha.	Expone : Alcance, Resumen, Procedimiento, Reac- tivos, Precisión.

F E N O L E S				
	De la 4 amino antipirina	4 amino antipirina	Destilación automatizada	Extracción con cloroformo
Precisión	0.92- 3.40 µg/l	No presenta	± 0.5 - 1 µg/l	± 0.09 a ± 0.42 mg/l
Exactitud	-----	No presenta	-----	-----
Tipo de Análisis	Colorimétrico	Colorimétrico	Instrumental	Colorimétrico
Observaciones	Expone : Discusión general, Aplicación, Reactivos, Procedimiento, Cál- culo, Precisión y Exac- titud.	Expone : Principio, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, Repre- te y Notas.	Expone la técnica en forma de marcha.	Expone : Alcance, Resumen, Calibración, Procedi- miento, Cálculos, Pre- cisión.

C I A N U R O S				
	Cloramino T	Cloramino T	Cloramino T	No presenta
Precisión	Varia con el método DE = 0.115X + 0.031	No presenta	± 0.005 a ± 0.094 para conc. de 0.06 - 0.62 mg/l Es un 12 % de acur- ración para una conc. 0.06 - 0.62 mg/l	-----
Exactitud	-----	No presenta	-----	-----
Tipo de Análisis	Colorimétrico	Colorimétrico	Colorimétrico	-----
Observaciones	Expone : Discusión general, Reactivos, Procedi- miento, Cálculo, Pre- cisión.	Expone : Principio, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, Res- partes y Notas.	Expone la técnica en forma de marcha.	-----

CROMO HEXAVALENTE			
Met. Estandar	Met Europeo	E P A	ASTM
Difenilnicarbazido	Tetrabutilo- amonio hidróxido	-----	Difenilnicarbazido
DER = 47.8 %	No presenta	-----	0.04 - 0.12 mg/l
ER = 16.3 %	No presenta	-----	-----
Colorimétrico	Colorimétrico	-----	Colorimétrico
Expone : Discusión general, Reactivos, Procedi- miento, Cálculo, Pre- cisión y Exactitud.	Expone : Principio, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, Res- partes y Notas.	-----	-----

S A A M			
Azul de metileno	Azul de metileno	Azul de metileno	No presenta
0.1 - 10.6 %	No presenta	± 0.272 mg/l para 2.04 LAS	-----
1.4 - 10.6 %	No presenta	-----	-----
Colorimétrico	Colorimétrico	Colorimétrico	-----
Expone : Discusión general, Aplicación, Reactivos, Procedimiento, Cál- culo, Precisión y Ex- actitud.	Expone : Principio, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, Res- partes y Notas.	Expone la técnica en forma de marcha.	-----

A R S E N I C O			
Dicildiflicarbonato de plata	Dicildiflicarbonato de plata	Dicildiflicarbonato de plata	Dicildiflicarbonato de plata
13.8 %	No presenta	DER = ± 13.8 %	6 a 70 mg/l de DE para 40 a 1000 µg/l
0 %	No presenta	ER = 0 %	-----
Colorimétrico	Colorimétrico	Colorimétrico	Colorimétrico
Expone : Discusión general, Reactivos, Procedi- miento, Cálculo, Pre- cisión y Exactitud.	Expone : Principio, Equipo, Reactivos, Curva de calibración, Procedi- miento, Cálculos y Notas.	Expone la técnica en forma de marcha.	Expone : Principio, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, Res- partes y Notas.

S_p = Precisión

V = Volumen de muestra tomado para la titulación

X = Concentración de cromo total en agua

RELACION COMPARATIVA DE PARAMETROS POR DIFERENTES METODOS

GRASAS Y ACEITES				
	Met. Estandar	Met Europeo	E P A	ASTM
Método	Extracción con Freon	Extracción con Tricloroetileno	Extracción con Freon	No presenta
Precisión	DE. ± 1.1 mg/l DE. ± 0.9 mg/l	No presenta	DE. ± 1.1 mg/l DE. ± 0.9 mg/l	-----
Exactitud	E.R. = 88 % E.R. = 93 %	No presenta	E.R. = 88 % E.R. = 93 %	-----
Tipo de Análisis	Gravimétrico	Gravimétrico	Gravimétrico	-----
Observaciones	Expone : Discusión general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión y Exactitud	Expone : Principio, Reactivos, Equipo, Procedimiento, Reporte y Notas	Expone la técnica en forma de marcha	-----
CONDUCTIVIDAD				
Método	Electrométrico	Electrométrico	-----	Electrométrico
Precisión	No presenta	No presenta	-----	DER. = 1 %
Exactitud	1 %	± 5 %	-----	-----
Tipo de Análisis	Instrumental	Instrumental	-----	-----
Observaciones	Expone : Discusión general, Aparatos, Reactivos, Cálculos, Procedimiento, Precisión y Exactitud.	Expone : Definición, Principio, Equipo, Reactivos, Procedimiento, Reporte y Notas.	Expone la técnica en forma de marcha.	Expone : Definición, Principio, Equipo, Reactivos, Procedimiento, Cálculo y Exactitud.
p H				
Método	Electrométrico	Electrométrico	Instrumental	Instrumental
Precisión	± 0.02	No presenta	0.1	DE. = 0.1
Exactitud	± 0.05	± 0.02	0.02	-----
Tipo de Análisis	Instrumental	Instrumental	-----	Instrumental
Observaciones	Expone : Discusión general, Aparatos, Soluciones, Estándar, Procedimiento, Precisión y Exactitud.	Expone : Principio, Equipo, Reactivos, Procedimiento, Reporte y Notas.	Expone la técnica en forma de marcha.	Expone : Alcance, Definición, Equipo, Reactivos, Procedimiento.

O L O R			
Met. Estandar	Met. Europeo	E P A	ASTM
Del umbral	Del umbral	Del umbral	Del umbral
No presenta	No presenta	-----	-----
No presenta	No presenta	-----	-----
Por comparación de patrones.	Por comparación de patrones.	-----	Por comparación de patrones.
Expone : Discusión general, Aparatos, Agua libre de color, Procedimiento, Cálculo, Interpretación de resultados.	Expone : Definición, Principio, Equipo, Reactivos, Procedimiento, Reporte y Notas.	Expone la técnica en forma de marcha.	Expone : Alcance, Resumen, Especificaciones, Procedimientos, Aparatos, Reactivos, Muestreo, Procedimiento, Cálculo.
TURBIEDAD			
Nefelométrico Jackson	Alambre de platino del fluoroscopio de grado estándar	Nefelométrico	Nefelométrico
No presenta	No presenta	± 1.5 unidades	-----
No presenta	No presenta	No presenta	-----
Instrumental	Instrumental	-----	Instrumental
Expone : Discusión general, Aparatos, Reactivos, Cálculo.	Expone : Equipo y Procedimiento.	Expone la técnica en forma de marcha.	Expone : Alcance, Resumen, Especificaciones, Cálculo, Procedimiento, Cálculo.
COLOR			
Comparación visual de tubo del reactivo y espectrofotométrico	Comparación visual de Platino - Cobalto	Comparación visual espectrofotométrico	No presenta
No presenta	No presenta	No tiene	-----
No presenta	No presenta	No tiene	-----
Instrumental	Instrumental	-----	-----
Expone : Discusión general, Aparatos, Preparación de estándares, Procedimiento, Cálculo.	Expone : Equipo, Reactivos, Procedimiento, Reporte de resultados.	Expone la técnica en forma de marcha.	-----

RELACION COMPARATIVA DE PARAMETROS POR DIFERENTES METODOS

F I E R R O				
	Met. Estandar	Met. Europeo	E P A	ASTM
Método	Fenantrolina	Fenantrolina	Absorción atómica	D. Fenantrolina
Precisión	Para 300 µg/l	-----	69 - 183 µg/l	-----
Exactitud	13.3 %	± 4 %	- 2.8 a 302 µg/l	-----
Tipo de Análisis	Colorimétrico	Colorimétrico	Instrumental	Colorimétrico
Observaciones	Exponer: Discusión general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculos, Precisión y Exactitud.	Exponer: Principio, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, No- titas.	Exponer la técnica en forma de marcha.	Exponer: Aplicación, Resumen, Materiales, Aparatos, Reactivos, Proce- dimiento, Total, Duen- do, Error.
C O B R E				
Método	Absorción atómica	Oxalim hidroxido acetaldedo	Absorción atómica	Absorción atómica
Precisión	DER = 11.2 %	No presenta	DE = 6.1 - 56 µg/l	-----
Exactitud	ER = 3.4	No presenta	ER = -2.4 - 297 %	-----
Tipo de Análisis	Instrumental	Colorimétrico	Instrumental	-----
Observaciones	Exponer: Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculos.	Exponer: Principio, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, Re- sultados.	Exponer la técnica en forma de marcha.	Exponer: Discusión general, Materiales y Aparatos, Método, Reactivos, Procedimiento, Cálculos.
M E R C U R I O				
Método	Absorción atómica	Titulación	Absorción atómica	Absorción atómica
Precisión	Para conc. 4 mg/l DER = 21.2 %	No presenta	Para 0.21 a 9.6 µg/l 0.276 - 3.56	ST = 0.307 X + 0.185
Exactitud	ER = 2.4 %	5 % para concen- traciones de 0-40 µg/l	66 % a 5.2 %	-----
Tipo de Análisis	Instrumental	Volumétrico	Instrumental	Instrumental
Observaciones	Exponer: Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculos.	Exponer: Principio, Equipo, Reactivos, Procedi- miento, Resultados.	Exponer la técnica en forma de marcha.	Exponer: Materiales, Métodos, A- paratos, Reactivos, Pro- cedimiento, Cálculos, Precisión.

M A N G A N E S O				
	Met. Estandar	Met. Europeo	E P A	ASTM
Método	Absorción atómica	Perclorato de amonio	Absorción atómica	Absorción atómica
Precisión	Para 50 µg/l 13.5 %	No presenta	Para 17-469 µg/l 20-97 µg/l	-----
Exactitud	6.0 %	No presenta	- 2.1 a 93 %	-----
Tipo de Análisis	Colorimétrico	Colorimétrico	Instrumental	Instrumental
Observaciones	Exponer: Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculos.	Exponer: Principio, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, Reac- tivos y Paras.	Exponer la técnica en forma de marcha.	Exponer: Aplicación, Método, A- paratos y Materiales, Reactivos, Materiales, Calibración.
N I T R O G E N O				TOTAL
Método	Digestión Kjeldahl	Digestión Kjeldahl	Digestión Kjeldahl	Digestión Kjeldahl
Precisión	DER = 21.6 a 69 %	No presenta	DE = 0.12 a 1.91 mg	± 0.04
Exactitud	ER = 2.6 a 20 %	No presenta	± 0.03 a 0.003 mg/l	-----
Tipo de Análisis	Volumétrico	Volumétrico	Volumétrico	Volumétrico
Observaciones	Exponer: Discusión general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculos, Precisión y Exactitud.	Exponer: Principio, Reactivos, Procedimiento, Reac- tivos.	Exponer la técnica en forma de marcha.	Exponer: Materiales, Métodos, A- paratos, Reactivos, Pro- cedimiento, Cálculos, Precisión.
N I T R O G E N O				DE NITRATOS
Método	Orucina	No presenta para aguas de ríos y canales	Orucina	Orucina
Precisión	DER = 5.9 a 66.7 %	-----	DE = 0.092 a 0.214 mg/l	S = 0.93
Exactitud	ER = 0 a 7.6 %	-----	± 0.01 a 0.04 mg/l	-----
Tipo de Análisis	Colorimétrico	-----	Colorimétrico	Colorimétrico
Observaciones	Exponer: Discusión general, Aparatos, Materiales, Métodos, A- paratos, Reactivos, Proce- dimiento, Cálculos, Precisión.	-----	Exponer la técnica en forma de marcha.	Exponer: Materiales y Aparatos, Métodos, Reactivos, Procedimiento, Cálculos, Precisión.

RELACION COMPARATIVA DE PARAMETROS POR DIFERENTES METODOS

FOSFATOS TOTALES				
	Met. Estandar	Met. Europeo	E P A	ASTM
Método	Cloruro Estanoso	No presenta para aguas residuales	Molibdato de amonio	No presenta
Precisión	DER = 76 a 25.5 %	-----	DE = 0.033 a 0.120 mg/l	-----
Exactitud	ER = 43 a 28.7 %	-----	± 0.003 a - 0.008 mg/l	-----
Tipo de Análisis	Colorimétrico	-----	Colorimétrica	-----
Observaciones	Expone : Discusión general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculo, Precisión y Exactitud	Presenta técnicas solo para aguas naturales y de mar.	Expone la técnica en forma de marcha.	-----
NITROGENO DE NITRITOS				
Método	Acido sulfanílico	Acido sulfanílico	Acido sulfanílico	No presenta
Precisión	-----	No presenta	No presenta	-----
Exactitud	-----	± 0.03 mg/l	No presenta	-----
Tipo de Análisis	Colorimétrica	Colorimétrico	Colorimétrica	-----
Observaciones	Expone : Discusión general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculos	Expone : Principio, Reactivos, Curva de calibración, Procedimiento, Resultados y Notas	Expone la técnica en forma de marcha.	-----
Método				
Precisión				
Exactitud				
Tipo de Análisis				
Observaciones				

NITROGENO ORGANICO			
Met. Estandar	Met. Europeo	E P A	ASTM
Kjeldhal	No presenta	-----	Kjeldhal
DER = 44 a 104.4%	-----	-----	± 0.04
ER = 4 - 70 %	-----	-----	-----
Volumétrico	-----	-----	Volumétrico
Expone : Discusión general, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculos.	La calculan por diferencia del Nitral y del N orgánico.	-----	Expone : Aplicación, Resumen, Métodos, Interferencias, Aparatos, Reactivos, Procedimiento, Cálculos, Precisión.
ORTOFOSFATOS			
-----	No presenta para aguas residuales		No presenta
-----	-----		-----
-----	-----		-----
-----	-----		-----
-----	Sólo presenta técnicas para aguas naturales y residuales.		-----
-----	-----		-----
-----	-----		-----
-----	-----		-----
-----	-----		-----

4.7 Significado sanitario de los parámetros

Los parámetros analíticos a realizarse en un determinado tipo de agua, - depende de factores, como son:

- a) Uso al cual va a ser destinada el agua, por ejemplo para consumo humano, uso industrial, recreativo, irrigación, ganadería etc.
- b) Interpretación sanitaria donde se indican los factores o problemas causados por cada uno de los contaminantes.
- c) Uso de normas o criterios de calidad oficiales, las cuales sirvan de referencia para la evaluación de resultados.

A continuación se da una breve descripción del significado sanitario de algunos parámetros.

TAFLA No. 7

SIGNIFICADO SANITARIO DE PARAMETROS DE CALIDAD DE AGUA

<u>PARAMETRO</u>	<u>DESCRIPCION</u>	<u>INTERPPETACION SANITARIA</u>
Acidez	Es la capacidad cuantitativa del agua que neutraliza una base para un pH dado. Se debe a ácidos minerales fuertes y débiles.	Aumenta corrosividad. Influye en procesos químicos y biológicos. Su medición refleja cambios de calidad de agua.
Alcalinidad	Capacidad cuantitativa del agua para neutralizar un ácido fuerte a un pH dado. Se debe a carbonatos, hidróxidos y bicarbonatos.	Factor de corrosividad. Afecta procesos químicos y biológicos; origen en industrias químicas, metalúrgicas, textiles, etc.
Cloruros	Constituyente del agua en mayor proporción. Su contenido se incrementa con el contenido mineral	Alto contenido de cloruros, daña tuberías y estructuras metálicas, indeseable en agricultura, Indica contaminación en pozos y manantiales.

PARAMETRO	DESCRIPCION	INTERPRETACION SANITARIA
Color	Puede resultar de la apariencia de iones metálicos (Fe y Mn). humus, plancton, ligninas, taninos, desechos industriales.	Medida de materia suspendida y en solución, estéticamente indeseable. No aceptable en varios usos.
Conductividad	Expresión numérica de la habilidad de una muestra para conducir electricidad	Medida práctica de la cantidad de sólidos disueltos en el agua (iones disueltos).
Demanda Bioquímica de Oxígeno	Medida del oxígeno requerido para estabilizar la materia orgánica biodegradable en un intervalo de tiempo y temperatura específico.	Indica grado de contaminación, habilidad de la corriente para oxidar la materia orgánica. Grado relativo de estabilidad biológica.
Demanda Química de Oxígeno	Medida del oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica por la acción de un oxidante fuerte en medio ácido.	Indica grado de contaminación. Util en desechos domésticos, industriales, plantas de tratamiento.
Fosfatos	Se presentan como ortofosfatos, fosfatos condensados y orgánicos.	Nutriente biológico. Origina eutroficación o limita productividad del agua.
Grasas y Aceites.	Variedad de sustancias orgánicas extraídas con un solvente.	Interfieren con la transferencia de oxígeno atmosférico indispensable para la autpurificación. Interfiere la fotosíntesis de las algas
N-Amoniaco N-Orgánico	Desaminación de compuestos de N-Orgánico, hidrólisis de urea o reducción de nitratos.	Nutriente biológico. Contaminación reciente, se relaciona a desechos municipales, industriales y agrícolas.
N- Nitratos	Se debe a descargas o por oxidación de nitritos o de amoníaco.	En cantidades excesivas produce enfermedades (metahemoglobinemia).
N- Nitritos	Oxidación de N-amoniaco o reducción de nitratos.	Contaminación muy reciente.
Sólidos	Materia sólida suspendida o disuelta en el agua.	Afecta sabor, olor y color. efectos laxantes. Indeseables en muchos usos. Aspecto antiestético.

PARAMETRO	DESCRIPCION	INTERPRETACION SANITARIA
SAAM (Detergentes)	Substancias que reducen la tensión superficial del agua.	Espumas. Antiestético. En plantas de tratamiento interfieren con el proceso. Tóxico a flora y fauna.
Sulfatos	Distribución amplia en la naturaleza.	Sulfato de sodio y magnesio efecto laxante. Al reducirse a sulfuros originan problemas de olor y corrosión.
Temperatura	Temperaturas elevadas se originan en descargas industriales o desechos.	Efecto ecológico importante. Gradiente de densidad, afecta solubilidad de oxígeno, - factor de crecimiento biológico/ Aumenta corrosión.
Turbidez	Materia suspendida orgánica e inorgánica finamente dividida, plancton y otros microorganismos.	Apariencia desagradable al agua. Interfiere procesos industriales y de tratamiento.
Bacterias Coliformes	Indicador bacteriológico	Indicador de contaminación fecal, presencia de bacterias patógenas. Calidad de agua potable.
Bacterias estreptococicas	Indicador bacteriológico.	Indica presencia de bacterias patógenas. Contaminación fecal reciente. Calidad de agua potable.

CAPITULO 5

CONTROL DE MATERIALES, REACTIVOS Y SERVICIOS

El control de calidad de análisis de laboratorio involucra el control de muchas variables. La calidad de los servicios, materiales y reactivos de laboratorios deben estar incluidos en esas variables.

Un abundante suministro de agua destilada, libre de interferencias y -- otros contaminantes indeseables, es una necesidad absoluta. Una adecuada fuente de aire, seco y limpio, es necesario. Energía eléctrica para la rutina analítica y energía con voltaje regulado debe ser previsto para la delicada instrumentación electrónica. Reactivos con la calidad y pureza requeridas por el método analítico son necesarios. El uso intensivo de cristalería es indispensable para medir los constituyentes del agua, dada la sensibilidad de los métodos; igualmente la limpieza y uso de la cristalería de laboratorio requiere de consideraciones especiales.

5.1 Agua destilada

En el laboratorio se usa agua destilada o desmineralizada para dilución, -- preparación de reactivos en solución y enjuague final de la cristalería. El -- agua destilada ordinaria generalmente no es pura, ya que puede estar contaminada por gases disueltos y por materiales que constituyen el destilador y el recipiente de almacenamiento, además de materiales volátiles y no volátiles arrastrados con el vapor. Aunque algunos de estos contaminantes suelen ser muy pequeños, es muy importante que el destilador, el recipiente de almacenamiento y las tuberías asociadas sean seleccionadas, instaladas y mantenidas en forma tal que aseguren mínima contaminación.

La pureza del agua ha sido definida de muchas formas diferentes, pero una definición generalmente aceptable dice que el agua muy pura es aquella que ha sido destilada y/o desionizada para que tenga una resistencia específica de -- 500,000 ohms (conductividad de 2.0 micromhos) o mayor.

La TABLA No. 8, expresa grados de pureza de agua.

TABLA No. 8
PUREZA DE AGUA

GRADO DE DUREZA	CONDUCTIVIDAD MAXIMA (micromhos / cm)	CONCENTRACION ELECTROLITOS (mg/l)
Pura	10	2 - 5
Muy Pura	1	0.2 - 0.5
Ultra pura	0.1	0.001 - 0.02
Teóricamente pura	0.055	0.00

Los destiladores metálicos son construidos generalmente de cobre, latón y bronce, y dan buenos resultados en esta operación. Todas las superficies que estén en contacto con el destilado deben de estar bien protegidas con latón puro para prevenir la contaminación metálica. El tanque de almacenamiento debe estar cubierto y sólo contará con un respiradero en la parte superior (usualmente se utilizan garrafrones de vidrio de 20 l). Algunos de los destiladores metálicos comerciales bien operados arrojan agua destilada, con una conductividad de 2 - 5 micromhos-cm.

Para propósitos especiales una unidad destiladora de vidrio puro puede ser preferible al destilador de metal; esas unidades generalmente son de menor capacidad. En la TABLA No. 9 se comparan resultados de trazas de contaminantes metálicos para ambos tipos de destiladores.

TABLA No. 9
COMPARACION DE DESTILADOS DE EQUIPOS DE VIDRIO Y METAL

FUENTE DESTILADOR	ELEMENTO Y CONCENTRACION (microgramos/l)							
	Zn	B	Fe	Mn	Al	Cu	Ni	Pb
Vidrio	< 1	12	1	< 1	4	5	< 1	< 2
Metálico	9	13	2	< 1	< 5	11	< 2	26

Todos los destiladores requieren limpieza periódica para eliminar los sólidos que se depositan del agua de alimentación. El agua dura y un contenido alto de sólidos disueltos promueven la formación de escamas en el destilador, y la frecuencia de limpieza dependerá de la calidad del agua de alimentación.

El hervidor de un destilador de vidrio debe ser drenado diariamente y renovado su nivel con agua limpia. Los destiladores de metal generalmente tienen mecanismo de drenado continuo, que retarda la formación de escamas. Sin embargo, estas unidades deben de ser desmanteladas y limpiadas a intervalos regulares. La limpieza siempre debe de estar de acuerdo con las instrucciones del fabricante. La conductividad específica es la medición más rápida, simple y efectiva para controlar la calidad inorgánica del agua destilada, a la vez que es el mejor indicativo en qué momento es necesario proceder con la limpieza del destilador.

Donde la calidad del agua de alimentación no es adecuada, se recomienda un tratamiento previo, lo cual mejorará el rendimiento del destilador y la calidad del agua destilada. Por ejemplo, el ablandamiento preliminar del agua dura elimina calcio y magnesio, esto reduce la formación de escamas en el hervidor, reduciendo así el servicio de mantenimiento. Estos ablandadores emplean

el principio de intercambio iónico, usando un ciclo de cloruro de sodio y son relativamente económicos en su operación. Un sistema de filtración de carbón activado, en el agua de alimentación, removerá materiales orgánicos que pueden ser arrastrados posteriormente en el destilado. Estos y otros sistemas están-comercialmente disponibles.

Diversos laboratorios controlan en diversas formas el agua destilada, se analiza: pH, conductividad, trazas de metales, carbón orgánico total, cloruros, etc. La más importante es conductividad, la cual debe hacerse con menor perig-dicidad posible (mínimo semanalmente) y llevar registro de la operación del --destilador.

Para la mayoría de los usos del laboratorio, se utilizan garrafrones con válvula inferior, de polietileno, de 20 litros de capacidad; el agua destilada manejada en esta forma es adecuada para la gran mayoría de análisis de ca--tiones y aniones.

Ciertos análisis requieren tratamiento especial o acondicionamiento del agua destilada, como son: agua destilada libre de amoniaco (tratada con inter-cambiadores de cationes fuertes), agua destilada libre de bióxido de carbono - (hervida o bien aereada con nitrógeno), y agua destilada libre de iones (inter-cambiadores iónicos). Afortunadamente este tipo de agua, no se requiere con - frecuencia en el laboratorio típico.

5.2 Aire comprimido.

Es necesario producir aire limpio, libre de aceite, agua y polvo. Los compre-sores rotativos con presiones menores de 50 lb/pulg², producen aire libre de aceite. Es conveniente filtros de absorción para retener la humedad y otros - contaminantes. Generalmente se utilizan tuberías de acero para el transporte de aire.

5.3 Electricidad

Un sistema eléctrico adecuado es indispensable para el buen funcionamiento del laboratorio. Esto comprende fuentes de 110 y 220 volts en capacidad suficiente para el tipo de trabajo que debe realizarse. Deben ser considerados los requerimientos para iluminación satisfactoria, funcionamiento apropiado de los instrumentos sensibles y operación de alto voltaje.

La iluminación es muy estricta en comparación a otras áreas, ya que el analista debe observar lecturas exactas de graduaciones en equipos de vidrio, balanzas y otros equipos de medición, debe observar vires de color, o cambios sutiles en tonalidades. Los niveles de iluminación, brillantez y localización de las fuentes de luz deben facilitar estas mediciones, a la vez que proveer comodidad a los analistas.

Los espectrofotómetros, fotómetros de flama, equipo de absorción atómica, cromatógrafos de gases, analizadores de COT, etc. tienen circuitos electrónicos complicados que requieren de voltaje relativamente constante para mantener una operación de los aparatos estables y libre de variaciones. Si el voltaje varía hay un cambio que afecta la resistencia, temperatura, corriente, eficiencia, cantidad de luz y vida útil del equipo. La regulación del voltaje es necesaria para eliminar esos problemas.

Muchos equipos tienen regulador de voltaje incorporados que ejecutan esta función satisfactoriamente. En ausencia de éstos, se deben instalar reguladores de voltaje constante, entre la salida eléctrica y el equipo. Comercialmente existen marcas, usualmente dan una salida constante de 110 (ó 118) para entradas de 95 a 130 volts.

Unidades de calentamiento, muflas, equipos mayores operan usualmente a 220 volts; baños de maría y potenciómetros, conductímetros y equipo de baja temperatura operan a 110 volts.

Algunos equipos requieren conexión a tierra, las clavijas de tres puntos

son adecuadas para este propósito.

La distribución de los equipos es importante para evitar sobrecargas en determinados circuitos.

A medida que transcurre el tiempo, hay tendencia de los laboratorios a ampliar sus operaciones, lo que significa más equipo y mayores cargas eléctricas; por lo que en la inversión inicial de subestaciones eléctricas (transformadores) y circuitos eléctricos es conveniente contemplar un margen de seguridad adecuado para absorber este aumento en el consumo de energía.

5.4 Material de vidrio

Los sistemas analíticos son sensibles a la elección, uso y limpieza del material de vidrio del laboratorio. En esta sección se revisan algunos aspectos de los tipos de materiales de vidrio disponibles, del uso del equipo de volumetría y de los requerimientos de limpieza.

5.4.1 Tipos de cristalería

Los recipientes de laboratorio sirven para tres funciones: almacenamiento de reactivos, medición de volúmenes de reactivos y confinamiento de reacciones.

Para propósitos especiales se utilizan recipientes de: porcelana, plástico, platino, hierro, acero inoxidable, aluminio; sin embargo, el vidrio es con mucho el más utilizado.

Hay muchos grados y tipos de cristalería a escoger, desde el grado para estudiante hasta otros que poseen propiedades específicas tales como resistencia al choque térmico, álcali y bajo contenido de boro.

Los mejores materiales de vidrio para laboratorio son los de borosilicato de alta resistencia, tal como son el "Pyrex" (Corning Glass Works) y "Kimax" (Kimble Glass Co.), satisfactorios para todos análisis. Existen otras marcas

para aplicaciones especiales (Vycor, Corning, Ray-Sorb, Corex).

El avance de los plásticos en general ha marcado, su utilización también en el laboratorio. Teflón, polietileno, polipropileno y poliestireno son materiales que ahora tienen mayor uso en muestreo y análisis de aguas.

5.4.2 Cristalería volumétrica

La cristalería calibrada para mediciones de volumen es conocida como cristalería volumétrica y comprende: matraces volumétricos, buretas y pipetas exactamente calibradas.

Los tipos menos exactos de este tipo de cristalería son: probetas, pipetas serológicas y vasos de precipitado, los que tienen gran uso en el laboratorio cuando no son necesarios volúmenes exactos.

La precisión del trabajo volumétrico depende en parte de la exactitud con la cual se pueden medir volúmenes de soluciones y hay ciertas fuentes de error que deben ser consideradas: El aparato volumétrico debe ser leído correctamente; esto es, el fondo del menisco debe ser tangente a la marca de calibración. Hay otras fuentes de error, como cambios de temperatura que resulta en una variación de la capacidad verdadera del aparato de vidrio. La capacidad de un en vase de vidrio de 1000 ml, se incrementa en 0.025 ml por grado de aumento en la temperatura, pero si está fabricado de borosilicato, el aumento es mucho menor.

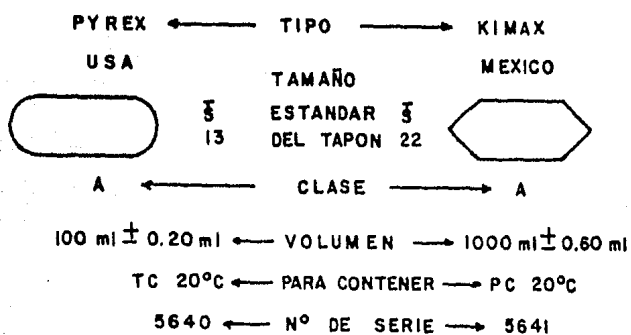
La mayoría de las soluciones 0.1 N (ó 1000 ml de agua) incrementa por cada grado centígrado un volumen de 0.10 ml, a temperaturas ambiente. De modo -- que las soluciones deben medirse a la temperatura a la cual fue calibrado el -- aparato. Esta temperatura (generalmente 20°C) está indicada en todos los aparatos de volumetría.

Los aparatos volumétricos están calibrados "para contener" o "para verter" un volumen definido de líquido; esto viene indicado en el material con las letras "PC" (o "TC" - To contain) y "PV" (o "TD" - To deliver).

Otras indicaciones son: la marca, número de tapón (ST) y la clase ("A" - indica que el material no necesita ser recalibrado).

La FIGURA No. 5 muestra un ejemplo del material de vidrio volumétrico.

FIG. 5



EJEMPLO DE MARCADO DE CRISTALERIA

Los matraces volumétricos varían en tamaño de 1 a 2000 ml de capacidad.

Las pipetas volumétricas usualmente son de 1 a 100 ml. Para su vaciado de ben mantenerse en posición vertical y la salida de flujo debe ser sin obstru-- ciones, la punta de la pipeta debe mantenerse en contacto con la pared del reci-- piente receptor por uno o dos segundos después de que ha cesado el flujo libre. "El líquido que queda en la punta no debe ser desalojado", esto es muy importan-- te.

Las pipetas serológicas también deben mantenerse en posición vertical pa-- ra desalojar el líquido; sin embargo, la punta de la pipeta debe tocar la super-- ficie húmeda del recipiente receptor hasta después que el flujo ha cesado. Para

aquellas pipetas en las que la pequeña cantidad del líquido que está en la punta debe ser expulsada y añadida, se indica esto por una banda de apariencia de nieve que se encuentra cerca de la parte superior de la pipeta, pero suficientemente abajo para que no toque los labios del analista cuando el líquido está siendo absorbido o expulsado.

Las buretas más comunes son las de 25 y 50 ml de capacidad, graduadas en decimos de mililitro. Para métodos analíticos de microquímica, se usan microburetas de 5 o 10 ml. También son populares las buretas automáticas. Las buretas son usadas para verter volúmenes definidos.

Algunas de las reglas generales de uso de las buretas son: a) No intente secar una bureta que ha sido lavada para usarse, enjuague con pequeñas porciones de la solución a medir; b) No deje soluciones en la bureta, las soluciones alcalinas atacan el vidrio y la llave tenderá a atascarse c) Una bureta (de 50 ml) no debería vaciarse más rápidamente que 0.7 ml por segundo, porque de otra manera, demasiado líquido se adheriría a las paredes conforme la solución es derramada, ocasionando que el menisco ascienda gradualmente, dando una lectura falsa. Impropia utilización o lectura impropia de las buretas pueden resultar en serios errores de cálculo.

El material calibrado para contener no debe ser usado como sustituto del material calibrado para verter, cuando se requiere exactitud, ya que siempre quedará algo de líquido remanente en el recipiente por adherencia capilar y la cantidad vertida será menor.

5.4.3. Limpieza de vidrio y porcelana

El método de limpieza debe estar adaptado a las sustancias que deben removerse y a la determinación que se va a ejecutar. Las sustancias solubles en agua son simplemente desalojadas con agua caliente o fría y el envase es sucesivamente enjuagado por pequeñas cantidades sucesivas de agua destilada. Otras -

substancias más difíciles de eliminar requieren el uso de un detergente, solvente orgánico, solución limpiadora de dicromato de potasio, ácido nítrico₃ o agua regia. En todos los casos es buena práctica enjuagar los envases con agua de la llave después de usarse, ya que las substancias que se dejan secar en la cristalería son más difícil de eliminar.

La solución limpiadora de dicromato es un agente lavador poderoso, pero debe ser manejado con mucho cuidado. Esta mezcla crómica (35 ml de solución saturada de dicromato de potasio diluido a 1 litro con ácido sulfúrico concentrado) es útil en el lavado de buretas, pipetas y materiales volumétricos, también es utilizada para limpieza del material empleado en la determinación de fosfatos y detergentes. Siguiendo al lavado con ácido crómico, los envases se limpian con agua de la llave y porciones sucesivas de agua destilada.

Capas o puntos de grasas persistentes pueden eliminarse con acetona, o bien soluciones tibias de hidróxido de sodio (1 g por 50 ml de agua), seguido de enjuagues con agua, ácido clorhídrico diluido y agua nuevamente.

Las celdas de absorción para espectrofotómetros deben mantenerse muy limpias, libres de rayaduras, huellas digitales y residuo de vapores. Las celdas pueden limpiarse con detergentes para eliminar residuos orgánicos, también son permisibles los solventes orgánicos o ácido nítrico. No se recomienda dejarlas remojando en soluciones cáusticas, ni emplear solución de dicromato, por los daños que pueden recibir (opacado o absorción). El enjuague con alcohol o acetona antes de guardarse es una práctica recomendable.

La cristalería para determinación de fosfatos, no debe ser lavada con detergentes que contengan fosfatos.

Algunas técnicas como la cromatografía para pesticidas, requieren que el lavado elimine los contaminantes orgánicos hasta donde sea posible (mezcla crómica).

La vidriería debe ser guardada después de su limpieza y secado, para evi-

tar la acumulación de polvo. Se acostumbra almacenaje invertido o bien cubierto con una hoja.

5.5 Reactivos

La calidad analítica depende también del grado, preparación y almacenamiento de los reactivos empleados.

5.5.1 Pureza

Los reactivos químicos, solventes y gases están disponibles en una amplia variedad de grados de pureza, variando desde el grado "técnico" hasta grados de "ultrapuro". La pureza de los materiales requeridos en química analítica varía con el tipo de parámetro a ser medido, sensibilidad y especificidad del sistema de detección. Para la mayoría de los análisis inorgánicos de aguas, el grado analítico es satisfactorio. En aquellos métodos donde la pureza del reactivo no se especifica, debe entenderse que se usará el grado reactivo analítico.

La variedad de marcas y las denominaciones de las diferentes calidades, - tienden a producir confusión. Por ejemplo "Grado Reactivo Analítico", "Grado Reactivo" y "ACS Grado Reactivo Analítico A", son sinónimos.

Algunas de las denominaciones usuales son:

Reactivo analítico (R.A.): Productos químicos de alta pureza para el laboratorio.

Reactivo estandar primario: Productos químicos grado reactivo, usados como referencia estándar.

Farmacopea de los EUA (U.S.P.): Define productos conforme a los requerimientos de la Farmacopea de los Estados Unidos.

Formulario Nacional de EUA. (N.F.): Define productos de acuerdo al Formulario Nacional de Estados Unidos.

Químicamente Puro (C.P. o Q.P.): Reactivo de alta pureza para muchas aplicaciones, pero de menor grado que el R.A.

Purificado (Pfd): Define productos de buena calidad cuando no hay norma oficial.

Grado práctico: Productos de buena calidad para síntesis y aplicaciones diversas. Pueden contener isómeros u homólogos.

Grado técnico: Productos químicos de seleccionada calidad comercial. Se utiliza en algunas aplicaciones y donde sea más económico utilizarlos.

Cromatografía de gases (C.G.): Productos químicos para cromatografía.

Sociedad Química Americana (A.C.S.): Calidad reactivo analítico que cumple con las especificaciones de esa institución.

Ultrapuros: Representan los productos químicos de máxima pureza. Toman nombres comerciales dependiendo del fabricante. ULTREX, PHOTREX (BAKER), SUPRAPUR (MERCK).

5.5.2 Preparación

Los reactivos deben siempre prepararse y estandarizarse con el mayor cuidado y la mejor técnica posible, contra verdaderos estándares primarios, y reestandarizarse o prepararse tan frecuentemente como lo requiera su estabilidad.

Debe cuidarse que no existan signos de deterioro, como son cambios de color o formación de precipitados.

Todos los reactivos químicos anhidros utilizados en la preparación de so-

luciones estándar, deben secarse a una temperatura de $105 - 110^{\circ}\text{C}$, por lo menos de una a dos horas, y preferentemente toda la noche.

Las soluciones deben ser medidas a la temperatura de calibración del material empleado (generalmente 20°C).

En la mayoría de los análisis de aguas, el método implica, llevar un "blanco" o "testigo", al cual se le somete a todos los pasos del procedimiento analítico; el resultado de este blanco, es generalmente tomado en cuenta al efectuar los cálculos correspondientes. Esta técnica permite eliminar los errores introducidos por el agua destilada empleada y los reactivos utilizados.

5.5.3 Almacenamiento

Una vez preparados los reactivos el analista debe preservarlos de contaminación y deterioro antes de su uso, ya que algunas soluciones estándar se alteran lentamente debido a cambios químicos y biológicos.

En general, los frascos de borosilicato con tapones de vidrio esmerilado se recomiendan para la mayoría de los solventes y soluciones estándar. Los frascos de polietileno, se recomiendan para las soluciones alcalinas. Los envases deben estar limpios y secos previamente.

Un factor importante, es el etiquetado de los frascos, identificando la solución, la fecha de preparación y el analista que la realizó.

Los reactivos adquiridos deben almacenarse de acuerdo a instrucciones del fabricante. La mayoría son susceptibles a la luz, por lo que se recomienda usar botellas oscuras, lugar fresco y sombreado.

Algunos reactivos requieren refrigeración.

En la TABLA No. 10, se señala el agente preservante y la frecuencia de estandarización para los reactivos más usuales.

TABLA No. 10. PRESERVANTE Y ESTANDARIZACION DE REACTIVOS		
PARAMETRO	REACTIVO	OBSERVACIONES
ACIDEZ	Biftalato de Potasio 0.05N	. Reactivo estándar primario . Secar a 120°C por 2 horas
	Hidróxido de sodio 0.02N	. Reactivo estándar secundario . Almacenar en recipiente de polietileno protegido del CO ₂ atmosférico. . Diluir la solución con agua libre de CO ₂ . Valorar mensualmente
ALCALINIDAD	Carbonato de sodio 0.05N	. Reactivo estándar primario . Secar a 250°C por 24 h.
	Acido Sulfúrico 0.02 N.	. Reactivo estándar secundario . Descartar la solución cuando se observe la formación de hongos . Valorar mensualmente
CLORUROS	Cloruro de Sodio	. Reactivo estándar primario . Secar a 140°C . Diluir la solución con agua libre de cloruros.
	Nitrato de Plata	. Reactivo estándar primario . Almacenar en frasco oscuro . Valorar mensualmente
DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO	Almidón	. Preservarlo con 1.25 g/l de ácido salicílico o gotas de tolueno . Conservarlo en refrigeración
	Tiosulfato de Sodio 0.025 N	. Reactivo estándar secundario . Preservar con 5 ml de Cloroformo ó 0.4 g/l de NaOH
DUREZA	Solución Amortiguadora	. Mantener recipiente bien tapado - para prevenir pérdida de NH ₃ o absorción de CO ₂ . Descartar la solución cuando al agregar 1 ó 2 ml de ésta de pH de 10 ± 0.1 en el punto final de la titulación

TABLA No. 10 PRESERVANTE Y ESTANDARIZACION DE REACTIVOS		
PARAMETRO	REACTIVO	OBSERVACIONES
DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO	DICROMATO DE POTASIO	<ul style="list-style-type: none"> . Reactivo estándar primario . Secar a 103°C por 2 horas antes de su preparación . Añadir ácido sulfamínico para eliminar interferencias debidas a nitritos.
	SULFATO FERROSO AMONIACAL 0.01N	<ul style="list-style-type: none"> . Reactivo estándar secundario . Valor diariamente
N-NITRATOS	NITRATO DE POTASIO 1 mg/l	<ul style="list-style-type: none"> . Preparar solución inmediatamente antes de usar
	BRUCINA-ACIDO SULFANILICO	<ul style="list-style-type: none"> . Solución estable por varios meses . Color rosa desarrollado lentamente no afecta su uso.
N-AMONIACAL	INDICADOR MIXTO	<ul style="list-style-type: none"> . Preparar mensualmente
	ACIDO BORICO	<ul style="list-style-type: none"> . Preparar con agua libre de amoníaco. . Preparar mensualmente
N-ORGANICO	ACIDO SULFURICO 0.02N	<ul style="list-style-type: none"> . Reactivo estándar secundario . Valorar mensualmente
	REACTIVO DE DIGESTION	<ul style="list-style-type: none"> . Mantener el reactivo a temperatura mayor de 14°C para evitar cristalización.
SUBSTANCIAS ACTIVAS AL AZUL DE METILENO	SULFONATO DE ALQUILO LINEAL 1 mg/l	<ul style="list-style-type: none"> . Refrigerar para minimizar su biodegradación . Si es necesario preparar semanalmente.

CAPITULO 6

CONTROL DE CALIDAD INSTRUMENTAL

El moderno laboratorio analítico depende grandemente de instrumentos. La instrumentación analítica está en una etapa permanente de desarrollo, continuamente se tienen equipos más pequeños, más durables y con mayor sensibilidad.

La lista señalada en la TABLA No. 11, comprende los instrumentos usuales en análisis de aguas. El mismo representa el equipo básico y debe ser objeto de cuidadosa consideración antes de adquirirlo. Más tarde, la operación y mantenimiento de esos aparatos, debe ser una consideración primaria en la generación de datos satisfactorios.

En esta capítulo se cubren aspectos importantes del control de calidad -- instrumental.

TABLA No. 11

INSTRUMENTOS COMUNMENTE USADOS EN ANALISIS DE AGUAS

Balanza analítica

Potenciómetro (medidor de pH)

Conductímetro

Turbidímetro

Espectrofotómetros

Espectrofotómetro de absorción atómica

Analizador de carbón orgánico total

Cromatógrafo de gases

Aparatos de temperatura (hornos, muflas, estufas, -
etc).

6.1 Balanza analítica

Es el equipo más importante en cualquier laboratorio, por lo cual debe ser el más cuidado y protegido, de ella depende la exactitud de todas las soluciones patrón utilizadas en los análisis de los diferentes parámetros.

La mayoría de las balanzas usadas actualmente en los laboratorios son de un solo platillo, con capacidad de 80 a 200 g. y sensibilidades de 0.01 a 1 mg, presentando las ventajas de mayor exactitud y rapidez de pesado. A pesar de todas las mejoras en su diseño sigue siendo un instrumento frágil expuesto a vibraciones, cambios de humedad y temperatura.

Algunas de las precauciones útiles para mantener las balanzas analíticas en buen estado son:

- a) Debe estar colocada en una mesa sólida a prueba de vibraciones, con superficie plana.
- b) El nivel debe ser verificado frecuentemente y ajustado cuando sea necesario.
- c) Debe de estar retirada del tráfico del laboratorio, protegida de cambios de humedad y temperatura.
- d) Cuando la balanza no esté en uso, no debe permanecer cargada o disparada y la puerta debe permanecer cerrada.
- e) El interior de la balanza debe conservarse escrupulosamente limpio y debe evitarse el derrame de sustancias corrosivas.
- f) La balanza debe ser calibrada y ajustada periódicamente, por un técnico especializado o siguiendo las instrucciones del fabricante tanto como sea posible.
- g) Es recomendable contar con un marco de pesas para verificar la exactitud de la balanza
- i) La balanza debe ser operada de acuerdo a las instrucciones del fa--

bricante.

6.2 Potenciómetro

El potenciómetro básico, para lecturas de pH, consiste de una fuente de voltaje, un sistema de electrodos, un amplificador y un medidor de lectura. Algunos modelos incorporan escalas expandidas, lectura digital, ajuste de temperatura y ajuste de pendiente.

En análisis de aguas (pH, acidez, alcalinidad), el electrodo de vidrio es usado como indicador y el electrodo de calomel como referencia. Algunos laboratorios disponen de potenciómetros con electrodos selectivos de iones.

Los electrodos deben ser perfectamente enjuagados con agua destilada después de cada lectura y sumergidos en la muestra problema (hasta estabilizarse antes de tomar la lectura final. Durante los períodos de inactividad los electrodos deben estar sumergidos en agua destilada.

El primer paso en la calibración del instrumento, es el ajuste a la temperatura que tiene la solución amortiguadora de pH, luego sumergir los electrodos (o electrodo si es del tipo combinado), ajustando los controles apropiados para el circuito en balance. En la técnica de calibración con un buffer, el pH de éste debe de estar cerca de dos unidades del pH de la muestra. En la técnica de dos puntos, se usarán soluciones amortiguadoras que abarquen el pH de las muestras.

La presencia de un electrodo defectuoso se observa por la incapacidad de obtener un valor razonablemente correcto para el pH de la segunda solución amortiguadora de referencia después de que el aparato ha sido calibrado con la primera. Un electrodo de vidrio agrietado tenderá a dar lecturas esencialmente iguales para ambas soluciones.

Un nivel inadecuado de KCl en el electrodo de calomel, dará respuestas --

falsas; igualmente sucederá con sustancias aceitosas o precipitados sobre los electrodos.

Debido al potencial asimétrico del electrodo de vidrio, muchos medidores de pH poseen un "ajuste de pendiente", que permite corregir los pequeños errores del electrodo que ocurren cuando se ajusta la calibración a dos diferentes niveles de pH. Los detalles de este ajuste deben revisarse en el manual de cada instrumento.

Los aparatos con "escala expandida" permiten lecturas más exactas del valor de pH y su utilidad radica en titulaciones potenciométricas. Sin embargo en análisis rutinarios de aguas, su valor es muy dudoso, porque muy raramente se requieren precisiones mayores de ± 0.1 pH.

Las soluciones amortiguadoras pueden adquirirse en el mercado de reactivos o bien prepararse en el laboratorio, en la TABLA No. 12, se señalan algunos estándares.

TABLA No. 12
VALORES DE ESTANDARES DE pH

SOLUCION	TEMPERATURA °C	pH
Tetraoxalato de potasio 0.05 M	20	1.68
	30	1.69
Tartrato ácido de potasio (Saturado a 25°C)	25	3.56
	30	3.55
Ftalato ácido de Potasio 0.05 M	20	4.00
	30	4.01
Fosfato monosódico de potasio 0.025 M + fosfato monosódico de sodio 0.025 M	20	6.88
	30	6.85
Tetraborato de sodio 0.01 M	20	9.22
	30	9.14

El pH varía con la temperatura, una regla general es de cerca de 0.05 unidades de pH por cada 5 grados de aumento en la temperatura.

En los extremos de la medición, con los electrodos de vidrio se producen los llamados "error alcalino" y "error ácido", en el primer caso la lectura es menor que la real y en el segundo la lectura es más alta. Deben verificarse -- las características de los electrodos o usar electrodos de "bajo error" cuando se requiere más precisión.

6.3 Conductímetro

Las soluciones de los electrolitos conducen una corriente eléctrica por -- la migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico. Para una fuerza electromotriz aplicada constantemente, la corriente que fluye entre electrodos opuestos inmersos en el electrolito, varían inversamente con la resistencia de la solución. El recíproco de la resistencia se llama conductancia y se expresa en mhos. La unidad usual en agua es el micromhos.

El conductímetro es básicamente un puente de wheatstone, dotado de un -- "ojo mágico" (tubo de rayos catódicos) un elemento sensor y las escalas de medida. Los conductímetros leen conductividades de 0.1 μ mhos a 250000 μ mhos.

El elemento sensor o celda de conductividad consiste en dos placas de metal delgado platinizadas, rígidamente apoyadas y con espaciamiento paralelo muy preciso. Para su protección, los platos están montados en un tubo de vidrio -- con ventanas al frente y una terminal sumergible para acceso de la muestra.

Las celdas de conductividad deben examinarse periódicamente para asegurar se que:

- a) El recubrimiento de platino esté intacto
- b) Las placas no estén cubiertas con materia suspendida

- c) Las placas no estén dobladas, distorsionadas o desalineadas.
- d) Los alambres de plomo estén apropiadamente espaciados.

La temperatura tiene un efecto pronunciado en la conductancia de las soluciones. Es práctica común reportar el resultado a 25°C , por lo que el uso de un factor de corrección es necesario, el mismo se obtiene de tablas o gráficas, que usualmente son parte integral del método analítico.

Son raros los problemas instrumentales en el equipo, y cuando se presentan, generalmente son en la celda. Para mejorar la exactitud de la medición deben usarse los siguientes procedimientos:

- a) Estandarice la celda y establezca un factor de celda midiendo la conductividad con una solución estándar de cloruro de potasio. Las celdas más usadas son las de factor 1 y 0.1, pero éste varía con el tiempo, por lo cual debe calcularse nuevamente la constante.
- b) Enjuague la celda por inmersión repetida en agua destilada.
- c) Sumerja la celda en la muestra varias veces antes de obtener una lectura; evite las burbujas de aire.
- d) Con el "ojo mágico" determine la abertura máxima por aproximación, hasta tener la lectura definitiva.

Para recalcular la constante de la celda se utilizan las soluciones de cloruro de potasio señaladas en la TABLA No. 13.

TABLA No. 13
CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE SOLUCIONES DE CLORURO DE POTASIO

SOLUCION	NORMALIDAD	PREPARACION (20°C)	TEMP. °C	CONDUCTIVIDAD μmhos/cm.
A	0.1	7.4365 g de KCl/l	0	7,138
			18	11,167
			25	12,856
B	0.01	0.7440 g de KCl/l	0	773
			18	1,220
			25	1,408
C	0.001	Diluya 100 ml de B a 1 litro	25	147

6.4 Turbidímetros

Los instrumentos para la medición de turbiedad han empleado tradicionalmente principios de diseño relacionados con la transmisión o reflectancia de la luz. Por falta de un estándar primario para la turbiedad se ha originado una falta de uniformidad entre los aparatos disponibles. El turbidímetro de vela - Jackson que no depende de un estándar primario, es un aparato primitivo, sujeto a interferencias y las mediciones generalmente no son reproducibles.

En los instrumentos de medición se recomienda además de las instrucciones generales del fabricante, usar una muestra bien mezclada, evite las burbujas de aire en la cubeta de muestra. Como los rangos de medición son relativamente bajos, en turbiedades altas, diluya la muestra y multiplique el resultado por el factor de dilución usado.

6.5 Espectrofotómetro

En vista de que un gran número de las mediciones cuantitativas se hacen colorimétricamente, el espectrofotómetro es uno de los aparatos imprescindibles en cualquier laboratorio.

Un espectrofotómetro mide una cantidad de luz o energía radiante transmitida a través de una solución, como una función de la longitud de onda.

Están constituidos fundamentalmente por cinco componentes básicos: una fuente de energía radiante, un dispositivo para obtener luz monocromática, un recipiente para la muestra, un detector de la radiación y un registrador.

Los espectrofotómetros, dependiendo del tipo, operan en el rango visible, ultravioleta o infrarrojo.

Para operación segura las instrucciones del fabricante deben seguirse con apego, sin embargo es necesario revisar y tener en cuenta los siguientes aspectos:

- a) Revisión de celdas.- A medida que pasa el tiempo las celdas se rayan o manchan, con lo cual producen lecturas de transmitancia menores y lecturas diferentes entre ellas. Celdas en estas condiciones deben descartarse.
- b) Verificación de la longitud de onda.- Esto se hace utilizando un filtro calibrado de didymio o bien con una solución cuya máximo de absorción sea conocida. Para el espectrofotómetro de rango visible se usa una solución patrón de cloruro de cobalto (22-23 g diluidos a un litro de HCl al 1%). Después de calibrarse el aparato a 0 de absorción (100% de transmitancia) utilizando agua destilada como blanco, se lee el % de T (ó A) de la solución de cloruro de cobalto a longitudes de onda de 505, 501, 515, y 520 nm; graficados los —

datos obtenidos la absorción máxima debe presentarse entre 505 y -
515 nm

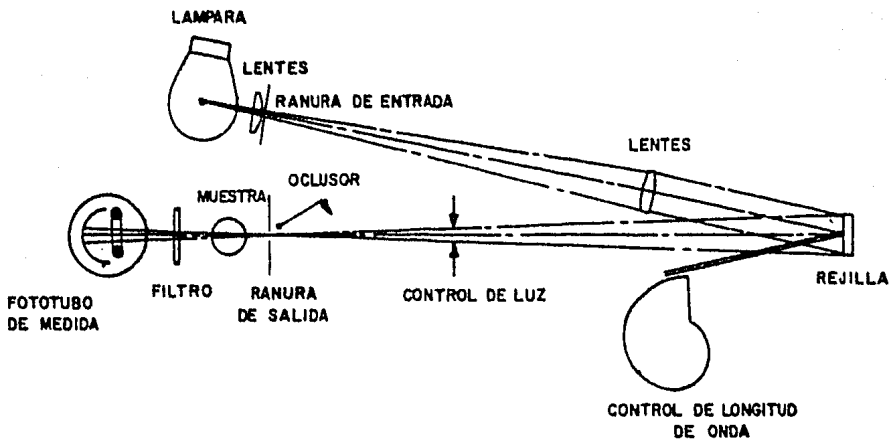
- c) **Linearidad fotométrica.**- Las lecturas que nos da el aparato deben -
ser lineales, es decir, a mayor concentración, la lectura de ab--
sorbancia debe ser mayor.

Esto se checa diluyendo la solución patrón de cloruro de cobalto en
una relación 1 : 1 con HCl al 1%. La absorbancia leída con esta so-
lución, debe ser la mitad de la absorbancia leída para la solución
patrón.

- d) **Tiempo de calentamiento.**- El instrumento debe calentarse por espa--
cio por espacio de 15 ó 20 minutos (salvo instrucción contraria del
fabricante) antes de operarlo, con el fin de que la intensidad de -
la lámpara llegue a su máximo y de esta forma permanezca estable.

- e) **Lectura.**- Las lecturas en absorbancia o en % de transmitancia depende
de de la preferencia del analista, o de la práctica establecida en
el laboratorio. La transmitancia en %, tiene una escala lineal y -
es más fácil de leer. La absorbancia, es una escala logarítmica, -
ligeramente más difícil de leer, pero más fácil de graficar.

FIG. 6



ESQUEMA BASICO DE UN ESPECTROFOTOMETRO

6.6 Espectrofotómetro de absorción atómica

Existen diferencias entre el sistema básico y accesorios para el equipo de absorción atómica que requieren consideración antes de la compra y durante el uso subsecuente. Estas selecciones tienen que ver con la fuente de luz, los quemadores nebulizadores, los sistemas ópticos, los presentadores de datos y la conversión de modo. Estas selecciones requieren que el comprador o usuario, esté familiarizado con los tipos, número de muestras que se van a analizar y los elementos específicos a determinar.

Bajo un esquema muy simplificado, podemos decir que un espectrofotómetro de absorción atómica (A.A.) está formado por: una fuente de energía radiante, que puede ser una lámpara de cátodo hueco o una lámpara de descarga sin electrodo un recipiente de muestra, que es el sistema de atomizado y quemado (flama), un monocromador, un detector y un sistema de lectura. La Fig. 7 muestra un esquema básico.

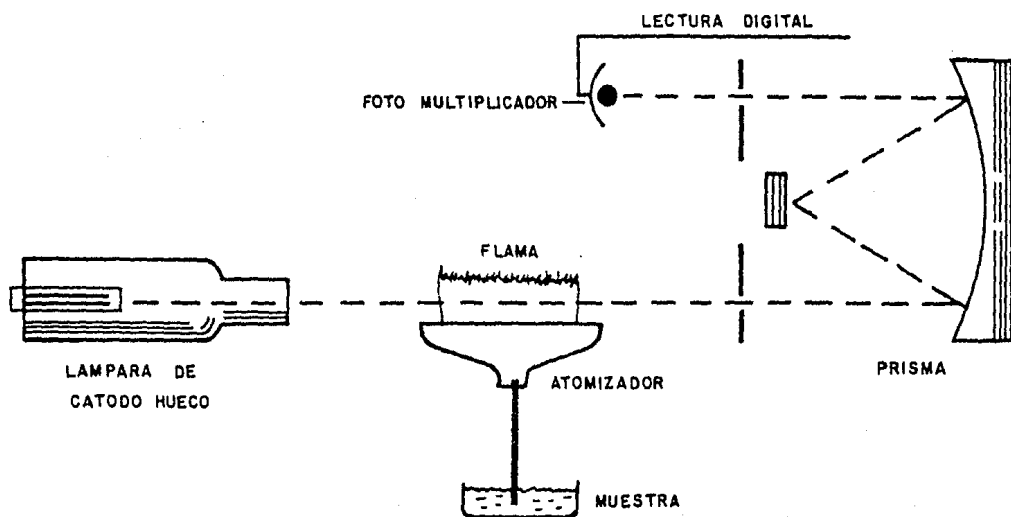
Las partes de este instrumento sujetas a mantenimiento y control, son la fuente de energía radiante y el quemador, para las cuales debemos observar lo siguiente:

- a) Lámparas.- Después que se ha seleccionado la lámpara apropiada, la corriente del cátodo debe ajustarse de acuerdo a las instrucciones del fabricante y dejar que se estabilice electrónicamente (calentamiento) antes de usarse. Esto requiere unos 15 minutos. Durante ese período el monocromador se puede poner en posición para la longitud de onda correcta y la abertura de ranura apropiadamente seleccionada.

Todas las lámparas de cátodo hueco tienen un promedio de vida relacionado con la volatilidad del metal del cátodo y por esta razón deben seguirse las recomendaciones del fabricante concernientes a la

FIG. 7

ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA



intensidad de corriente (amperaje) a la cual se opera la lámpara.

Un aumento en el ruido de fondo y/o una pérdida de sensibilidad son signos de deterioro de la lámpara.

- b) Quemadores.- El paso más difícil e ineficiente en el proceso de AA, es convertir el metal de la muestra de un ión a una molécula al estado atómico neutral. Es la función del atomizador y el quemador - de producir la condición atómica neutral deseada de los elementos. Básicamente hay dos tipos diferentes de generadores: el de consumo total o mezclador superficial, y el generador de flujo laminar o --premezclador. Dentro de esto hay muchas variantes dependiendo del fabricante, del elemento a determinar y del tipo de muestra. Generalmente todos los tipos de quemadores se pueden ajustar lateralmente, rotacionalmente o verticalmente, para la selección del - área absorbente más sensible de la flama para el elemento específico buscado. El ajuste vertical es probablemente el más importante, ya que la posición de mayor sensibilidad varía de elemento a elemento.

La altura del generador es de la mayor importancia de un elemento a otro. Ciertos aparatos tienen un ajuste de vernier para reproducir diferentes posiciones del generador. La escala se pone en posición sobre el quemador y la altura se determina del haz de luz que incide en la escala calibrada. Este punto se registra para uso futuro. La flama debe quedar totalmente limpia, después de quemar cada muestra.

- c) Preparación de las muestras.- En contraste con la gran precisión de los aparatos de AA, la preparación de las muestras de aguas (digestiones, diluciones) antes de ser alimentadas al instrumento, constituyen una fuente de error en la obtención de los resultados cuanti-

tativos finales.

6.7 Analizador de carbón orgánico total

Este equipo provee un rápido análisis de micromuestras de aguas, para determinar: a) carbón total (orgánico más carbón en carbonatos), b) carbón inorgánico (carbonatos), obteniéndose el carbón orgánico por diferencia entre dos análisis sucesivos de la misma muestra

El principio es el de medir carbón orgánico como carbón, oxidando la muestra a CO_2 , a 900°C , en una corriente de oxígeno (o aire), en un horno, para posteriormente hacer la medición con un analizador infrarrojo no dispersivo; completan el sistema accesorios para el resultado, generalmente de tipo graficador.

El horno comprende dos canales, un tubo de reacción a baja temperatura para carbón inorgánico y un tubo de combustión de alta temperatura para carbón total.

Además de las instrucciones características del fabricante sobre operación del aparato, deben tenerse en cuenta ciertas precauciones, como son:

- a) La materia en particular que se encuentra en la muestra no debe ser más grande que la abertura de la aguja hipodérmica usada para tomar e inyectar la muestra. Si es necesario la muestra debe homogeneizarse por algún medio para reducir tamaño de las partículas.
- b) El aparato debe preacondicionarse con inyecciones de agua destilada para obtener condiciones de operación estable, antes de inyectar la muestra.
- c) La temperatura del horno y el flujo de oxígeno deben mantenerse en niveles apropiados.
- d) Especial cuidado con las diluciones y curvas de calibración necesaria para muestras con altas concentraciones de carbón total.

- e) Minimizar el tiempo entre la recolección de la muestra y el análisis, para evitar efectos de oxidación y descomposición bacteriana de los compuestos orgánicos.
- f) Ácidos, interfieren al canal de carbón total. Neutralizar químicamente.
- g) Alcalis, interfieren el canal de carbón inorgánico, deben neutralizarse.
- h) Sales en exceso de 5%, interfieren ambos canales, debe diluirse la muestra.
- i) Análisis de mayor sensibilidad, requieren la remoción del carbón inorgánico en la muestra. Deben seguirse las instrucciones del fabricante (generalmente acidificación y mezclado).

FIG. 8

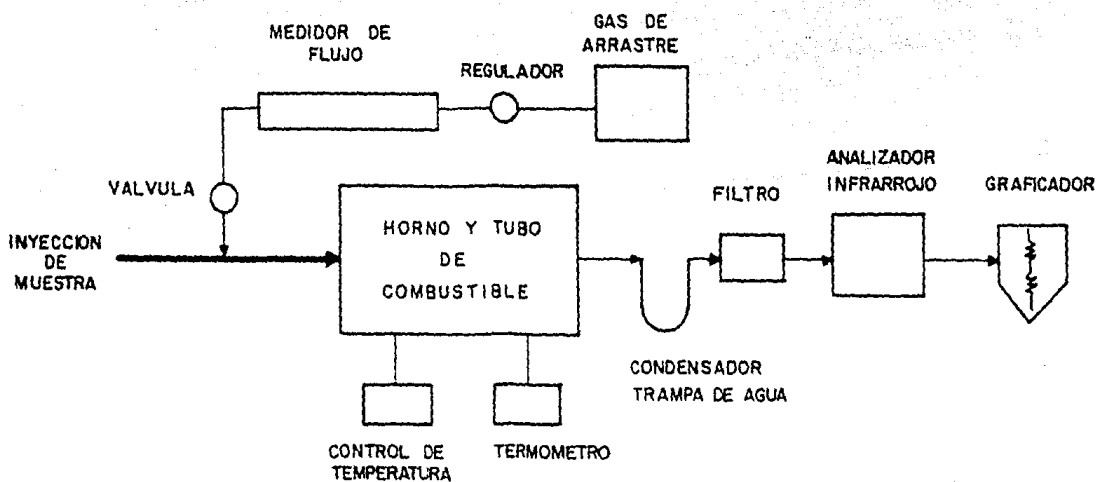


DIAGRAMA DE UN ANALIZADOR DE CARBONO TOTAL

6.8 Cromatógrafo de gases

En análisis de aguas, la determinación de trazas de orgánicos, como son por ejemplo los plaguicidas (insecticidas, herbicidas, fungicidas, etc.), requiere de técnicas de alta sensibilidad, entre las que destacan la utilización de la cromatografía de gases y la cromatografía de capa fina (delgada).

No es fácil tener instrucciones de tipo general, porque además de la complejidad de los cromatógrafos de gases, deben tomarse precauciones en las etapas previas de muestreo (para evitar contaminación), control de las interferencias y estricta atención al método empleado, y sólo entonces será posible tener resultados cualitativos y cuantitativos válidos.

La cromatografía es un método físico para la separación de componentes en una mezcla. La base del proceso descansa en una columna de separación, la cual normalmente es una tubería de diámetro pequeño, empacada con una cama estacionaria. El nombre "cromatografía de gas" denota que la fase que se mueve es un gas. "Cromatografía de gas-sólido" es el término aplicado al proceso cuando la fase estacionaria es un adsorbente sólido activo. "Cromatografía de separación gas-líquido" tiene, como fase estacionaria, un líquido distribuido sobre la superficie de un soporte sólido.

Los procesos básicos son responsables de las separaciones cromatográficas gas-sólido y gas-líquido, son respectivamente, adsorción y separación o partición.

Como las separaciones pueden llevarse a cabo por medio de análisis por elución frontal y de desplazamiento, en la práctica, la técnica de elución es la más común.

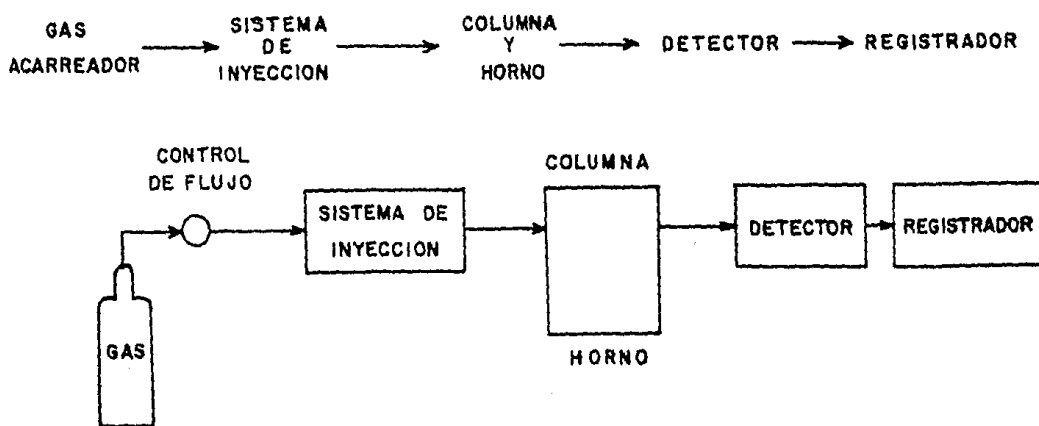
En el método de elución de cromatografía de gas, una corriente de gas transportador (nitrógeno, hidrógeno, argón, helio, etc.) como un "tapón" de vapor que es arrastrado dentro de la cabeza de la columna cromatográfica empleada. La separación de los componentes que comprende la muestra, resulta de una

diferencia en las múltiples fuerzas por las cuales los materiales de la columna tienden a retener cada uno de los componentes. Como consecuencia los componentes pasan a través de la columna a diferentes velocidades. Al emerger de la columna, la fase gaseosa entra inmediatamente a un detector, que los componentes individuales registran una serie de señales, que aparecen como una sucesión de picos arriba de la línea base en la curva registrada (cromatograma). El área bajo el pico es una indicación cuantitativa del componente; el tiempo entre la inyección y la aparición de los picos sirve para identificarlos.

La cromatografía de gases tiene la ventaja de un alto poder de resolución, puede analizar muestras complejas, se pueden obtener análisis cualitativo y cuantitativo.

El cromatógrafo de gas está constituido por seis partes: (1) sistema de gas acarreador (recipiente, regulador de presión y medidor de flujo), (2) el sistema de inyección de la muestra, (3) la columna de separación, (4) compartimiento térmico, (5) el sistema de detección y (6) un registrador. En la figura 9 se muestra este esquema básico.

FIG. 9



SISTEMA DE UN CROMATOGRFO DE GAS

Para tener resultados reproducibles, es necesario tener un control estricto de temperatura del horno de la columna. La temperatura debe ser reproducible dentro de los márgenes de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ y con gradientes mínimos en todo el horno.

La columna cromatográfica es el corazón del equipo y su selección es un factor clave para una buena separación. Existe una gran variedad en cuanto al material (acero inoxidable, vidrio, cobre, aluminio), en la forma (U o serpiente), en cuanto a dimensiones (longitud y diámetro) y en cuanto a material adsorbente (gel de sílice, tamiz molecular, aluminio, carbón activado).

La naturaleza de los constituyentes a determinar dictan el tipo de detector a emplear; por ejemplo el detector de captura de electrones es muy sensitivo a los halógenos, lo que lo hace muy útil en las mediciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados.

Independientemente del tipo de gas utilizado, debe evitarse el riesgo de contaminación del sistema o del detector, con materiales presentes en el cilindro de gas, por lo cual debe reemplazarse cuando la presión del tanque baje. También se recomienda usar algún tipo de purificador de gas (tamiz molecular, desecador y filtro) para todos los gases de combustión y para los gases de arrastre usados con detectores de captura de electrones.

En cromatografía de gases la jeringa debe ser de precisión, hermética a los gases, que pueda llenarse con exactitud.

Los empaques preparados por el analista, deben ofrecer una columna de densidad uniforme, no tan compacta que restrinja el paso del gas, y no tan suelta que origine vacíos al usarse. También es importante el tener cuidado de no desintegrar las partículas durante el empaqueo.

Las concentraciones de los constituyentes se determinan de curvas de calibración estándar obtenidas bajo condiciones idénticas. Estas inyecciones estándar se deben hacer durante la corrida de la muestra para detectar cualquier

cambio en las condiciones del aparato o en las respuestas, lo cual invalidaría la calibración.

El uso de un estándar interno es el método más exacto para cuantificar - constituyentes en una muestra. Se puede obtener una curva de calibración cromatografiando simultáneamente el constituyente de la muestra previamente identificado y un estándar para proporciones conocidas de peso, y gráficando las - proporciones conocidas de peso contra las porciones de área. Se añade entonces - una cantidad exactamente conocida del estándar a la muestra desconocida y se - cromatografía la muestra. Se calculan las proporciones de área y se lee de la curva la proporción de peso del constituyente de la muestra al estándar. Como se conoce la cantidad de estándar añadido, se puede calcular la cantidad del - constituyente de la muestra. Usando este método, no es necesario medir exacta- mente los volúmenes de inyección y la respuesta del detector no necesariamente debe permanecer constante ya que cualquier cambio en la respuesta no altera la proporción. El método del estándar interno es el método de calibración preferido en análisis cromatográfico cuantitativo.

6.9 Aparatos de temperatura

En el laboratorio de aguas se utilizan una serie de aparatos, cuyo principal factor es el control de la temperatura. Dicho ajuste depende generalmen- te del método analítico empleado, pero un control es necesario para obtener re- sultados confiables.

Entre dichos aparatos tenemos: muflas, estufas, refrigerador o cuarto de refrigeración de muestras, incubadoras de DBO, incubadoras bacteriológicas, -- baños de agua, hornos de esterilización, autoclaves, etc.

La temperatura en el refrigerador o cuarto de refrigeración para almace- naje de muestras, debe mantenerse a 4°C. En éste las muestras deben agruparse por grupos con sus claves o fechas.

Las incubadoras de DBO, deberán mantener su temperatura a $20^{\circ}\text{C} \pm 1$. con distribución uniforme, para asegurar el desarrollo adecuado de la incubación - de los microorganismos estabilizadores de la materia orgánica.

Las muflas, para determinación de sólidos usualmente se controlan a $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$

Las estufas para determinación de sólidos se ajustan a $103 - 105^{\circ}\text{C}$ (ó - bien a $180^{\circ}\text{C} \pm 2$ en otra técnica)

La incubadora de aire caliente (bacteriología) a $35^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

La incubadora de baño de agua (determinación de coliformes fecales método de tubos múltiples) debe mantenerse a $44.5^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$

Los hornos de esterilización con aire caliente a $170^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$

Las autoclaves (bacteriología) usualmente se ajustan a 121°C , 15 lb/pulg^2 de presión durante 15 minutos.

CAPITULO 7

CONTROL DE CALIDAD MICROBIOLÓGICO

El laboratorio de análisis microbiológicos o simplemente bacteriológicos es parte integral de un laboratorio de análisis de aguas, y proporciona información analítica para la evaluación sanitaria de aguas.

Está patente la necesidad de realizar control de calidad para lograr resultados confiables; pero por las características particulares de los análisis microbiológicos y el hecho de que los resultados bacteriológicos tienen un carácter estadístico, tiene algunas diferencias con las técnicas empleadas para el área de análisis fisicoquímicos.

Este control de calidad tiene un carácter de tipo preventivo y tiende a eliminar desde un principio las posibles interferencias que puedan alterar los resultados analíticos.

Las siguientes fases en el desarrollo de técnicas de análisis microbiológicos, pueden ser fuente de error en los resultados.

- a) Muestreo, preservación y transporte
- b) Lavado de material
- c) Esterilización
- d) Agua destilada
- e) Preparación de medios de cultivo
- f) Tubos de fermentación
- g) Diluciones
- h) Lectura

En las secciones siguientes se hará énfasis en aquellos aspectos que son

diferentes de los ya señalados anteriormente.

7.1 Muestreo

Las muestras deben ser representativas, para lo cual debe seleccionarse cuidadosamente la zona de muestreo, la frecuencia dependerá del objetivo del estudio y las características del cauce y tipo de agua.

Una norma general dada por el Reglamento Federal sobre Obras de Previsión de Agua Potable, para el número de muestras bacteriológicas.

TABLA No. 14

NUMERO DE MUESTRAS BACTERIOLOGICAS SEGUN POBLACION ABASTECIDA

NUMERO DE HABITANTES SERVIDOS	MINIMO MENSUAL DE MUESTRAS
2,500 o menos	1
10,000	7
25,000	25
100,000	100
1'000,000	300
2'000,000	390
3'000,000	450
> 3'000,000	Interpolar Linealmente

Dejar correr el agua 2 ó 3 minutos, al muestrear en grifos y llaves, para evitar impurezas y agua acumulada en la cañería. No es necesario flamear el grifo, ya que se ha comprobado que no tiene efecto letal en las bacterias.

Para muestrear en ríos, lagos, corrientes, se introduce el frasco debajo de la superficie del agua, a 20 - 30 cm., se quita el tapón dentro del agua y se dirige la boca en sentido contrario al de la corriente para evitar la contaminación con las manos, antes de que se llene totalmente tapar el frasco dentro del agua.

La muestra debe estar plenamente identificada, es recomendable mencionar las posibles fuentes de contaminación para que el analista tenga idea de las diluciones que requerirá al determinar la densidad bacteriana

El envase típico para bacteriológico, es el frasco de vidrio, de boca ancha, con tapón esmerilado, preferiblemente color ámbar, y con capacidad no menor de 125 ml. Usualmente se le pone un hilo o papel entre la tapa y la botella (antes de esterilizar) para facilitar su apertura en el momento de tomar la muestra.

En el muestreo de agua potable, agregar al envase 0.1 ml. de tiosulfato de sodio al 10% (antes de esterilizar) para neutralizar los residuos de cloro, e impedir que continúe ejerciendo su acción bactericida y por lo tanto disminuya la oportunidad de detectar cualquier microorganismo.

En muestras de aguas que contienen cobre, zinc o son aguas residuales, domésticas o industriales con altos niveles de iones metálicos pesados, se deben preparar los frascos de muestreo con un agente de quelación como el EDTA (ácido etilendiamino tetracético) a una concentración de 372 mg/l, además del tiosulfato antes de esterilizar.

Es apropiado tener una solución mixta, con ambos agentes químicos, y se adicionará entre 0.1 y 0.5 ml por frasco, volúmenes mayores no alcanzarán a evaporarse durante la esterilización y no dejarán un residuo seco.

El transporte de las muestras debe hacerse refrigeradas, y el almacenaje de 4 a 10°C. El tiempo permitido entre el muestreo y el análisis, es de 30 horas para agua potable; para aguas superficiales el transporte no debe excederse

de 6 horas.

Las muestras deben examinarse dentro de las dos horas siguientes a su llegada al laboratorio.

7.2 Equipo y material de laboratorio

7.2.1. Incubadora de aire caliente

Debe mantener temperatura uniforme y con espacio suficiente para permitir la circulación de aire entre los tubos. Debe calibrarse a $35^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa entre 75 y 80%.

El control diario de la temperatura se realizará con termómetro con divisiones de escala de 0.5°C y cuyo bulbo estará sumergido en un líquido (glicerina, agua o aceite mineral) para homogeneidad de la medida.

Debe evitarse variaciones excesivas en la temperatura por cambios en la corriente eléctrica o aperturas innecesarias.

Para mantener la humedad cuando sea necesario puede utilizarse un vaso de agua, con una toalla pequeña parcialmente sumergida.

7.2.2. Incubadora de baño de agua (baño de maría)

Para analizar coliformes fecales, se debe mantener temperaturas de $44.5^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$, controlar con termómetro con divisiones de 0.1°C . Es recomendable un agitador pequeño para uniformizar la temperatura. Control diario.

7.2.3. Horno para esterilización con aire caliente.

Debe tener capacidad suficiente para permitir la circulación en su interior.

La temperatura de esterilización debe ser estable, a $170^{\circ}\text{C} \pm 10$ por período de dos horas, medido con termómetro calibrado, es recomendable colocar el bulbo de este en un vaso con arena fina

7.2.4. Autoclave

La capacidad debe ser suficiente para permitir la circulación de vapor y debe proveer temperatura uniforme hasta 121°C , la cual se controla con termómetro calibrado que registre la temperatura interior de la cámara. Debe poseer manómetro y válvula de seguridad.

La autoclave debe poder alcanzar las condiciones operacionales (121°C y 14-15/ pulg²) antes de 30 minutos, ya que algunos medios no deben someterse al calor por más de 60 minutos.

Un control periódico en el funcionamiento del autoclave es importante, para lo cual se utilizan lápices o cintas sensibles al calor, o bien utilizando bioindicadores.

En el mercado se consiguen estos bioindicadores, usualmente contienen esporas de *Bacillus Stereothermophilus* (más caldo nutritivo, azúcar e indicador de pH) mediante un vire de color indicará si el autoclave tiene un funcionamiento óptimo.

7.2.5. Destilador de agua. Balanzas

Son válidos los lineamientos ya establecidos anteriormente. Agua destilada de conductividad no mayor de 5 micromhos, libre de trazas de metales disueltos, cloro residual y otras sustancias tóxicas.

7.2.6 Microscopio estereoscópico y lámpara

Se recomienda el tipo binocular, con campo amplio y con 10 x a 15x de diámetro de aumento, para el contaje de las colonias en la técnica de filtro de membrana.

Igualmente debe utilizarse una lámpara de luz fluorescente para poder visualizar bien las colonias típicas.

7.2.7 Contador de Colonias

Tipo Quebec o similar, de preferencia de campo obscuro y ampliación mínima de 1.5 x diámetro.

7.2.8 Instrumentos para la siembra

Emplear asas de alambre nicrón, cromel o platino-iridio No. 22 ó 24, esterilizadas al fuego. Diámetro de 4 mm ó más, largo de 7 a 8 cm.

Pueden usarse aplicadores de madera desechables para transferir medios líquidos, deben esterilizarse al calor seco, ya que en esterilización en autoclave podría dar origen a sustancias tóxicas.

7.2.9 Soporte para el filtro de membrana

Deben ser herméticos durante la filtración. Recubrimiento metálico en buen estado. Lavarlos semanalmente con detergente suave. Si es de inoxidable recubrirse mensualmente con silicona y pulirse con franela suave y limpia.

7.2.10 Filtros de membrana

Un buen filtro, debe tener velocidad de filtración satisfactoria, ser resistente al uso y estar libre de glicerina.

Diámetro de 0.45 micrones para la retención de bacterias. Los retículos del filtro no deben presentar zonas hidrofóbicas, ni marcarse con tinta tóxica, ya que esto impide el desarrollo normal de las colonias.

7.2.11 Almohadillas absorbentes para medios de cultivo

Las almohadillas deben de ser de papel filtro, con un espesor uniforme para permitir la absorción de 1.8 a 2.2 ml de medio de cultivo, deben estar libres de sustancias inhibitoras que interfieran en el crecimiento de las colonias. En caso de que no estén esterilizadas por el fabricante, hacerlo en -

autoclave 121°C, 10 minutos.

Opcionalmente pueden substituirse por una preparación de caldo de cultivo con agar al 1.5%, superficie lisa y libre de burbujas.

7.2.12 Pinzas

Deben de ser del tipo punta recta y extremos redondeados, en el procedimiento de filtro de membrana, requieren sumergirse en alcohol y flamearse antes de su uso.

7.3 Materiales de vidrio, metal y plástico

El material de vidrio requiere esterilización y debe ser a base de borosilicato (Pyrex o Kimax) o vidrio neutro de buena calidad, exento de alcalinidad.

La calidad se comprueba agregando agua en los frascos o tubos, se esteriliza, se deja enfriar y se le agrega solución alcohólica de fenolftaleína, el agua debe permanecer incolora. Un color rosa indica alcalinidad y no debe utilizarse.

El único metal aceptable para bacteriología es el acero inoxidable.

Las piezas de plástico no deben contener residuos tóxicos y ser esterilizables.

7.3.1. Pipetas

Deben ser de tamaño conveniente para tomar el volumen requerido rápidamente, permitiendo un error máximo de 2.5%. Las puntas no deben estar rotas.

Los estuches para pipetas deben ser de acero inoxidable o aluminio. Para esterilización individual usar papel de buena calidad, que resista alta temperatura.

7.3.2. Cajas o placas Petri

Las placas de recuento deben ser de 100 mm de diámetro por 15 mm de altura.

Para la técnica de filtro de membrana el tamaño usual es de 50 - 60 mm x 12 mm de altura

Usar placas transparentes, libres de burbujas y rayaduras.

7.3.3. Tubos de cultivo y fermentación

Los tubos deben tener una capacidad para contener el medio de cultivo y la muestra. Los tubos excesivamente llenos son susceptibles de contaminarse.

Los tubos de fermentaciones deben estar relacionados al tamaño del tubo de cultivo.

7.3.4. Botellas o tubos de dilución

Vidrio de borosilicato, con graduación de 9 ml para los tubos y de 99 ml. para las botellas. Tapas de cierre hermético y libre de sustancias tóxicas - después de la esterilización.

7.4 Preparación de los materiales y medios de cultivo

7.4.1. Lavado de material de vidrio

Lavado completo y sin dejar residuos tóxicos de detergente. Se recomienda lavar con agua tibia y detergente, y dos enjuagues, uno con agua potable caliente y el otro con agua destilada.

Igualmente debe comprobarse si el detergente usado es apropiado o no para el lavado y si éste se efectuó correctamente.

7.4.2. Esterilización de los materiales

Si la esterilización se hace con calor seco, la temperatura es de 170°C,

mínimo una hora para material de vidrio no contenido en cajas o estuches y dos horas si lo está. Con el objeto de mantener la esterilidad es conveniente cubrir el material con papel aluminio o papel resistente de buena calidad.

Para la esterilización en autoclave, la temperatura es de 121°C por 30 - minutos para las botellas plásticas y las botellas de vidrio con tapas de plásticas.

7.4.3. Prueba de adaptabilidad biológica

Es recomendable realizar por lo menos una vez al año la prueba de adaptabilidad biológica, para verificar la calidad bacteriológica del agua destilada.

Esta prueba se basa en el crecimiento de Enterobacter aerógenes, en un medio de cultivo químicamente definido; cuando un agente tóxico o estimulante del crecimiento está presente, puede alterar la población en un lapso de 24 horas, manifestándose en un aumento o disminución del 20% o más al ser comparado con un control.

La técnica de este procedimiento puede verificarse en los "Métodos estándar para análisis de aguas"- AWWA- APHA - WPCF.

7.4.4. Agua de dilución amortiguadora

El diluyente es uno de los factores importantes en la preparación de diluciones. La solución amortiguadora de fosfatos, luego de esterilizado debe tener un pH de 7.2 ± 0.1

Preparar solución fresca cuando ésta se pone turbia, lo cual puede ser indicador de contaminación microbiana.

Se recomienda guardar la solución amortiguadora esterilizada a una temperatura entre 5 - 10°C.

7.4.5. Medición de pH

En vista de que los medios usados en bacteriología tienen valores de pH cercanos a la neutralidad, la calibración del potenciómetro se puede hacer con un buffer de 7.0.

Cuando se requiera ajustar el pH de un medio de cultivo, antes de la esterilización, usar hidróxido de sodio IN o bien ácido clorhídrico IN.

Los medios que presenten después de la esterilización pH, diferente del indicado por la formulación deben ser descartados y la causa averiguada para corrección.

7.4.6 Esterilización de los medios de cultivo

Esterilizar en autoclave a 121°C , por espacio de 10 a 15 minutos. El tiempo comienza a contar cuando la autoclave alcance los 121°C .

El tiempo total máximo para los medios con carbohidratos no debe exceder de 45 minutos, porque se suceden transformaciones en los azúcares del medio.

7.4.7 Almacenamiento de los medios

Guardar los medios deshidratados herméticamente cerrados y a una temperatura no mayor de 25°C , ni menor de 4°C .

Se recomienda almacenar los frascos de medios de cultivo, boca abajo, esto retarda la hidratación o daños al medio.

No usar los medios deshidratados si se han decolorado o endurecido.

Guardar los medios de cultivo esterilizados, en una área limpia, libre de contaminación y evaporación excesiva.

Proteger todos los medios de la luz solar.

Las cantidades de medios de cultivo preparados, debe calcularse para ser consumidos en una semana.

7.4.8 Productos químicos

Los productos químicos utilizados en la preparación de los medios de cultivo deben ser de la calidad "Reactivo Analítico".

Los colorantes utilizados deben ser de calidad para uso bacteriológico, de forma tal que alcancen las especificaciones de algún organismo reconocido.

7.4.9 Especificaciones de los medios de cultivo

A continuación se señalan algunas de las características de los medios - más usados en bacteriología de aguas, desde un punto de vista de control de calidad, por lo cual no se menciona su análisis químico.

TABLEA No. 15
CARACTERISTICAS DE MEDIOS DE CULTIVO USADOS EN BACTERIOLOGIA

MEDIO DE CULTIVO	pH	CONCENTRACION	METODO
Caldo lactosado	6.8 - 7.0	13 g/l	Coliformes fecales
Caldo Lauril Triptosa	6.7 - 6.9	36.6 g/l	Coliformes totales
Caldo lactosado verde bilis brillante	6.8 - 7.0	60 g/l	Coliformes totales
Agar Eosina- Azul de metileno	7.0 - 7.2	37.5 g/l	Coliformes totales
Agar - Triptona-Glucosa	6.8 - 7.0	23.5 g/l	Cuenta en placa
Agar -Triptona- Glucosa			
Levadura	6.9 - 7.1	23.5 g/l	Cuenta en placa
Medio EC	6.8 - 7.0	37 g/l	Coliformes fecales
Medio M-Endo	7.1 - 7.3	48 g/l	Coliformes Totales (FM)
Medio M- FC	7.3 - 7.5	37 g/l	Coliformes fecales (FM)

MEDIO DE CULTIVO	pH	CONCENTRACION	METODO
Agar - Endo	7.3 - 7.5		Coliformes totales
Caldo Azida Dextrosa	7.1 - 7.3		Estreptococos fecales
Caldo Eva	6.9 - 7.1		" "
Agar KF	7.1 - 7.3		Estreptococos (FM)
Agar PSE	7.0 - 7.2		" (FM)

FM: Técnica de filtro de membrana.

Los no especificados se refieren a la técnica de tubos múltiples de fermentación.

7.5 Técnicas Analíticas

Los laboratorios de aguas en lo que a microbiología de aguas se refiere, por lo menos cubren la parte de bacteriología de sanidad de agua representada por las determinaciones de coliformes (fecales y totales) y por estreptococos (fecales); por necesidades puede requerirse de aplicación de ensayos suplementarios, como son las determinaciones de bacterias patógenas (Staphylococcus aureus, Pseudomona aeruginosa, Escherichia coli, Entamoeba hystolítica, Salmonellas, etc.), sin embargo, no es muy común encontrar la aplicación de estas técnicas en el laboratorio normal de aguas.

Por el contrario, el actual enfoque de tipo ecológico, está obligando a muchos laboratorios a trabajar en el campo de la biología acuática, por la estrecha relación de calidad de agua con la abundancia, composición y diversidad de las especies; estabilidad, productividad y condición fisiológica de las poblaciones de organismos acuáticos.

Los ensayos biológicos cubren aspectos que van desde el plancton, hasta los peces, cubriendo las áreas de perifiton, macrofiton y los macroinvertebrados del bentos. Estos métodos biológicos usados para medir la calidad del agua incluyendo el muestreo, conteo e identificación de organismos acuáticos; mediciones de biomasa, mediciones de actividad metabólica, mediciones de la toxicidad, bioacumulación y biomagnificación de contaminantes. La aplicación de estas técnicas implican la interrelación de los especialistas en biología acuática con el resto del personal que normalmente labora en los laboratorios de aguas, para completar e interpretar el marco completo de información analítica fisicoquímica-bacteriológica y biológica.

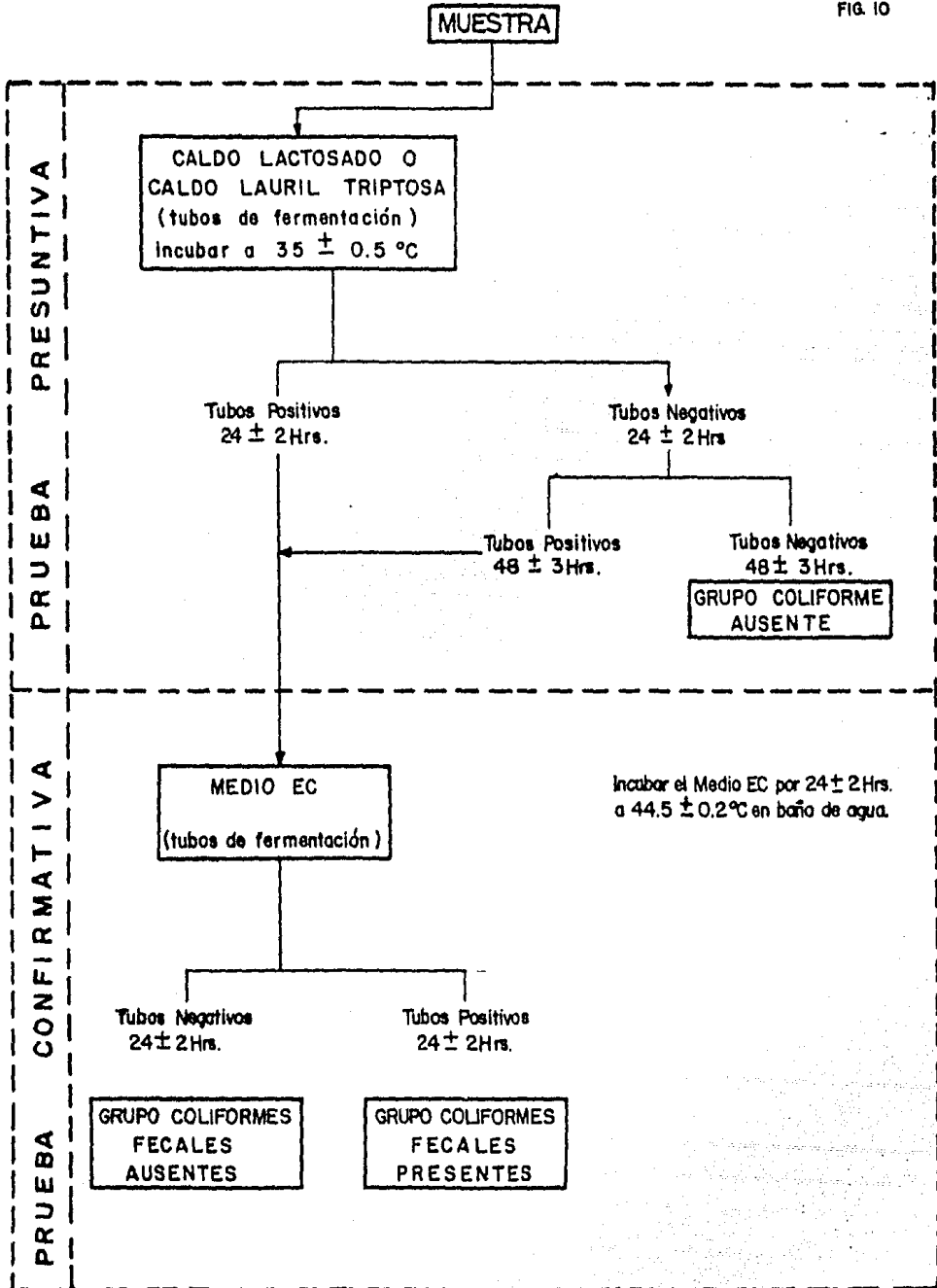
El contar con una metodología analítica suficientemente probada y que sea adecuadamente aplicada es un requisito indispensable.

El APHA, AWWA, WPCF "Standards methods for the examination of water and wastewater" es el texto más utilizado como fuente de metodología. También son adecuados los manuales de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (E.P.A.) y por supuesto existen libros en el campo de la microbiología, y en especial de la microbiología acuática de gran valor.

Por su importancia y extendido uso en las determinaciones de la calidad sanitaria del agua, a continuación se señalan tres diagramas de flujo de las técnicas de tubos múltiples de fermentación para la determinación de coliformes totales, fecales y estreptococos fecales.

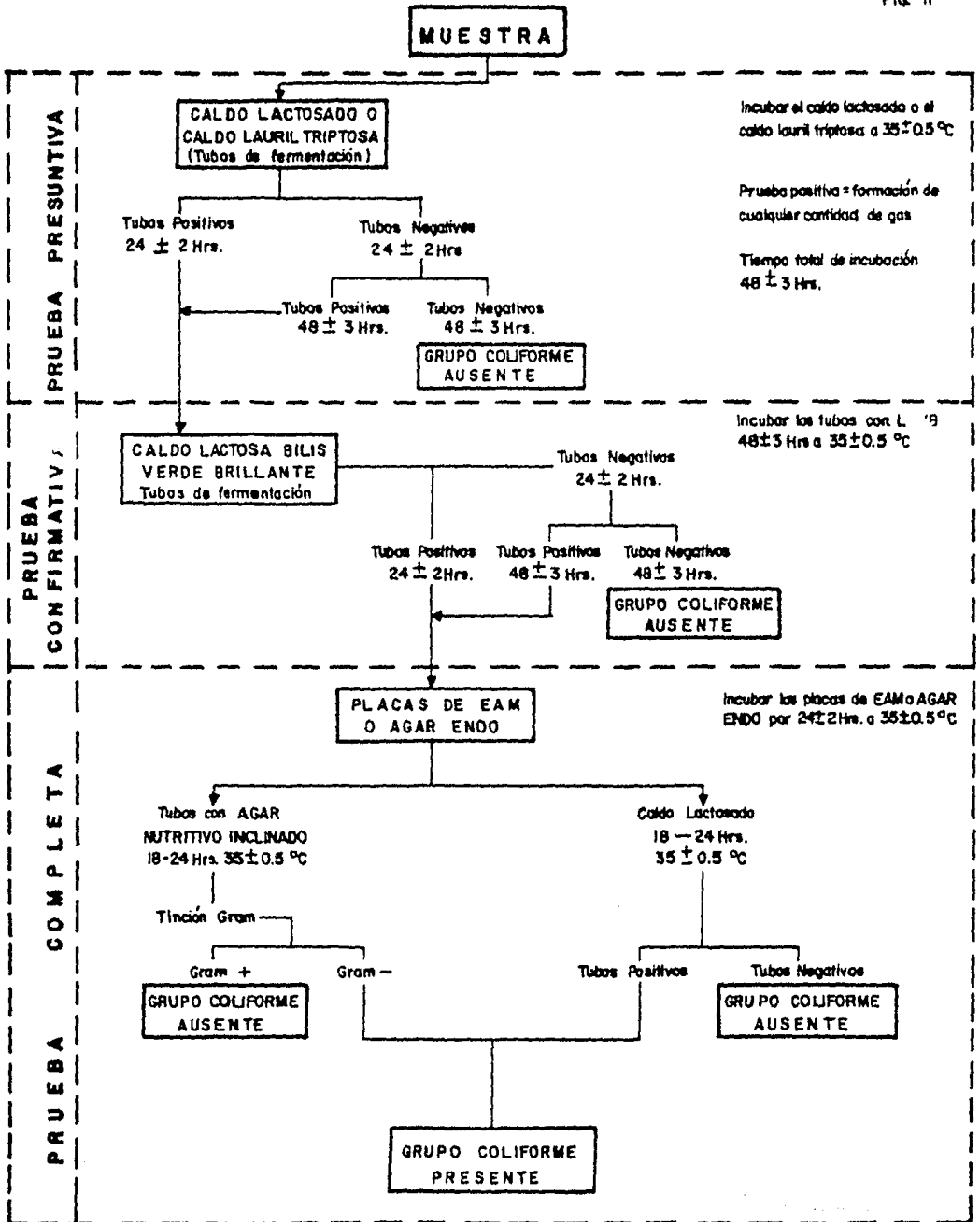
PRUEBA PARA LA DETERMINACION DE COLIFORMES
FECALES

FIG. 10



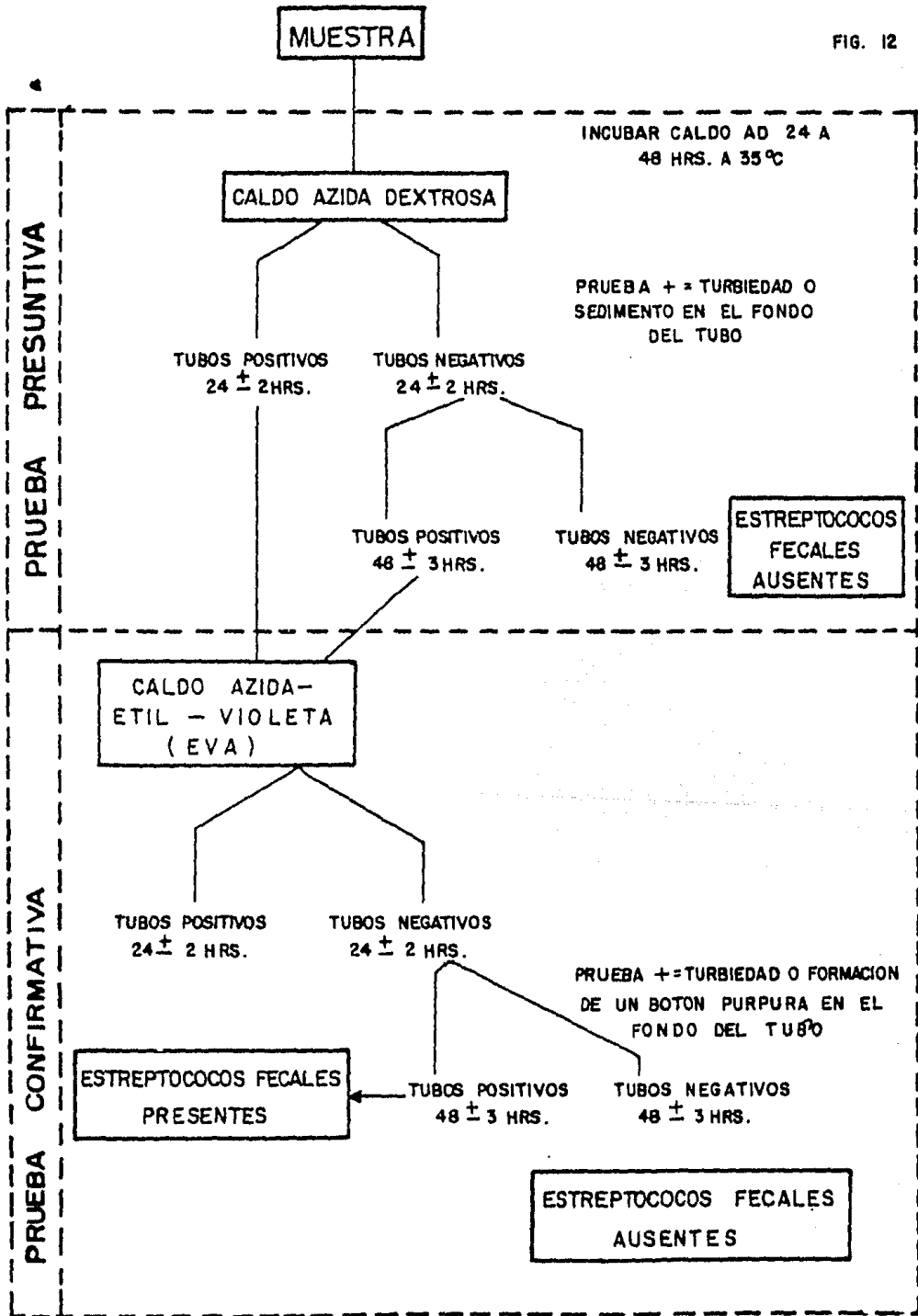
PRUEBA PARA LA DETERMINACION DE COLIFORMES TOTALES

FIG. II



PRUEBA PARA LA DETERMINACION DE ESTREPTOCOCOS FECALES

FIG. 12



7.6 Varios del laboratorio de microbiología

Los resultados de los análisis bacteriológicos deben ser reportados en forma apropiada, deben quedar registrados en el laboratorio por lo menos seis meses a un año, para cualquier evaluación comparativa.

La interpretación de los resultados se puede hacer en base al Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas, Reglamento Federal sobre Obras de Provisión de Agua Potable, Normas Internacionales para Agua Potable de la Organización Mundial de la Salud y otras de suficiente valor.

La comunicación inmediata de los resultados bacteriológicos no satisfactorios en agua potable, es factor importante por la relación calidad - enfermedad, indicativo de este tipo de ensayos.

Como una medida de precaución, el área de microbiología, debe ser una área aparte del resto del laboratorio, y debe reunir una serie de características necesarias para el buen desarrollo de las actividades que se realizan.

La desinfección de manos y mesas de trabajo, debe ser una práctica habitual e intensificada al producirse roturas de frascos, tubos, placas con material contaminado.

El orden y la limpieza son factores importantes, tanto desde los aspectos de seguridad e higiene personal, como desde el punto de vista de calidad del trabajo realizado..

CAPITULO 8

CONTROL DE CALIDAD ESTADISTICO

Muchas personas aplican mentalmente la palabra estadística al control de calidad, limitando, por tanto el control de calidad a la fase de los métodos estadísticos. El control de calidad es el conjunto de todas las actividades, directas e indirectas, proyectadas a obtener un artículo o un servicio de calidad.

El control estadístico de calidad se limita a todas las operaciones científicas sobre datos de control de calidad. Tiene su nacimiento cuando el Dr. -- Walter A. Shewhart de la Bell Telephone Laboratories, desarrolla en 1924, su teoría básica de las cartas de control aplicadas a procesos de fabricación. Estas teorías posteriormente las plasma en un libro "Control Económico de Calidad de - Productos Manufacturados" en 1931.

Desde entonces la aceptación industrial de los conceptos de las cartas de control y otras técnicas estadísticas han mejorado grandemente y se han intensificado los esfuerzos en la búsqueda de la calidad en la manufactura. A pesar de que estas teorías se han desarrollado para el control de la producción de procesos donde un gran número de artículos se están fabricando e inspeccionando sobre una base esencialmente continua; esos mismos conceptos han podido adaptarse a - las operaciones de laboratorios donde los analistas producen comparativamente pocos resultados y en una base intermitente.

En el presente capítulo se revisan algunos conceptos básicos estadísticos la aplicación de muestras de concentración conocida en el llamado control instantáneo, para posteriormente revisar algunas de las técnicas estadísticas más aplicadas en el análisis de los resultados de exámenes de laboratorio y por último - la revisión de las curvas de calibración.

8.1 Principios básicos estadísticos

La estadística está relacionada con los métodos científicos en la toma, organización, recopilación, presentación y análisis de datos, tanto para la deducción de conclusiones, como para la toma de decisiones de acuerdo a dichos análisis.

Para poder llevar a cabo lo citado, la estadística se basa en medidas de la tendencia central, medidas de la dispersión y distribuciones probabilísticas.

Las medidas de la tendencia central, son aquellos valores que tienden a situarse en el centro del conjunto de datos ordenados según su magnitud. Las más útiles son la media aritmética o simplemente media, la mediana y el modo.

Se llama dispersión o variación a los datos numéricos, al grado en que los datos tienden a espaciarse alrededor de un valor promedio. Las medidas de dispersión más comunes son la desviación estándar, el rango y la varianza.

A continuación se definen en forma breve algunos conceptos, que son de utilidad en la aplicación del control de calidad estadístico a laboratorios de análisis de aguas.

8.1.1 Media aritmética

Llamada también media o promedio, se define como la suma de todos los valores de un conjunto de datos, dividido entre el número de valores participantes. Se representa por \bar{X}

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum X_i}{n}$$

8.1.2 Modo

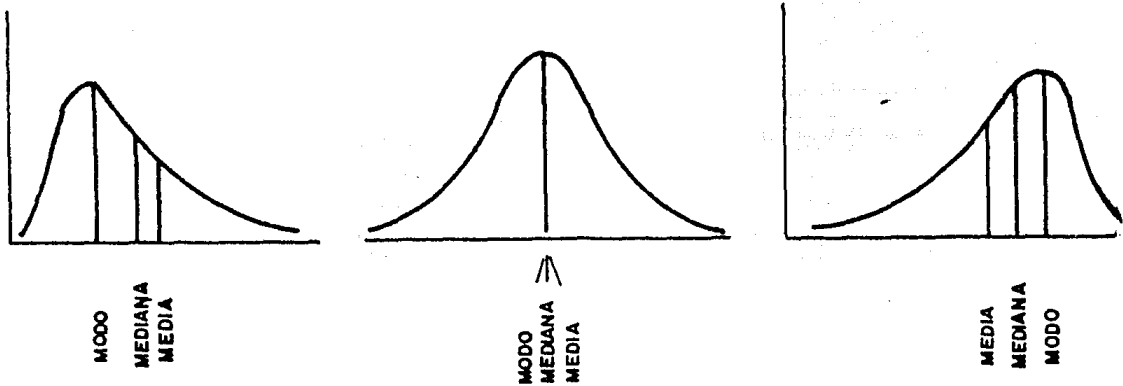
El modo o moda de una serie de datos, es aquel valor o clase que se presenta con mayor frecuencia. Puede existir más de un modo.

8.1.3 Mediana

La mediana de una serie de datos ordenados por su magnitud, es el valor medio central o la media aritmética de los dos valores medios.

MODO - MEDIANA Y MEDIA

FIG. 13



8.1.4 Desviación estándar

Se define como la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las desviaciones correspondientes a la distribución de muestras de X o bien como la raíz cuadrada de la varianza. Se expresa con el símbolo " σ " y cuando se refiere a un estimado se expresa con el símbolo " s "

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n}}$$

$$s = \sqrt{\frac{(\sum x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

8.1.5. Desviación estándar relativa

La desviación estándar relativa o coeficiente de variación, D.R, es la relación de la desviación estándar de un grupo de datos, a su media, expresada como porcentaje.

$$D. R. = 100 \frac{\sigma}{\bar{x}}$$

8.1.6 Rango

En un conjunto numérico, es la diferencia entre el mayor y el menor de ellos.

8.1.7 Varianza

Se define como el cuadrado de la desviación estándar; es llamada también variancia, y se expresa por V , ó bien por σ^2 cuando se refiere a la variancia poblacional o por S^2 cuando es un estimado.

8.1.8 Error

La diferencia entre un valor observado y su valor verdadero o aceptado. Cuando se refiere a una serie de pruebas se llama error medio o promedio. Es una referencia de la exactitud.

8.1.9 Error relativo

La diferencia entre el valor promedio y el valor verdadero expresado como un porcentaje del valor verdadero. Es una forma de expresar exactitud.

$$E. R. = \frac{X_v - \bar{X}}{X_v} \cdot 100$$

8.1.10 Precisión

La precisión es el grado de concordancia entre medidas individuales. Se refiere a la reproducibilidad entre observaciones repetidas. La desviación estándar o la desviación estándar relativa pueden utilizarse como medida de la precisión, también es posible evaluarla comparando varianza o rangos.

8.1.11 Exactitud

Exactitud es la medida que relaciona el resultado promedio de las pruebas con el valor verdadero, este último conocido o asumido. El error medio, el error relativo y el sesgo son medidas de exactitud.

8.1.12 Sesgo

Es definido como el error en un método que sistemáticamente distorsiona los resultados. El término se intercambia con el de exactitud, cuando el sesgo es una medida de inexactitud.

8.1.13 Repetibilidad

Término estadístico para medir el índice de precisión de un esquema analítico cuando se realiza en diferentes condiciones (diferentes analistas, diferentes laboratorios).

8.1.14 Límites de confianza del 95%

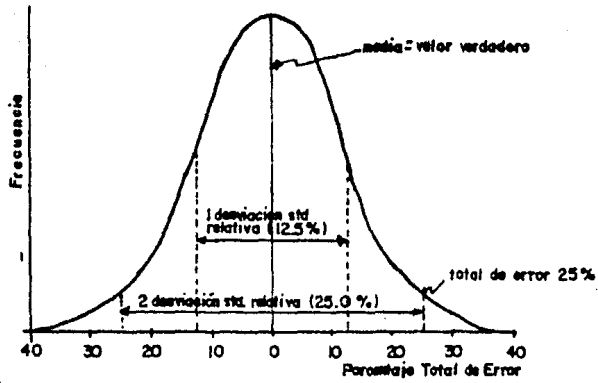
El intervalo en el cual estimados de una población dada, caen el 95% del tiempo.

$$L.C. = \bar{X} \pm t \frac{\sigma}{n}$$

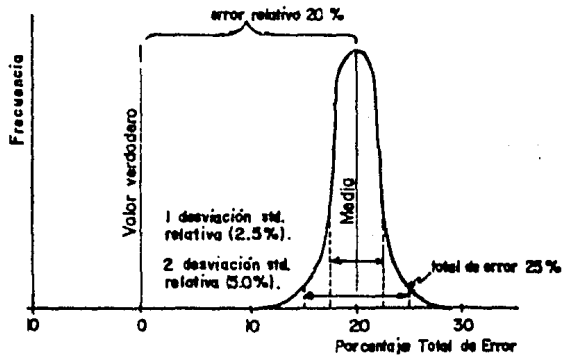
t = Valor de tabla t
 σ = desviación estándar
 n = número de muestras
 \bar{X} = media

EXACTITUD Y PRECISION

FIG. 14



Buena exactitud, mala precisión.



Mala exactitud, precisión aceptable.

8.1.15 Límites de control

Límites de control superior e inferior, LSC, LIC, empleadas para controlar variables de X , \bar{X} , R , σ , etc.

8.1.16 Asimetría

La asimetría, k , es un número que expresa la tendencia de una distribución a dispersarse mas de un lado que el otro, o bien indica la pérdida de simetría de la distribución.

$$k = \frac{(X_i - \bar{X})^3}{n \sigma^3}$$

$k = 0$... simétrica

$k =$ positiva ...desplazamiento a la derecha.

$k =$ negativo ...desplazamiento a la izquierda

8.1.16 Universo

Universo o población se refiere a la totalidad de los datos, unidades ó medidas, reales o conceptualmente que están bajo consideración.

8.1.17 Fiabilidad

Fiabilidad o confiabilidad, es la probabilidad de desarrollar sin fallo, una función específica bajo condiciones dadas, durante un período de tiempo específico.

8.1.18 Curva normal.

Muchas distribuciones halladas en control de calidad se aproximan a la curva normal o bien por facilidad, se presupone que la distribución de datos se aproxima a la normal.

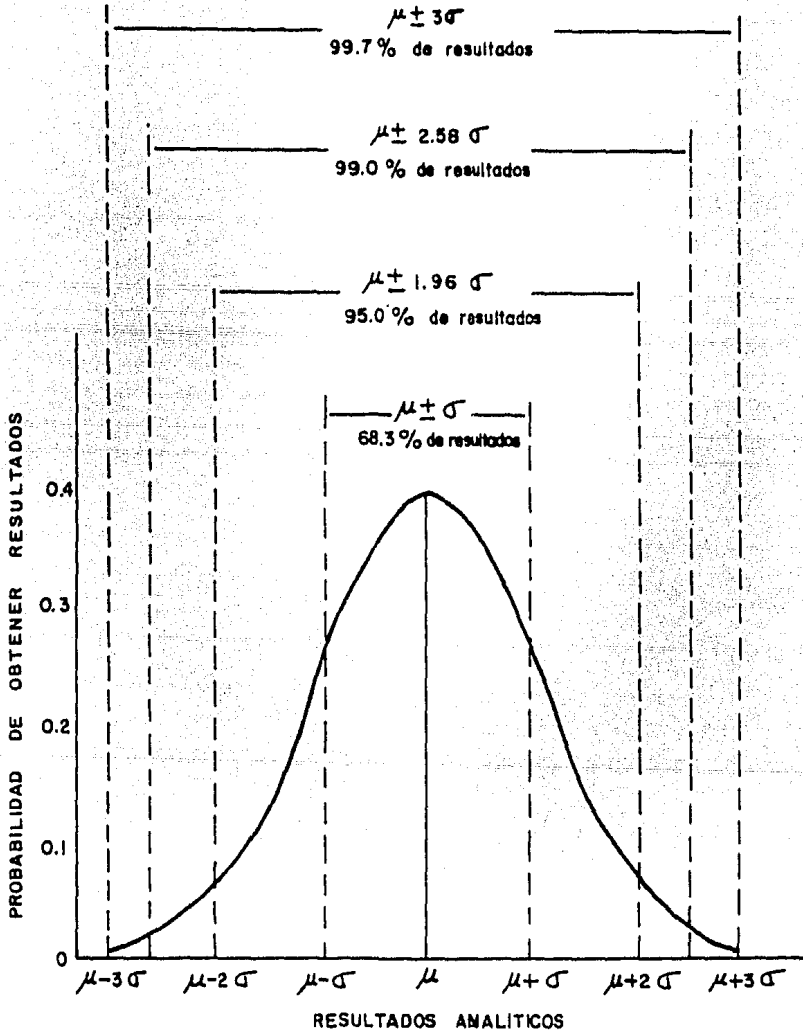
Si la población que se mide puede suponerse normal y esto puede apreciarse por un examen visual de la distribución de frecuencia de las muestras, entonces se hacen ciertas inferencias inductivas acerca de la población partiendo de los resultados de aquellas.

Las áreas bajo la curva se han computado para varios coeficientes, \bar{x}, σ , tal como se muestra en la figura 15, dicha gráfica ilustra tres asertos, que se emplean frecuentemente, relativos a la curva normal, a saber:

- a) El intervalo, $\bar{x} \pm \sigma$ de una distribución normal, contiene el 68, 26% del área limitada por la curva
- b) El intervalo, $\bar{x} \pm 2\sigma$ de una distribución normal contiene el 95, 45% de las observaciones.
- c) El intervalo, $\bar{x} \pm 3\sigma$ de una distribución normal, contiene el 99, 75% de las observaciones.

FIG. 15

μ = media de la población
 σ = desviación estandar de la población



DISTRIBUCION O CURVA NORMAL

8.2 Control instantáneo

La utilización de muestras de concentraciones conocidas, llamadas también muestras sintéticas; constituyen una valiosa herramienta de control de calidad, con lo cual los laboratorios pueden verificar sus patrones de análisis, comprobar la pureza de los reactivos, los métodos, el equipo y el personal.

Por su relativa fácil preparación y por la posibilidad de obtener una respuesta inmediata, están al alcance de cualquier laboratorio, sea este muy pequeño o grande, y es por ello una de las técnicas fuertemente recomendada para controlar calidad analítica.

Las muestras de concentración conocida pueden mezclarse con agua pura o bien con aguas naturales en las llamadas "muestras disparadas", en las cuales se ha agregado una cantidad conocida a una agua natural, para proceder posteriormente a la determinación de las "recuperaciones", o para medir sesgo de los métodos o bien revisar la interferencia en las muestras naturales.

Aunque la técnica más utilizada es la de intercalarlas entre las muestras que llegan al laboratorio, y que el analista no sepa que se trata de una muestra de control de calidad, a objeto que su manipulación sea la normal, según los procedimientos habituales del laboratorio, con lo que ha de esperarse una evaluación más auténtica del nivel de calidad existente. Pero existe la gran ventaja, que las muestras sintéticas son valiosas, aunque el analista sepa que se trata de muestras estándar, y aún en el caso de que él mismo sea quien las prepare; estos últimos casos se presentan a menudo en laboratorios pequeños, con poco personal donde no es posible hacer que el analista no se entere de esa situación.

Generalmente realizado el análisis, se compara el valor obtenido, con el valor asumido como verdadero, calculándose la "recuperación" o el porcentaje de error existente, valores éstos que expresan exactitud; dependiendo del laboratorio, del método y de las concentraciones, una desviación del 5% a 10%

del valor verdadero, se considera aceptable. Cuando se hacen repeticiones es posible calcular valores promedios (\bar{x}) y la desviación estándar existente (S). Las fórmulas utilizadas son las siguientes:

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{\text{Concentración promedio} \times 100}{\text{Concentración teórica}}$$

$$\% \text{ error relativo} = \frac{x_v - \bar{x}}{x_v} \times 100$$

Las muestras de referencia también son utilizadas en la técnica de cartas de control.

Las soluciones para ser utilizadas por períodos prolongados deben ser concentradas (algunas requieren preservación), de aquí se toma para preparar por diluciones las muestras que van a ser analizadas; las soluciones concentradas tienen la ventaja de durar varios meses (máximo 6 meses).

Las soluciones a ser utilizadas en corto plazo, pueden prepararse diluidas, y deben calcularse para obtener la concentración final con el mínimo de diluciones, para no incrementar el error. Las soluciones diluidas solo duran unos pocos días.

La técnica de muestras estándar o sintéticas para control de calidad instantáneo, es aplicable a prácticamente todos los métodos gravimétricos, volumétricos, colorimétricos o instrumentales, y para casi todos los parámetros de aguas, prácticamente no es posible en aquellos donde no exista o se haya desarrollado un estándar primario.

En el Apéndice E, se menciona la preparación de diferentes soluciones, aplicables a diversos parámetros, tanto de soluciones concentradas para almacenar y utilizarla cuando se requieran, como de soluciones finales listas para

analizar; las mismas son sólo una guía, habría que calcular las concentraciones particulares que interesen.

En la TABLA No. 16, se recomiendan como guía intervalos de concentración para muestras sintéticas a ser analizadas, esos intervalos son una guía, los mejores valores son aquellos que usualmente se presentan en el laboratorio, salvo que se desee probar la respuesta de un método en particular, en cuyo caso convendría preparar soluciones en los rangos alto, medios y bajos.

Las instrucciones dadas en los métodos analíticos para preparar muestras a utilizarse en las curvas de calibración, constituyen un buen auxiliar para preparar muestras sintéticas.

TABLA No. 16

LIMITES RECOMENDADOS PARA CONCENTRACIONES DE MUESTRAS SIMTETICAS

PARAMETRO	LIMITES DE CONCENTRACIONES	UNIDAD
Alcalinidad	10 - 200	mg/l
Sulfatos	1 - 200	"
Cloruros	10 - 100	"
Acidez	5 - 75	"
Fluoruros	0.1 - 2	"
Sólidos disueltos totales	25 - 500	"
Dureza total	25 - 200	"
N- Total	< 30	"
N- Amoniacal	< 20	"
P- total	< 5	"
P- ortofosfatos	< 2	"
N- Nitratos	< 2	"
N- nitritos	< 1	"
D.B.O., D.Q.O.	10 - 1000	"

(Continuación) TABLA No. 16

LIMITES RECOMENDADOS PARA CONCENTRACIONES DE MUESTRAS SINTETICAS

PARAMETRO	LIMITES DE CONCENTRACIONES	UNIDAD
Ca, Na	1 - 50	mg/l
K, Mg	1 - 20	"
pH	5 - 10	Unidad pH
Conductancia	10 - 1000	μ mhos/cm
As, Zn, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb	10 - 500	μ g/l
Be, Se	50 - 1000	"
Cd	1 - 75	"
Hg	1 - 10	"

8.3 Método de las sumas acumulativas (CuSum)

Las cartas de control de calidad CuSum, como usualmente se les conoce, deriva de su nombre en inglés "Cumulative - Summation", en el cual la característica principal es graficar datos en la forma de cartas de control de sumas acumulativas.

Fueron diseñadas por Harkins y Crowe y son utilizadas para medir la precisión con que trabaja un laboratorio si se aplican a análisis duplicados de muestras o para medir la exactitud si se aplican a muestras sintéticas ó datos de estándares generados al monitorear eficiencias de recuperación.

Se necesita cuando menos 15 parejas de duplicados de muestra natural cuando se trata de conocer la precisión y 15 parejas de datos de muestra sintética para conocer la exactitud en la construcción de las gráficas. Los próximos resultados se meten a la carta para su control.

El método Cu Sum se basa en tres cálculos básicos:

- Desviación estándar (S_d) de las diferencias entre los duplicados o entre la cantidad conocida y la cantidad obtenida.
- El límite superior de control (UL)
- El límite inferior de control (LL)

Además de estos cálculos, deben escogerse las siguientes variables:

- Los niveles α y β .
- Los niveles de variabilidad permisibles.

Ecuaciones matemáticas:

$$S_d^2 = \frac{\sum d_i^2 - \frac{(\sum d_i)^2}{N}}{N - 1}$$

$$S_d = \sqrt{S_d^2}$$

$$S_0^2 = (0.8 S_d)^2 = 0.64 S_d^2 \text{ (estima } \sigma_0^2 \text{)}$$

$$S_1^2 = (1.2 S_d)^2 = 1.44 S_d^2 \text{ (estima } \sigma_1^2 \text{)}$$

$$UL(M) = \frac{2 \log_e (1 - \beta / \alpha)}{\frac{1}{S_0^2} - \frac{1}{S_1^2}} + M \frac{\log_e (S_1^2 / S_0^2)}{\frac{1}{S_0^2} - \frac{1}{S_1^2}}$$

$$LL(M) = \frac{2 \log_e (\beta / 1 - \alpha)}{\frac{1}{S_0^2} - \frac{1}{S_1^2}} + M \frac{\log_e (S_1^2 / S_0^2)}{\frac{1}{S_0^2} - \frac{1}{S_1^2}}$$

donde:

S_d^2 = es la varianza de las diferencias

S_d = es la desviación estándar de las diferencias

d_i = diferencia para la pareja i ésima de duplicados o muestras sintéticas.

N = número total de pares de muestras

S_0^2 = cantidad mínima de variación permisible en el sistema

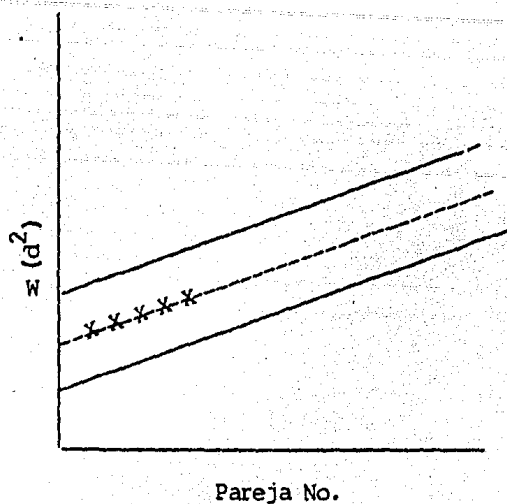
S_1^2 = cantidad máxima de variación permisible en el sistema

α = por ciento (fracción decimal) del tiempo que se desea juzgar el procedimiento fuera de control cuando está en control. Se recomienda se escoja entre 0.05 y 0.15.

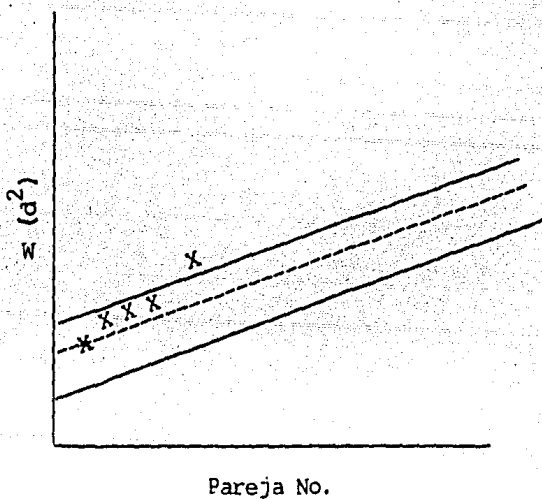
β = por ciento (fracción decimal) del tiempo que se desea juzgar el procedimiento en control cuando está fuera de control. Se recomienda se escoja entre 0.05 y 0.15.

M = número de duplicados y muestras sintéticas usadas para calcular el valor que se debe graficar.

Cuando los análisis están en control, los puntos graficados caen dentro de los límites establecidos. En este caso no hay problema. Pero puede ser que los puntos rebasen ya sea el límite superior o el límite inferior. En ese caso es necesario detectar la situación y llevar a cabo alguna acción. A continuación se observan los casos que se pueden presentar y lo que se puede hacer:



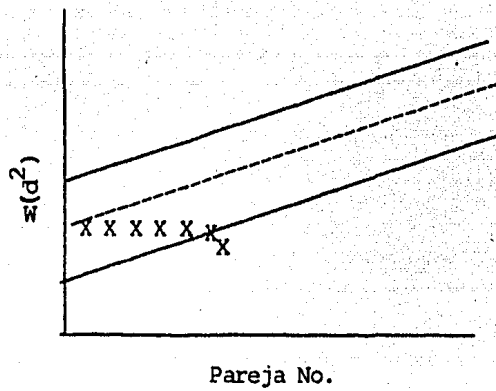
GRAFICA I. Análisis bajo control. No hay problema, continúe los análisis.



GRAFICA II. Análisis fuera de control en el límite superior; procedimiento:

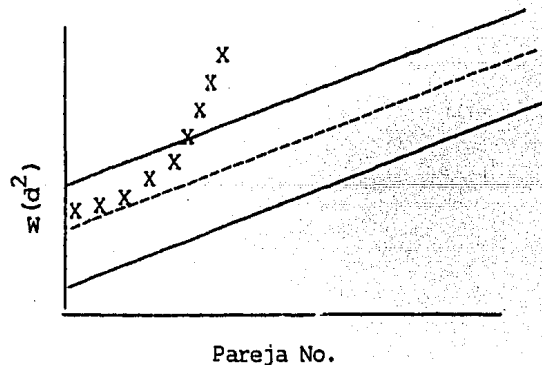
1. detenga los análisis
2. localice el problema
3. corrija el problema
4. vuelva a correr las muestras
5. empiece la carta en la pareja número 1.

FIG.16 CARTAS DE CONTROL DE CALIDAD CUSUM



GRAFICA III. Análisis fuera de control por el límite inferior, eficiencia — aumentada o reporte falso, procedimiento:

1. continúe el análisis
2. construya carta nueva con datos recientes
3. observe al analista



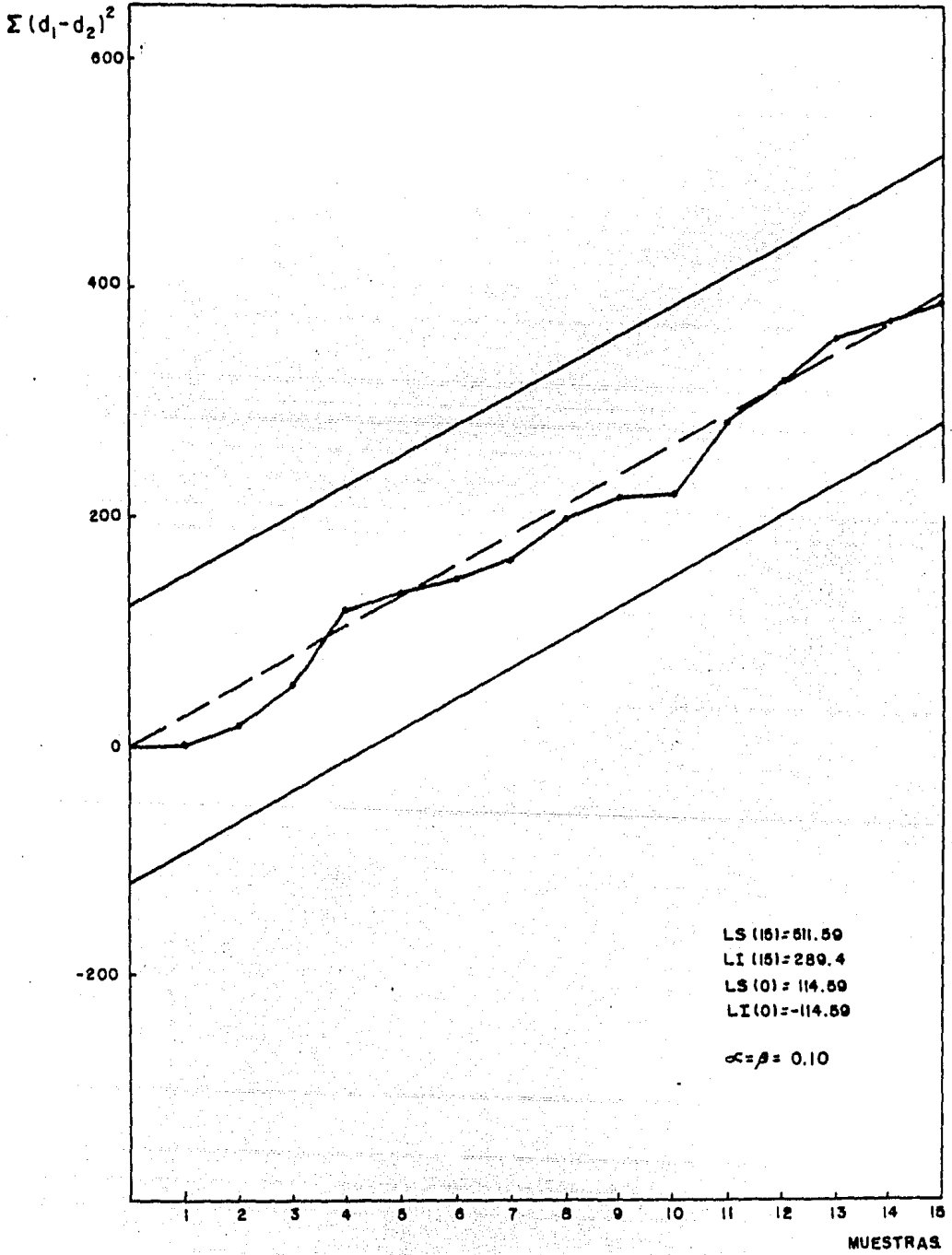
GRAFICA IV. Análisis fuera de control por el límite superior, tendencia con tinua de error, procedimiento:

1. detener el análisis
2. detectar el error y corregir
3. construir carta nueva iniciando en la pareja número 1.

CARTAS DE CONTROL DE PRECISION
 ALCALINIDAD
 METODO CU-SUM

FIG. 16

1984



Para que los datos con que se cuenta para construir estas cartas sean válidos, es necesario que los datos se obtengan bajo condiciones normales de operación, que los mismos analistas hagan los análisis y que se use el mismo método.

Un esquema simplificado de cálculo, para 15 pares de muestras, y una $\alpha = \beta = 0.10$, utiliza las siguientes ecuaciones:

$$S_d^2 = \frac{(D_1 - D_2)^2}{n - 1}$$

$$LS (15) = 4.07 S_d^2 + 14.1 S_d^2$$

$$LI (15) = -4.07 S_d^2 + 14.1 S_d^2$$

$$LS (0) = 4.07 S_d^2$$

$$LI (0) = -4.07 S_d^2$$

S_d^2 = Variancia de las diferencias

D_1, D_2 = Resultados analíticos de cada par de muestras

n = Número de pares de muestras

En el APENDICE F, se ejemplifica una aplicación del método de CuSum.

8.4 Método de Shewhart

W. A. Shewhart en la década de los 20, desarrolló la teoría básica de este método de cartas de control, para procesos con producción de grandes cantidades de artículos, han sido adoptados para control de las operaciones de laboratorios (pocos resultados en una base intermitente).

Al igual que el método de CuSum, se puede preparar cartas de control de -

precisión usando datos analíticos obtenidos de muestras por duplicado, y cartas de control de la exactitud a partir de muestras sintéticas por duplicado.

Se utilizan ciertos factores, que se enlistan en la TABLA No.17, los cuales dependen de como están agrupados los datos, el tamaño de cada lote y el tipo de carta que se está calculando.

TABLA No. 17

FACTORES NUMERICOS PARA EL METODO DE SHEWHART

OBSERVACIONES EN EL SUBGRUPO (n)	FACTOR A_2	FACTOR D_4
2	1.88	3.27
3	1.02	2.58
4	0.73	2.28
5	0.58	1.12
6	0.48	2.00
7	0.42	1.92
8	0.37	1.86

Se reconoce intrínsecamente en el método de Shewhart que hay variaciones en todos los métodos, de tal manera que ningún procedimiento es tan perfecto - que siempre dé el mismo valor.

Si se obtiene el mismo valor exactamente, se debe a que el aparato usado para medir el proceso no es suficientemente sensible o la persona que hace la - medición no lo está haciendo correctamente.

Para nuestros propósitos, la diferencia registrada entre muestras por du-

plicado nunca debe ser menor que la mitad del límite detectable mínimo del parámetro bajo consideración.

8.4.1. Carta de control de la precisión

Para construir estas cartas deben recolectarse datos de 15 a 20 muestras los cuales se corren por duplicado bajo condiciones controladas.

Una vez que se tienen estos datos, se siguen los siguientes pasos:

- a) Enlistar el rango (R) para cada par de muestras, el cual es el valor absoluto de la diferencia entre cada par de muestras duplicadas.
- b) Calcular el rango promedio (\bar{R}) sumando la lista de valores de R y dividiendo por el número de pares de muestras.

$$\bar{R} = \frac{\sum R}{n}$$

- c) Calcular el límite de control superior (LCS) para cada rango de acuerdo a la fórmula:

$$LCS_R = D_4 \bar{R}$$

donde: D_4 es una constante que depende del número de unidades en el subgrupo.

- d) Calcular el límite de advertencia superior (LAS) para el rango de acuerdo con la fórmula:

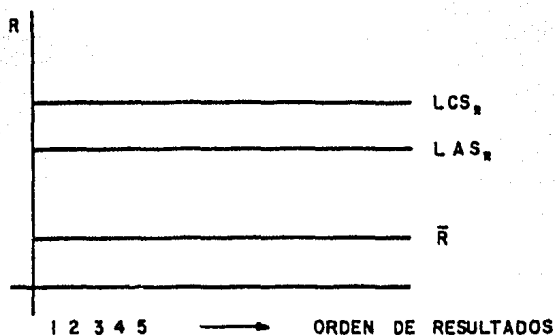
$$LAS_R = 2/3 (D_4 \bar{R} - \bar{R}) + \bar{R}$$

Esta fórmula para el caso de muestras por duplicado se reduce a:

$$LAS_R = 2.51 \bar{R}$$

Este LAS corresponde al nivel de confianza del 95%

- e) Graficar \bar{R} , LAS y LCS de la siguiente manera:



- f) La carta de control de precisión está completa y puede usarse para graficar valores de R para muestras por duplicado subsiguientes - para determinar si el sistema está en control, fuera de control - (valor de R graficado por arriba de LCS), y para detectar cualesquiera tendencias que se desarrollen en el sistema.

8.4.2 Cartas de control de la exactitud

Como en el caso anterior, estas cartas se desarrollan recolectando datos de muchas muestras, mínimo 15 a 20 tratándose en este caso de muestras sintéticas bajo condiciones controladas. Una vez hecho esto, deben seguirse los siguientes pasos para construir las cartas de control de exactitud:

- a) Forme subgrupos con los datos. Enliste el rango (R) y el promedio (\bar{X}) de cada subgrupo de datos, donde

$$\bar{X} = \frac{\sum d \text{ encontrado} - \text{verdadero}}{n}$$

- b) Calcular el rango promedio (\bar{R}) sumando la lista de valores R y dividiendo por el número de subgrupos:

$$\bar{R} = \frac{\sum R}{n}$$

- c) Calcular el límite de control superior para el rango (LCS) de acuerdo con la fórmula:

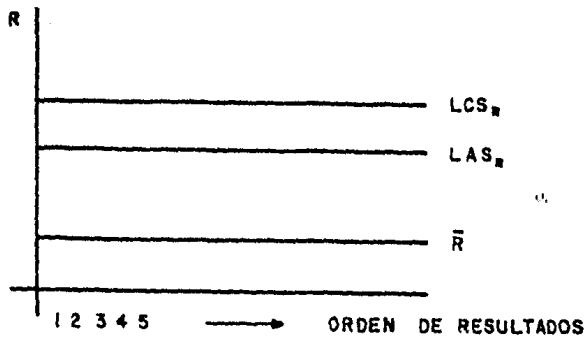
$$LCS_R = D_4 \bar{R}$$

Donde: D_4 es una constante que depende del número de unidades en el subgrupo.

- d) Calcular el límite de advertencia superior para el rango de acuerdo con la fórmula

$$LAS_R = 2/3 (D_4 \bar{R} - \bar{R}) + \bar{R}$$

- e) Grafique \bar{R} , LAS_R y LCS_R de la siguiente manera:



- f) Regresando a los valores de \bar{x} , calcular el $LCS_{\bar{x}}$ por la fórmula:

$$LCS_{\bar{x}} = A_2 \bar{R}$$

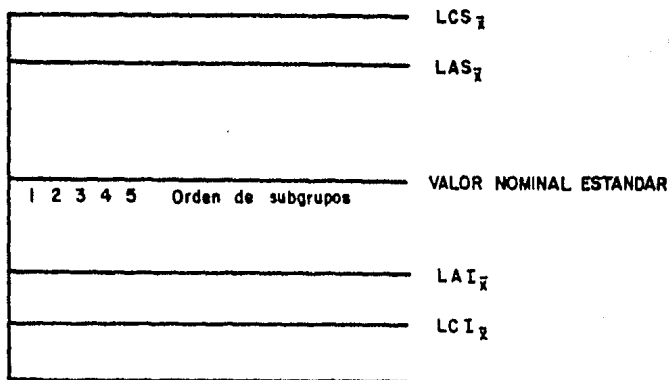
Donde: A_2 es una constante que depende del número de unidades en el subgrupo.

- g) Calcular el límite de advertencia superior por la fórmula:

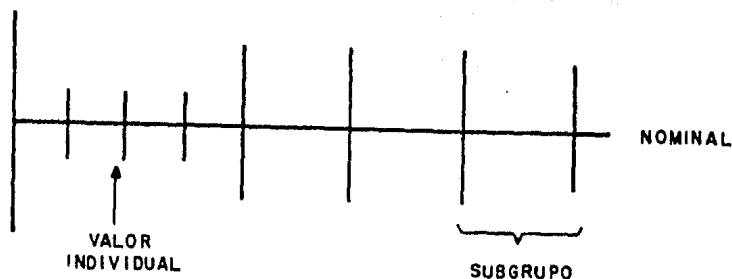
$$LAS_{\bar{x}} = 2/3 A_2 (\bar{R})$$

El límite de advertencia inferior $LAI_{\bar{x}}$, y el límite de control inferior $LCI_{\bar{x}}$ son simplemente los valores negativos de $LAS_{\bar{x}}$ y $LCS_{\bar{x}}$, respectivamente.

- h) Graficar ahora, el valor nominal estándar (hecho igual a cero), $LAS_{\bar{x}}$, $LCS_{\bar{x}}$, $LAI_{\bar{x}}$ y $LCI_{\bar{x}}$ de la siguiente manera:



- i) Se grafican las diferencias individuales preparando la siguiente -
gráfica:



- j) Todos los datos futuros pueden graficarse en estas cartas para de-
terminar si el sistema está bajo control, fuera de control, o de-
tectar cualquiera tendencias que se desarrollen en el sistema.

En el APENDICE G se muestra una aplicación del método de Shewhart.

8.5 Método t de Student

El método de t de Student se basa en la utilización de la distribución de t de Student, la cual fue investigada por primera vez por W. S. Gosset a principios del s. XX.

Este método es utilizado para poblaciones pequeñas, como es el caso de un número limitado de análisis en el laboratorio. Para su aplicación, se hace la hipótesis de que la población de la cual se tomó la muestra (que es la que

se conoce) tiene una distribución normal. No se conoce la desviación estándar de la población y se usa la desviación estándar de la muestra S .

La variable aleatoria "t" de la distribución de Student queda definida - como sigue:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{n}}$$

donde: \bar{x} = promedio de la muestra

μ_0 = media de la población normal

s = desviación estándar de la muestra

n = número de determinaciones ($n < 30$)

La forma general de una distribución t es similar a la de una distribución normal, ya que ambas tienen forma de campana y son simétricas con respecto a la media. La distribución t tiene media cero, pero su variancia depende del parámetro ν , llamado número de grados de libertad. ν se define como:

$$\nu = n - k$$

donde: n es el tamaño de la población y k el número de parámetros a determinar. Generalmente k es igual a 1, y el parámetro que nos interesa investigar es la media.

Cuando $n \rightarrow \infty$ y por ende $\nu \rightarrow \infty$ la distribución t se aproxima a la distribución normal.

La tabla que se anexa en el apéndice H contiene valores de t_{α} a distintos valores de ν , donde t_{α} es tal que el área bajo la curva de distribución t (tomada a la derecha) es igual a α . En la Fig. 18 se ve una descripción --

del significado de t_{α}

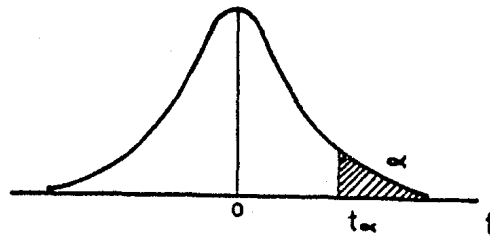


FIG. 18

DISTRIBUCION t de student

En la tabla mencionada anteriormente se dan valores de t_{α} a la derecha de la media. Por simetría, para $\alpha > 0.50$, el valor correspondiente es el negativo del valor simétrico a la derecha. en otras palabras, $t_{1-\alpha} = -t_{\alpha}$.

α representa una probabilidad, de la misma manera que el área bajo la curva en la distribución normal es una probabilidad.

En las pruebas de hipótesis más comunes, deben plantearse dos alternativas o cursos de acción posibles que se denotarán como H_0 (hipótesis nula) y H_1 (hipótesis alternativa). Se contrastará la hipótesis nula de que la media de una población de resultados obtenidos en el análisis de un parámetro es igual a su valor conocido de antemano (μ_0), frente a una alternativa conveniente; - es decir, se ha de contrastar $H_0: \mu = \mu_0$ frente a una de las siguientes alternativas: $H_1: \mu < \mu_0$, $H_1: \mu > \mu_0$ ó $H_1: \mu \neq \mu_0$.

Hipótesis alternativa	Rechazar H_0 si para $n - 1$ grados de libertad
$\mu < \mu_0$	$t < -t_{\alpha}$
$\mu > \mu_0$	$t > t_{\alpha}$
$\mu \neq \mu_0$	$t < -t_{\alpha/2}$ ó $t > t_{\alpha/2}$

Regiones críticas para contrastar $H_0: \mu = \mu_0$

En el APENDICE I se da una aplicación del método t de Student

8.6 Método del error total

Este método utiliza la desviación estándar como medida de precisión y los errores medio y relativo como medida de la exactitud

Para decidir si un método es aceptable, el error total se define como sigue:

$$\text{Error total (\%)} = \text{Error relativo (\%)} + 2 \left(\frac{\text{desviación estándar}}{\text{media sin extremos}} \right)$$

$$\text{Error relativo (\%)} = \frac{\text{valor verdadero} - \text{media sin extremos}}{\text{No. de valores elegidos}}$$

$$\frac{\text{desviación estándar}}{\text{media sin extremos}} = \frac{\text{Desviación estándar}}{\text{media sin extremos}}$$

La eficiencia del grupo de laboratorios, se clasifica de acuerdo con el error total, en los siguientes niveles:

Excelente: cuando el error total $< 25\%$

Aceptable: cuando el error total se encuentra entre el 25% y 50%

Inaceptable: cuando el error total $> 50\%$

El método es usado también en estudios cooperativos; no distingue el tipo de error y sólo determina la eficiencia del grupo de laboratorios en estudio.

Para eliminar valores extremos se puede utilizar el método de Dixon que se basa en el cálculo del rango. Si las observaciones en la muestra tiene rango, los valores individuales pueden identificarse como $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$. No importa si el rango está en orden ascendente o descendente. La prueba de los extremos de Dixon da el cociente máximo de diferencias entre observaciones con rangos extremos que se pueden esperar para diferentes niveles de probabilidad y para diferentes tamaños. El APENDICE J da los cocientes de prueba y los valores separados máximos. Si el cociente calculado excede al cociente máximo tabulado, el valor extremo puede rechazarse con el riesgo de error establecido por el nivel de probabilidad. También se conoce como prueba Q.

En el APENDICE K se señala una aplicación de este método del error total.

8.7 Método de Límites de Aceptación

Las gráficas de control son una representación esquemática de los datos de un experimento o de un estudio, en la cual se compara la variabilidad de los datos generados por los laboratorios colaboradores con la variabilidad promedio obtenida por el laboratorio de control de calidad. Por lo tanto es un análisis gráfico de la varianza.

La medición de una variable está sujeta a pequeñas variaciones debido a cualquier posibilidad aislada; esta posibilidad de variación es aceptable a menos de que influya una causa exterior. Es posible definir límites estadísticos para esta posibilidad de variación inherente a la medición de toda variable.

Las distribuciones normales pueden ser descritas mediante dos parámetros:

- a) la media aritmética, \bar{X} , y
- b) la desviación estándar, σ .

La media localiza el centro de la distribución y la desviación estándar describe la amplitud de los datos.

Hay varias formas para fijar los límites de aceptación. Estos van a variar de acuerdo con el uso que se les dé a los resultados de los análisis. Para una distribución normal se pueden fijar los límites de aceptación con la ayuda de los coeficientes de aceptación o valores críticos Z_c . De los límites de aceptación se pueden obtener los coeficientes de aceptación.

TABLA No. 18
 VALORES DEL COEFICIENTE DE ACEPTACION Z_c

Lím. de acept.	99.73%	99%	96%	95%	90%	80%	68.27%	50%
Z_c	3.0	2.58	2.05	1.96	1.645	1.28	1.00	0.6745

Por lo general los límites de aceptación se fijan con (2σ) ó 1.96σ

$$\begin{aligned} \text{LSC} &= \bar{X} + 2\sigma & \text{LSC (95\%)} &= \bar{X} + 1.96\sigma \\ \text{LIC} &= \bar{X} - 2\sigma & \text{LIC (95\%)} &= \bar{X} - 1.96\sigma \end{aligned}$$

Donde:

LSC = Límite superior de control

LIC = Límite inferior de control

\bar{X} = Media aritmética de las determinaciones de control de calidad

σ = Desviación estándar de las determinaciones de control de calidad.

Este método es ampliamente usado en control de calidad interno, sin embargo también se puede usar para el control de calidad externo para dar a conocer si los resultados obtenidos caen dentro o fuera de los límites de aceptación.

Esta evaluación no proporciona información sobre el tipo de error, ya que sólo indicará el laboratorio que está fuera de control por aplicar una metodo-

logía inadecuada.

En el APENDICE L se muestra un ejemplo del método de límites de aceptación.

8.8 Curvas de calibración

Un número muy alto de los análisis realizados en laboratorios de aguas, se realizan por métodos colorimétricos (espectrofotométricos); entre otros parámetros como: sulfatos, nitratos, nitritos, sustancias activas al azul de metileno (detergentes), arsénico, fosfatos totales, ortofosfatos, fenoles, cianuros cromo hexavalente, etc.; dependen de curvas de calibración bien hechas.

Nuevas curvas de calibración por parámetros, deben hacerse cada vez que se cambia de analista (rotación de parámetros), cuando se hacen nuevos reactivos o bien cuando se utiliza otro espectrofotómetro. Por lo que la vigencia de una curva de calibración (y la ecuación respectiva) tendrá vigencia por un tiempo determinado, sólo muy pocos meses en laboratorios grandes y aproximadamente un año en laboratorios con pocos analistas; lo cual hace a las curvas de calibración una fuente potencial de gran número de errores, porque el analista al dar por buena una curva mal hecha, estará generando involuntariamente resultados analíticos malos, hasta el momento en que éstos sean detectados por algunos de los controles existentes.

Algunas de las normas que deben establecerse para la generación de curvas de calibración correctas son:

- a) Desarrollo adecuado del método químico. Obtener mínimo cinco puntos preferible más de siete puntos.
- b) Ajuste de los datos (concentración - absorbancia) por un método ma-

temático adecuado (método de los mínimos cuadrados)

- c) Calcular el coeficiente de correlación, para ver el grado de ajuste de los datos.
- d) Graficar las curvas (con su ecuación) en forma adecuada.
- e) Persona diferente al analista que hizo la curva debe revisar el cálculo matemático.
- f) A pesar de que las curvas son propias de cada analista, parámetro, reactivos e instrumento, deben parecerse, por lo que conviene compararlas con anteriores. Esto a veces permite detectar errores en -- las diluciones al preparar la curva.
- g) Probar la curva con muestras de valor conocido.

Por su gran uso, a continuación se menciona la técnica de ajuste por mínimos cuadrados y la de correlación lineal.

Algunas curvas requieren ajuste de tipo curvilíneo, por no seguir la Ley de Beer, pero no son usuales en análisis de aguas, o en su defecto se tiende a trabajar en el ámbito que obedece a la Ley de Beer.

8.8.1 Método de mínimos cuadrados

El método consiste en ajustar los puntos dados a una recta, de manera que la suma de los cuadrados de las distancias de estos puntos (medidos verticalmente) hasta la recta sea mínimo. La recta de ajuste obtenida es la que mejor relaciona las variables.

Este ajuste de los datos experimentales tiene la ventaja de ser independiente del juicio del analista.

Las ecuaciones involucradas son las de la recta y las del cálculo de la pendiente y el intercepto.

$$Y = m x + b$$

$$m = \frac{n \sum x Y - \sum x \sum Y}{n \sum Y^2 - (\sum Y)^2}$$

$$b = \frac{\sum Y^2 \sum x - \sum Y \sum x Y}{n \sum Y^2 - (\sum Y)^2}$$

Usualmente se toma "X" para la variable que se considera exacta (concentración del parámetro) y "Y" para la variable que va absorber las fluctuaciones (absorbancia); "n" se refiere al número de observaciones (pares de valores X -Y)

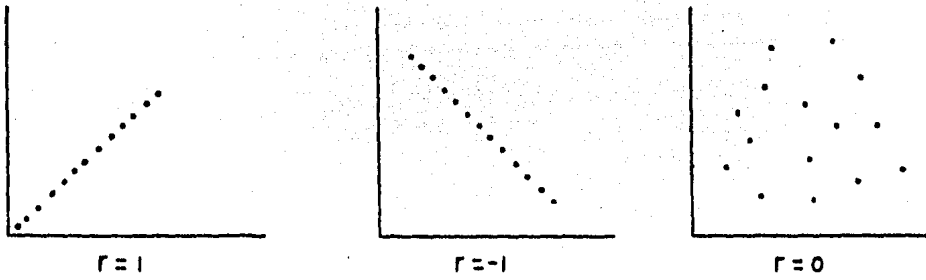
Para calcular las constantes deben calcularse primero los valores $\sum X$, $\sum Y$, $\sum Y^2$ y $\sum XY$. En el APENDICE M se muestra el cálculo de una curva de calibración, el ajuste por mínimos cuadrados y el cálculo del correspondiente coeficiente de correlación.

8.8.2 Coeficiente de correlación.

El coeficiente de correlación, "r", se emplea para medir la tendencia de los datos experimentales a seguir una relación lineal.

La variación del coeficiente de correlación "r" debe de estar entre - 1 y + 1. Cuando $r = \pm 1$, se dice que hay una correlación lineal perfecta entre las variables. Para $r = 0$, no existe correlación definida. En caso de que se obtenga para r, algún otro valor diferente a 1, la curva se aceptará o rechazará al consultar la tabla de coeficiente de correlación, que se muestra en el APENDICE N, en función de los grados de libertad y el porcentaje de probabilidad escogido

FIG. 19



COEFICIENTE DE CORRELACION LINEAL

Las ecuaciones para el cálculo "r" son las siguientes:

$$r = \frac{SXY}{\sqrt{(SX^2)(SY^2)}}$$

Donde:

$$SX^2 = n \sum X^2 - (\sum X)^2$$

$$SY^2 = n \sum Y^2 - (\sum Y)^2$$

$$SXY = n \sum XY - (\sum X)(\sum Y)$$

CAPITULO 9

PRUEBAS INTERLABORATORIALES

La frase pruebas interlaboratoriales, significa que está involucrado más de un laboratorio; otra frase muy utilizada es la de pruebas colaborativas, don de una serie de laboratorios reportan resultados analíticos sobre las mismas - muestras, a objeto de que sus resultados sean comparados, La evaluación que se realiza es usualmente estadística.

Este tipo de control de calidad es llamado externo y debe existir como - un complemento del control de calidad interno.

Muchos laboratorios cooperan en redes de vigilancia de la calidad de -- aguas superficiales, subterráneas, o bien suministran resultados analíticos pa ra sistemas de información de la calidad del agua (banco de datos), en cuyos - casos es indispensable la validez de los datos, pero también la comparabilidad entre los mismos.

Las pruebas interlaboratoriales permiten cuantificar la eficiencia de -- trabajo de los laboratorios al compararlos entre sí; permite conocer y clasifi ficar los errores cometidos; constituyen una herramienta útil para evaluar mé- todos analíticos, al probarlos en condiciones diferentes de operaciones; permi ten la comparación de dos métodos analíticos al evaluarlos en diferentes labo- ratorios y en general permiten evaluar tanto la confiabilidad del laboratorio, como de los métodos empleados.

Como es de suponerse, resulta más complicada la evaluación de resultados de diferentes laboratorios, tanto desde el aspecto de competencia del programa, como del estudio estadístico, puesto que los datos obtenidos presentan más va- riaciones entre ellos, que los datos obtenidos por un laboratorio en particular.

Las variaciones radican en diferentes aspectos tales como el analista, el ambiente, el equipo, la instrumentación y los reactivos, lo que da mayor dispersión a los resultados del grupo, que a los resultados individuales, donde una serie de factores se mantienen constantes.

En el presente capítulo se tocarán dos aspectos básicos: a) la planeación de pruebas cooperativas y b) métodos estadísticos para evaluación de resultados de las pruebas.

En el primer aspecto, se tocarán características generales de las pruebas y en segundo se mencionará el método de Youden, la prueba de los niveles y la prueba "F"; es de aclararse que también se utilizan otros métodos como son el método de las variancias, la prueba de rugosidad, el método de los histogramas, el método de los coeficientes de variación o bien algunos de los ya mencionados anteriormente (error total, límites de aceptación, etc.).

9.1 Planeación de pruebas colaborativas

La experiencia indica que este tipo de pruebas suele llevar bastante tiempo y esfuerzo, por lo que una adecuada planeación es vital, el encadenamiento en etapas del esquema general es un paso lógico, para ganar tiempo y ganar experiencia, debe además prever la posibilidad de reajustes al esquema.

La característica fundamental del sistema, será poder asegurar la fiabilidad de los datos analíticos, a través del análisis en colaboración.

Debe definirse el nivel de trabajo (regional, nacional o internacional). La primera pregunta que surge es cuántos laboratorios se necesitan, y la verdad es que no hay una respuesta definitiva, un número pequeño de laboratorios proveen una base inadecuada para afirmar cuántos laboratorios varían entre ellos

con respecto a los errores sistemáticos; un número grande aumentará la certeza de las inferencias concernientes a la población total de los laboratorios, pero proporcionalmente aumentará las complicaciones del trabajo. Las cifras usualmente varían de seis a treinta laboratorios cooperantes.

El plan debe ser conocido por todos los participantes, para que todos sientan el compromiso de cumplir con las diversas etapas establecidas.

La figura 20, muestra un esquema general de pruebas interlaboratoriales, algunas veces utilizado.

Obviamente uno de los laboratorios fungirá como coordinador o laboratorio central y será el responsable de todo el desarrollo del esquema, deberá definir el programa global, el número de participantes, los parámetros a analizar, proveer las muestras, recolectar la información, hacer la evaluación estadística y formular el informe final.

Es conveniente que el grupo de trabajo, esté formado por personal del laboratorio coordinador y haya representantes de los laboratorios participantes.

La selección de los parámetros a determinar, es fundamental, primero deben ser importantes desde el punto de vista de evaluación de calidad del agua, segundo deben ser preferiblemente del grupo que no requieren instrumentación muy complicada o de alto costo para su determinación, en esencia es conveniente que sean del grupo básico, para que todos los laboratorios participantes lo hagan dentro de su cuadro normal de análisis.

En etapas más avanzadas es posible incluir parámetros de sustancias de significancia por su toxicidad, persistencia o por ser bioacumulables, aunque una limitación a éstos es que se requieren usualmente técnicas instrumentales más avanzadas (espectrofotometría de absorción atómica y cromatografía) lo cual limitaría excesivamente el número de participantes.

Los parámetros deben ser físicos o químicos, deben descartarse los de ti-

po microbiológico, por la inestabilidad de las muestras (crecimiento biológico) y por las dificultades adicionales del manejo de la información de esos resultados (usualmente estadísticos).

Es conveniente definir la exactitud requerida para cada parámetro, porque esto permite utilizar diferentes métodos analíticos, siempre y cuando tengan la exactitud y el límite de detección requerido. El utilizar todos el mismo método significa una simplificación y en algunos casos una obligación para aquellos parámetros no específicos (por ejemplo DBO, sólidos suspendidos) donde el resultado depende del método y de otra manera no es posible compararlos.

Es conveniente usar métodos lo suficientemente probados y de uso habitual por el laboratorio, porque esto asegura una descripción y aplicación clara del mismo. Esta descripción es importante, en caso de métodos diferentes, por si el laboratorio coordinador tiene necesidad de examinarlos.

Las muestras que se despachen a los laboratorios participantes deben ser idénticas y enviadas en envases de vidrio con cierre hermético para minimizar el cambio de composición durante su traslado.

Las muestras sintéticas requieren de una cuidadosa preparación, analizarlas por períodos de tiempo en forma repetida, hasta comprobar su estabilización y el valor real de concentración.

El envío de las muestras debe hacerse en forma simultánea y contar con respuestas para el caso de que las iniciales se rompieran o extraviaran. Junto con las muestras se enviará información sobre su manipulación y formas de reporte de resultados.

Generalmente a cada laboratorio se le asigna un número código confidencial, sólo conocido por él y por el laboratorio coordinador.

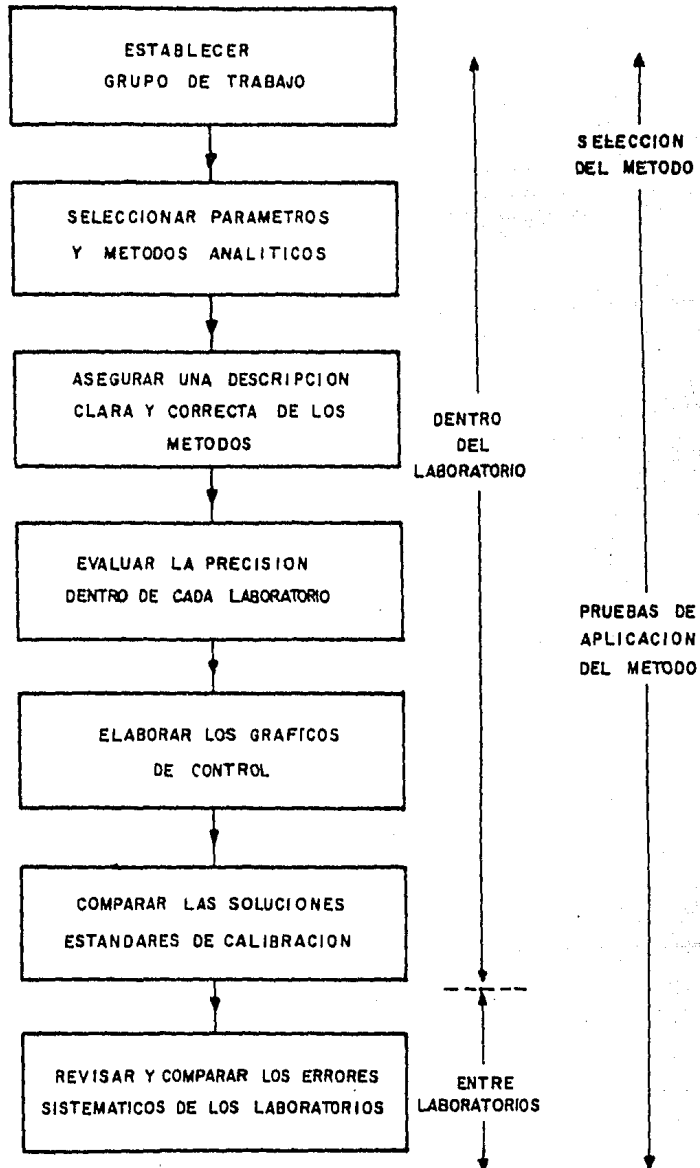
Muchas muestras requieren ser enviadas concentradas (por estabilidad y por más fácil manejo), deben llevar instrucciones detalladas, sobre su preparación hasta el punto en el cual deben ser analizadas.

Recibidos los resultados individuales, el laboratorio coordinador efectuará la evaluación estadística y el informe final con las conclusiones que de ella se deriven, los resultados se harán conocer a los participantes.

Durante el desarrollo del programa, el laboratorio central o el grupo de trabajo, deben de estar en capacidad de dar asistencia técnica, para minimizar las dificultades en el cumplimiento de las diversas etapas.

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA METODOLOGIA SEGUIDA PARA LOGRAR
LA EXACTITUD DE LOS RESULTADOS ANALITICOS
EN PRUEBAS COOPERATIVAS

FIG. 20



9.2 Método de Youden

Con el objeto de medir la precisión de un método de análisis, se puede utilizar el Método de Youden. Este es un método gráfico que exige un análisis estadístico más complejo para hacer estudios de evaluación interlaboratorial, permitiendo hacer inferencias en cuanto a los errores cometidos al generar una población de datos y clasificar sus errores.

Para llevar a cabo este método, como ya se mencionó, es necesario que cada laboratorio participante analice dos muestras. A cada par de resultados se le denomina X (muestra natural) y Y (muestra sintética). Con la media de estos resultados (descartándose los valores extremos para este cálculo) se localizará en un sistema de coordenadas el punto (\bar{X}, \bar{Y}) , que será el punto de intersección del eje 'x' que es el que cubre el ámbito de la muestra X, y el eje 'y' que es el que cubrirá el ámbito de la muestra Y, formando de esta manera cuatro cuadrantes.

Cada pareja de resultados suministrados por los laboratorios se utilizan para localizar un punto en la gráfica, originando de esta manera un diagrama de dispersión.

Con fines de interpretación se traza una recta de 45° de pendiente positiva que pase por (\bar{X}, \bar{Y}) .

Si no hubiera errores en el método, todos los participantes deberían obtener los mismos resultados y por lo tanto la localización de sus puntos será en (\bar{X}, \bar{Y}) . El hecho de que haya dispersión en los datos, implica la existencia de errores analíticos que pueden ser de tres clases:

- Errores irregulares: Se presentan cuando se tiene un alto resultado para una muestra y bajo para otra. Aumenta la variabilidad de un laboratorio. Son de fácil detección por su posición en la gráfica y deben ser descartados.

- Errores aleatorios: Si el error involucrado es del tipo aleatorio, los puntos se distribuyen uniformemente alrededor de (\bar{X}, \bar{Y}) ; a este error se le llama variabilidad analítica y siempre debe esperarse su existencia.
- Errores sistemáticos: Si existe un error de tipo sistemático, los puntos tienden a agruparse a lo largo de la línea de 45° . A este error se le conoce también como sesgo de laboratorio y es originado por la mala interpretación del método, mal manejo del aparato, mala preparación y calibración de reactivos, reactivos de baja calidad, diferente calibración o puesta en cero de los instrumentos, etc.

En la FIGURA 21 se esquematiza en forma gráfica las diferentes posibilidades de presencia de los errores aleatorios, y sistemáticos en los resultados analíticos.

En la mayoría de los casos, se presenta una combinación de estos dos tipos de errores aleatorios y sistemáticos, tendiendo los datos a formar una distribución elíptica a lo largo de la recta a 45° .

Los límites de confianza, consisten en círculos concéntricos, trazados con radios que se obtienen de la siguiente manera:

1. Calcular $T = X + Y$ para cada laboratorio
 $T =$ suma de los resultados para ambas muestras
2. Calcular $D = X - Y$ para cada laboratorio
 $D =$ diferencia de los resultados para ambas muestras
3. $(S_T)^2 = \frac{\sum (T - \bar{T})^2}{2(n-1)}$

La varianza $(S_T)^2$ es la varianza entre laborato--
rios

\bar{T} = promedio de las sumas

n = número de pares de muestras

$$4. \quad (S_D)^2 = \frac{\sum (D - \bar{D})^2}{2 (n - 1)}$$

La varianza $(S_D)^2$ es la varianza residual (aleato--
ria)

\bar{D} = promedio de las diferencias

$$5. \quad S_D = \sqrt{(S_D)^2}$$

$$6. \quad (S_B)^2 = \frac{(S_T)^2 - (S_D)^2}{2}$$

$$7. \quad S_B = \sqrt{(S_B)^2}$$

donde S_B es la desviación estándar del sesgo de
los datos

8. Calcular los límites de confianza circular

$$LC \quad (68\%) = 1.552 \quad (S_D)$$

$$LC \quad (95\%) = 2.45 \quad (S_D)$$

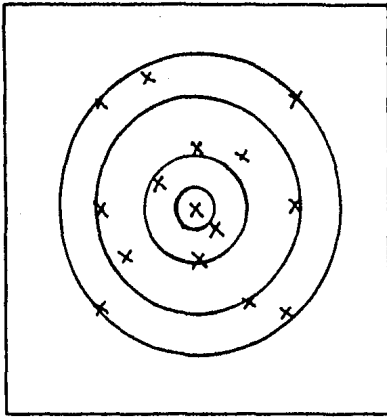
$$LC \quad (99\%) = 3.04 \quad (S_D)$$

9. Hacer análisis en función de la situación de cada punto en la gráfi--
ca.

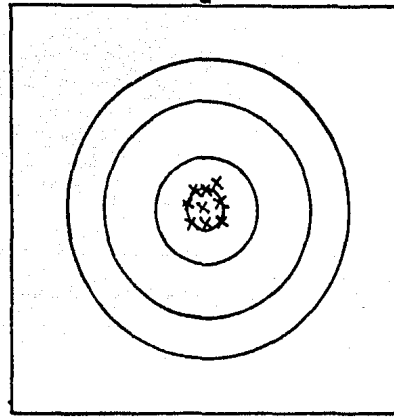
En la Figura 22 se muestra un grafico del metodo de Youden y en el Apéñdi--
ce 0 se da una aplicación a resultados colaborativos de análisis de aguas, por
este método estadístico.

ERRORES ALEATORIOS Y SISTEMÁTICOS.

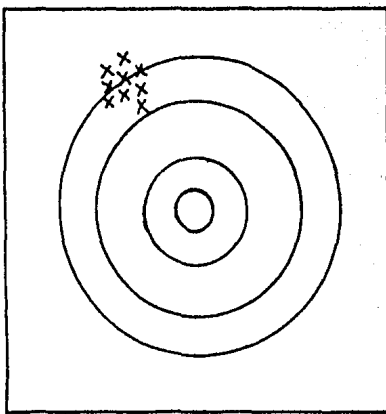
FIG. 21



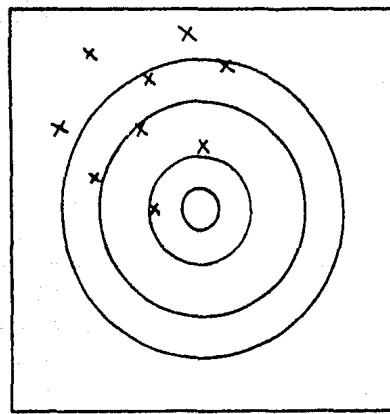
a) Errores aleatorios grandes
No hay errores sistemáticos.



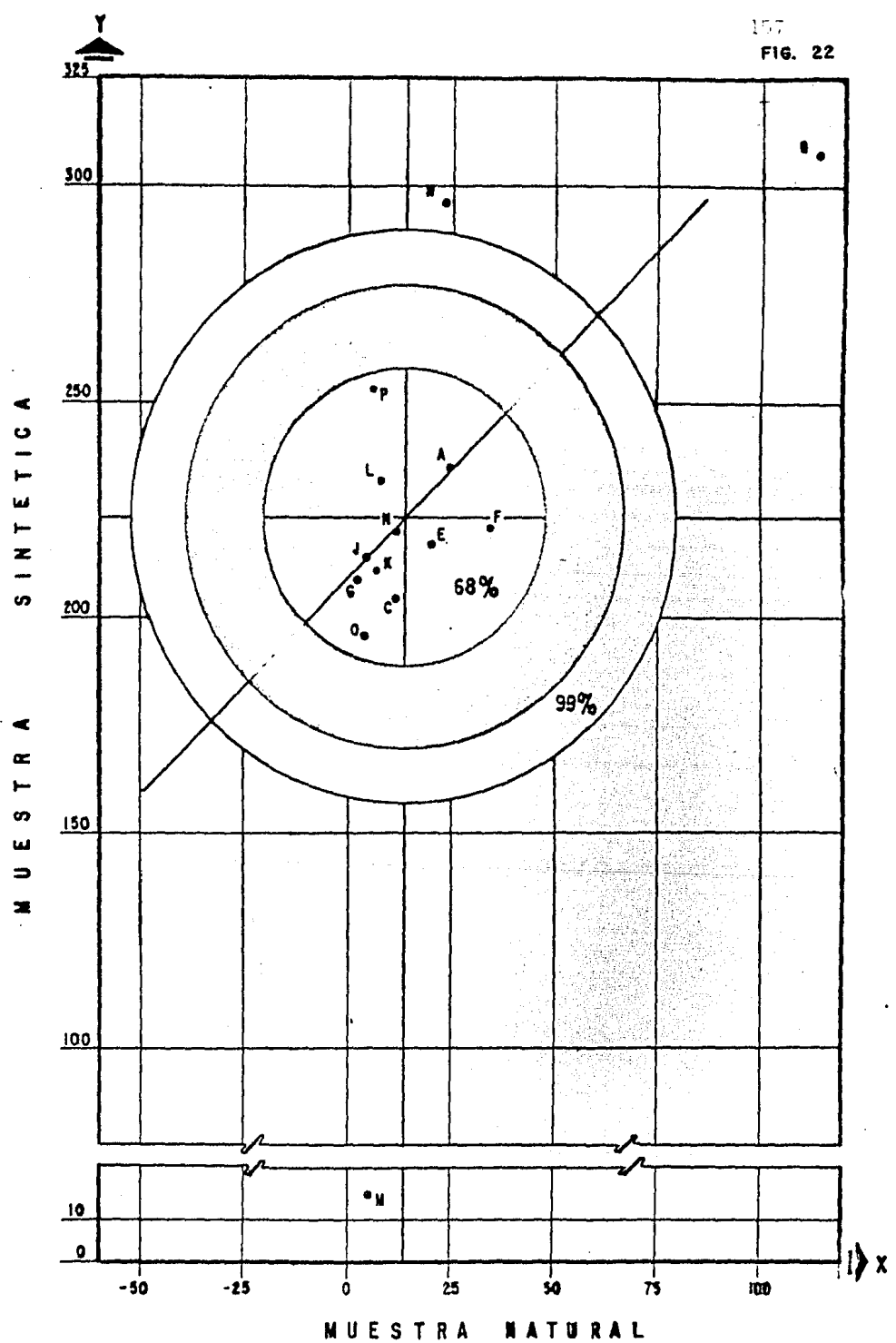
b) Errores aleatorios pequeños
No hay errores sistemáticos



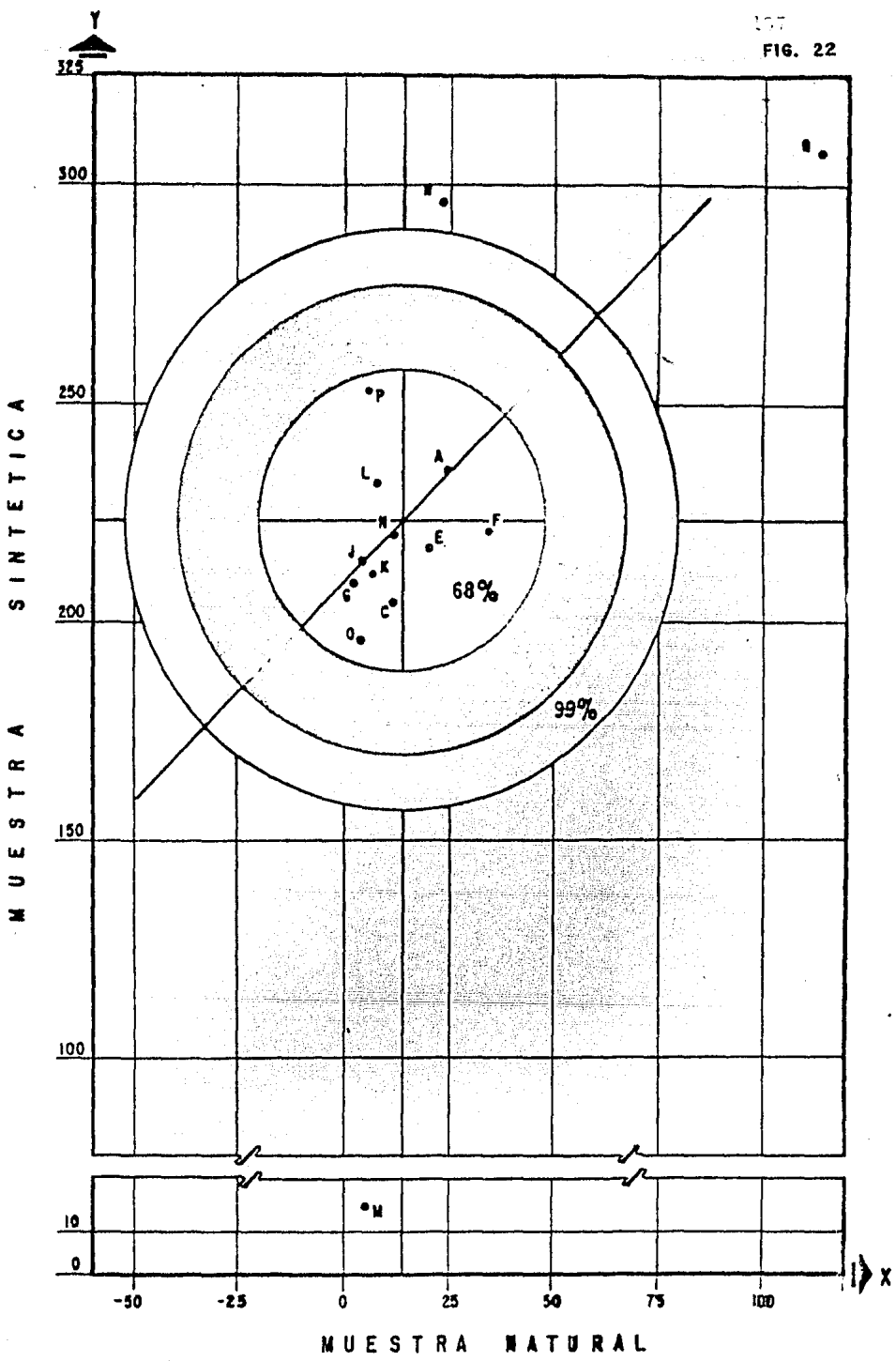
c) Errores aleatorios pequeños
Errores sistemáticos grandes



d) Errores aleatorios grandes
Errores sistemáticos grandes



DQO - METODO YOUTDEN



DQO - METODO YOUTDEN

9.3 Método de la Prueba de Niveles

Por medio de esta prueba se puede determinar si un laboratorio tiene errores sistemáticos apreciables individualmente. Para ello se ordenan los resultados en forma ascendente, dándole el nivel 1 al valor analítico más elevado de la muestra natural y en otra columna el valor que corresponda para la muestra sintética; el nivel 2 a la siguiente cantidad y así sucesivamente. Cuando dos laboratorios coinciden en sus resultados se les asigna el nivel $X + 1/2$. Cuando tres laboratorios coinciden en sus resultados se les otorga el nivel $X + 1$.

La suma de los niveles debe ser igual a $n(n + 1)/2$ donde n es el número de laboratorios. Es muy común que en la práctica se encuentren resultados coincidentes en grupos de dos, tres o más comprometiendo la posibilidad de otorgar niveles sucesivos a valores que son iguales y lo que se hace es repetir el promedio de la suma de los niveles sucesivos en niveles del mismo orden. Suponiendo que el siguiente laboratorio tiene asignado un valor único, se le otorgará el nivel que le correspondería si no hubiera valores repetidos.

Cada laboratorio recibe una clasificación igual a la suma de los niveles individuales. Para M muestras, 2 en este caso, la clasificación más pequeña posible es M y la mayor clasificación posible es nM .

Los laboratorios que caigan en extremo presentan errores sistemáticos considerables. La calificación de los laboratorios que cometan únicamente errores aleatorios debe andar alrededor de $M(n + 1)/2$

En el Apéndice P se tiene una aplicación de la prueba de niveles.

9.4 Prueba F

La prueba F es un análisis estadístico para detectar la presencia de errores sistemáticos. El parámetro F se calcula por la relación de varianzas

$$F = \frac{(S_d)^2}{(S_r)^2}$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum (T_i - \bar{T})^2}{2(n-1)}}$$

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{2(n-1)}}$$

donde:

F = parámetro detector de errores sistemáticos

S_d = desviación estándar de los datos

T_i = suma de los valores particulares ($X_i + Y_i$)

\bar{T} = la media de la suma de los valores particulares

n = número de colaboradores

n-1 = grados de libertad

S_r = desviación estándar de los datos libres de errores sistemáticos

D_i = diferencia de los valores particulares ($X_i - Y_i$)

\bar{D} = media de la suma de los valores particulares

Si están presentes errores sistemáticos, su efecto será el incrementar el numerador de la relación.

La sensibilidad de esta prueba para detectar la presencia de errores sistemáticos depende de los grados de libertad asociados con cada estimador. En la mayoría de las circunstancias, ambos estimadores tienen los mismos grados de libertad (uno menos que el número de laboratorios). La siguiente tabla demuestra los valores mínimos para F con 90, 95 y 99% niveles de confianza:

TABLA No. 19
VALORES F PARA GRADOS SELECCIONADOS DE LIBERTAD

NIVELES DE CONFIANZA (%)	GRADOS DE LIBERTAD							
	6	8	10	12	14	16	18	20
99	8.47	6.03	4.85	4.16	3.70	3.37	3.13	2.94
95	4.28	3.44	2.98	2.69	2.48	2.33	2.22	2.12
90	3.05	2.59	2.32	2.15	2.03	1.93	1.86	1.79

La relación requerida como evidencia de la presencia de errores sistemáticos decrece rápidamente con el incremento de los grados de libertad.

El estimador de la desviación estándar S_b^2 para la distribución de errores sistemáticos hace uso de S_d^2 . Los estimadores S^2 obtenidos anteriormente -- tienen la siguiente relación:

$$S_d^2 = 2 S_b^2 + S_r^2$$

Las diferencias han provisto al estimador S_r^2 , así que el estimador S_b^2 es obtenido tomando una mitad de $S_d^2 - S_r^2$.

Si S_d^2 resulta ser menor que S_r^2 esto es observado como un fenómeno de muestreo. Lo mejor que se puede concluir cuando los resultados de la fórmula - son valores negativos para S_b^2 , es que no se tiene evidencia de errores sistemáticos. Valores negativos para S_d^2 , no prueban la ausencia de errores sistemáticos. Valores negativos pueden fácilmente ocurrir si los grados de libertad son pequeños porque el error en el muestreo es grande. Entre más datos existan, serán más estables los estimadores.

CAPITULO 10

VALIDACION DE RESULTADOS ANALITICOS

La presentación de los resultados analíticos es en cierta forma la culminación del trabajo del laboratorio; es por ello que debe reunir ciertas condiciones: ser claros, concisos y fiel reflejo del resultado laboratorial.

En el presente capítulo se presentan algunos aspectos de la expresión de resultados, como son: formas de resultados, cifras significativas, reglas de redondeo y límites de detección.

En vista de que para el caso agua, la relación calidad - uso está alta--mente ligada, se señalan las Normas Mexicanas de Calidad de agua potable y algunos valores de calidad de agua establecidos por el Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas, que por su importancia legal son de obligatorio cumplimiento. Adicionalmente se mencionan las pautas de la Organización Mundial de la Salud para agua potable y valores típicos (o promedios) de aguas residuales de algunas de las principales ramas industriales del país.

La revisión de los resultados analíticos, usualmente por el jefe del laboratorio, es un hecho obligatorio, como un último control, para tratar de detectar posibles errores analíticos o resultados dudosos que requieran de observa--ciones. Aunque no hay sustituto para el conocimiento que se tenga sobre la --fuente donde provenga el agua y la experiencia del revisor, se dan algunos criterios generales valederos para la validación final de los resultados analíticos.

Finalmente, por ser cada vez mayor el volumen de datos analíticos, procesados en el campo del agua, se señala el interés por el desarrollo de sistemas de evaluación masiva de resultados..

10.1 Presentación de resultados analíticos

El resultado analítico, es el producto del laboratorio, su calidad y presentación dictarán finalmente la aceptación del mismo ante el usuario de la información.

10.1.1 Formas de resultados de exámenes de aguas.

Los resultados de exámenes de laboratorio deben presentarse preferiblemente en formas preimpresas y escritas a máquina.

Los datos requieren revisión antes y después de su mecanografiado, para detectar posibles errores analíticos y errores mecanográficos.

Las formas, son muy variables y cada laboratorio prácticamente desarrolla las que más se adapten a sus necesidades, generalmente en función de los análisis que habitualmente realiza.

Siempre deben llevar identificación del laboratorio (institución a la que pertenece), fechas (muestreo, recepción, análisis), identificación de la muestra, número de análisis (clave secuencial del laboratorio), por supuesto los resultados analíticos (parámetro, unidades y valor), observaciones, nombre y firmas de los responsables (analista o revisor y jefe de laboratorio).

En la Figura 23, se muestra un formato típico para la presentación de resultados, esta forma sirve para muestras individuales. La Figura 23, se ilustra una forma para muestras múltiples. La Figura 25, para agua potable.

En estudios particulares, como son por ejemplo el estudio de un cuerpo de agua, (río, lago, etc), o bien las descargas de una industria, se utiliza mucho cuadros o tablas donde se tabulan resultados analíticos (parámetros contra muestras), en estos casos es más fácil visualizar el esquema integral; puede completarse estas tablas con algunos valores estadísticos (promedios y rango de valores).

Como mínimo deben reportarse por duplicado, original al usuario y copia - para archivo del laboratorio, estas deben guardarse por períodos prolongados - (mínimo un año) para aclaraciones o comparaciones.

LABORATORIO DE ANALISIS DE AGUAS

Fecha de muestreo

Fecha de recepción

Fecha de análisis

Descripción

Análisis Físico-Químico y Bacteriológico No.:

CARACTERISTICAS BASICAS

pH		Grasas y Aceites (mg/l)	
Temperatura de campo (°C)		Sólidos Sedimentables (ml/l)	
		Materia Flotante (g/l)	

D E T E R M I N A C I O N E S

OD	(mg/l)		Cloruros (Cl ⁻) (mg/l)		
DBO	(mg/l)		Acidez	Anaranjado de Metilo	
DQO	(mg/l)		(Ca CO ₃) (mg/l)	Total	
NITROGENO (mg/l)	N (NH ₃)		Alcalinidad	Fenolftaleína	
	N (Orgánico)		(Ca CO ₃) (mg/l)	Total	
	N (NO ₂ ⁻)		S O L I D O S (mg/l)	ST	
	N (NO ₃ ⁻)			STF	
FOSFORO	PO ₄ ³⁻ (Total)			STV	
(mg/l)	PO ₄ ³⁻ (Orto)			SST	
S.A.A.M. (Detergentes)	(mg/l)		I	SSF	
Turbiedad (U.T.J.)			D	SSV	
Dureza (Ca CO ₃)	(mg/l)		O	SDT	
Sulfatos (SO ₄)	(mg/l)		S	SDF	
Fenoles (mg/l)				SDV	
Color			Conductividad	(micromhos/cm)	
			Coliformes	Totales	
			(NMP x 100ml.)	Fecales	

OBSERVACIONES:

Analizó:

Revisó:

Jefe de Laboratorio

LABORATORIO DE ANALISIS DE AGUAS

167

FIG. 24

REPORTE DE ANALISIS

Muestra: _____	No. de Control: _____	Procedencia: _____	
Fecha: _____	Muestreo: _____	Recepción: _____	Análisis: _____

DESCRIPCION	P A R A M E T R O S									

DESCRIPCION	P A R A M E T R O S									

DESCRIPCION	P A R A M E T R O S									

Observaciones : _____

Revisó

Jefe del Laboratorio

LABORATORIO DE ANALISIS DE AGUAS

Fecha de muestreo

Fecha de recepcion

Fecha de analisis

Descripcion

Analisis de Agua Potable N°

CARACTERISTICAS BASICAS

Temperatura °C			Color U. Pt- Co	Max. 10	
Conductividad μ mhos/cm			Olor		
Turbiedad U.T.J.	Max. 5		Sabor		

DETERMINACIONES

PARAMETRO	NORMA * mg / l	ANALISIS mg / l	PARAMETRO	NORMA * mg / l	ANALISIS mg / l
Solidos totales	500/1000		Alcalinidad F (Ca CO ₃)		
Solidos disueltos			Alcalinidad T (Ca CO ₃)	400	
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	250		Dureza total (Ca CO ₃)	300	
Cloruros (Cl ⁻)	250		Dureza carbonatos (Ca CO ₃)		
Nitratos (NO ₃ ⁻)	45		N- amoniacal (N)	0.50	
Fluoruros (F ⁻)	1.5		N- proteico (N)	0.10	
Cloro libre	0.2 - 1.0		N- nitritos (N)	0.05	
Arsenico (As)	0.05		N- nitratos (N)	5.0	
Zinc (Zn)	15		Carbonatos (CO ₃ ²⁻)		
Plomo (Pb)	0.10		Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)		
Selenio (Se)	0.05		Calcio (Ca)		
Magnesio (Mg)					
Hierro (como CaCO ₃)	0.03		Coliformes fecales (NMP/100ml)		
Cobre (Cu)	3.00		Coliformes fecales (NMP/100ml)	< 2	
Manganeso (Mn)	0.30				
Cromo + 6 (Cr)	0.05				
Fenol	0.001				

OBSERVACIONES

* NORMA: REGLAMENTO FEDERAL SOBRE OBRAS DE PROVISION DE AGUA POTABLE

Analizo:

Revisó:

Jefe de Laboratorio:

10.1.2 Expresión de resultados

Los resultados físico-químicos están expresados en mg/l, salvo algunos parámetros que requieren unidades especiales. Sólo deben registrarse las cifras significativas. Si las concentraciones son menores de 1 mg/l, a veces es conveniente expresarlas en microgramos por litro ($\mu\text{g/l}$), también debe usarse esta unidad cuando la concentración sea menor de 0.1 mg/l.

En expresión de resultados no se recomienda usar ppm, porque este varía con la densidad del agua, y en el caso de desechos líquidos de alta densidad se requiere hacer la corrección respectiva.

$$\text{ppm en peso} = \frac{\text{mg/l}}{\text{densidad}}$$

$$\% \text{ en peso} = \frac{\text{mg/l}}{10000 \times \text{densidad}}$$

En concentraciones mayores de 10000 mg/l, puede expresarse la concentración en por ciento, 1% es igual a 10000 mg/l, cuando la densidad es 1.00. Esto ocurre pocas veces en análisis de aguas.

10.1.3. Cifras significativas

El término cifras significativas es usado para describir el número de dígitos que se pueden reportar en un resultado y se refieren al número de dígitos que se conocen con certeza, excepto el último dígito el cual queda incierto.

El número de dígitos empleados da una idea de la precisión o confiabilidad del método analítico empleado.

Una analista que reporta 75.3 mg/l, está plenamente seguro del "75", pero incierto en el "3", que bien pudiera ser "2" ó "4", porque existe una inevitable incertidumbre en el método analítico.

Los ceros pueden ser o no cifras significativas, por ejemplo 4.7 g, con aproximación al mg, se reporta como 4.700 g.

El número de cifras significativas en un resultado depende de la exactitud del trabajo, no se deben presentar más cifras que las justificadas. La práctica común de requerir que las cantidades listadas en una columna tengan el mismo número de cifras a la derecha del último decimal, es justificada desde el punto de vista contable, pero no para el químico.

Por ejemplo la lectura de una bureta en "23.60 ml." debe reportarse así, indica que el analista se tomó la molestia en estimar el segundo lugar decimal, un "23.6 ml", puede indicar una lectura menos exacta.

10.1.4. Redondeo de números

El redondeo de números es una operación necesaria en todas las áreas analíticas, es empleada con el fin de evitar que el resultado tenga muchos decimales y que los mismos no sean significativos.

Si los dígitos 0, 1, 2, 3, 4, son borrados, el dígito precedente no se altera.

Si los dígitos 6, 7, 8, 9 son eliminados, debe incrementarse en 1 el dígito retenido.

Si la cifra a redondear termina en 5, no se modifica el número precedente si termina en par, y se aumenta en 1 si es impar.

$$9.47 \approx 9.5$$

$$9.43 \approx 9.4$$

$$9.65 \approx 9.6$$

$$9.75 \approx 9.8$$

$$9.55 \approx 9.6$$

En operaciones aritméticas es preferible el redondeo posterior a las operaciones, y debe redondearse al número de cifras significativas del número que tenga menos decimales (el cual suele ser el menos exacto de las cifras manejadas).

Lo anterior es una regla general, en el cálculo de algunos valores (desviación estándar, varianzas, etc), que se manejan cifras semejantes y el factor dominante son pequeñas diferencias entre los valores, se corre el riesgo de cometer errores grandes, si el cálculo no se efectúa con varias cifras exactas durante el cálculo y hacer el redondeo posteriormente.

10.1.5. Límites de detección

La sensibilidad de un método analítico (o de un instrumento) puede definirse como la relación entre el cambio en la respuesta (R) y el cambio en la cantidad o concentración (C). Por ejemplo la pendiente en una curva de calibración.

$$S = \frac{dR}{dc} \quad \text{ó} \quad \frac{\Delta R}{\Delta C}$$

La sensibilidad máxima que puede dar un método generalmente se designa en términos de límites de detección.

El límite de detección (L) se define como la más pequeña concentración o cantidad de sustancia que puede ser reportada como presente con un grado específico de certidumbre para un procedimiento analítico completo y definido; o bien como la cantidad (o concentración) de una sustancia, por la cual una señal analítica desaparece justo cuando la cantidad presente se acerca a cero.

L, a veces se estima como la concentración para la cual hay un 95% de posibilidades de que el resultado analítico difiera significativamente de cero.

Generalmente el analista de aguas, utiliza el valor de L, en varias formas: a) cuando tiene que reportar un resultado menor que el valor de L, b) -- cuando en pruebas interlaboratoriales se fija un requerimiento de L para ser cumplido por los métodos analíticos empleados y c) cuando necesita escoger un -- procedimiento analítico.

En el primero de los casos, el analista debe reportar como " $<L$ ", siendo L el valor numérico apropiado del parámetro y del método. Por ejemplo, si un resultado en nitrógeno fue de 0.002, su límite de detección es 0.01, debe reportar: Nitrógeno < 0.01 mg/l. Los métodos analíticos estandarizados normalmente en su descripción dan este valor de L. Si el analista requiere utilizar ese -- resultado en cálculos matemáticos, se recomienda utilizar el valor $L/2$, en el ejemplo mencionado sería el valor 0.005 mg/l como N.

En el segundo caso, a veces en pruebas se fija un valor de L como requisito, de manera de permitir usar diferentes métodos analíticos, siempre y cuando su L sea igual o menor que el requisito.

Cuando se fijan requisitos de límites de detección, se sugiere que sean -- aproximadamente un 10% de la concentración máxima tolerable (basado en estándares de calidad de agua, para el uso que interese). En la TABLA No. 20, se dan algunos valores de límites de detección cuando se utilizan como requisito; los L particulares de cada método se determinan en pruebas analíticas y dándole un

tratamiento estadístico a los datos generados.

TABLA No. 20

LIMITES DE DETECCION REQUERIDOS EN ANALISIS DE AGUAS

PARAMETRO	COMO	LIMITES DE DETECCION (mg/l)	
		AGUA POTABLE, SU- PERFICIALES Y SUBTERRANEAS	AGUAS RESIDUALES
Alcalinidad	CaCO ₃	1.0	10.0
Arsénico	As	0.01	0.1
Boro	B	0.05	0.5
Calcio	Ca	1.0	10.0
Cloruro	Cl	0.02	0.2
Demanda Bioquímica de Oxígeno	O	0.5	5.0
Demanda Quím. de O.	O	2.0	20
Dureza total	CaCO ₃	2.0	20
Fluoruros	F	0.1	1.0
Fósforo (tot. y orto)	P	0.01	0.1
Hierro	Fe	0.01	0.1
Manganeso	Mn	0.01	0.1
Mercurio	Hg	0.0001	0.0002
Nitrógeno (amoniaco)	N	0.01	0.1
Nitrógeno (nitratos)	N	0.1	0.5
Nitrógeno (nitritos)	N	0.01	0.05
Nitrógeno (orgánico)	N	0.1	1.0
Oxígeno disuelto	O	0.1	0.1
Potasio	K	0.1	0.1
Sodio	Na	1.0	10

Sulfatos	SO ₄	1.0	10
Turbiedad	Unidades de formazina	2.0	--
Zinc	Zn	0.01	0.1

Una última utilización del límite de detección, es la información que proporciona al analista, sobre si el método en particular es apropiado a sus necesidades analíticas o bien al comparar entre diversos métodos disponibles.

10.2 Criterios de calidad para agua potable

En la fijación de normas de calidad de agua potable, se toma en cuenta el efecto sobre la salud del hombre, pero en función de las posibilidades tecnológicas (procesos de tratamiento y tecnología analítica) y económicas. Generalmente se trata de ser estrictos en parámetros que potencialmente afectan la salud del consumidor y flexibles donde las costumbres de los usuarios y el estado económico de las regiones influyan en su caso.

A continuación se mencionan por su importancia las normas vigentes para México y las normas de la Organización Mundial de la Salud.

10.2.1. Reglamento federal sobre obras de provisión de agua potable

Estas normas, vigentes actualmente fueron publicadas en el Diario Oficial de la Federación, el 2 de julio de 1953 y define al agua potable, como aquella cuya ingestión no causa efectos nocivos a la salud, para lo cual debe llenar los requisitos siguientes:

I Caracteres físicos:

De preferencia la turbiedad del agua no excederá del número 10 -- (diez) de la escala de sílice, y su color del número 20 (veinte) - de la escala de platino cobalto. El agua será inodora, de sabor y temperatura agradables.

De no poderse cumplir con los requisitos anteriores, se admitirán aquellos caracteres físicos que sean tolerables para los usuarios, siempre que no sean resultado de condiciones objetables desde los puntos de vista bacteriológico y químico.

II Caracteres químicos:

Un pH de 6.0 a 8.0 para aguas naturales no tratadas.

Para aguas tratadas o sometidas a su proceso químico, se aplicarán las normas especiales de la fracción IV.

Un contenido por millón de elementos iones y sustancias que a continuación se expresan:

Nitrógeno (N) amoniacal, hasta	0.50
Nitrógeno (N) proteico, hasta	0.10
Nitrógeno (N) de nitritos (con análisis bacteriológico aceptable), hasta	0.05
Nitrógeno (N) de nitrato, hasta	5.00
Oxígeno (O) consumido en medio ácido, hasta	3.00
Oxígeno (O) consumido en medio alcalino, hasta	3.00
Sólidos totales de preferencia hasta 500, pero tolerán dose hasta	1000
Alcalinidad total, expresada en CaCO_3 , hasta	400
Dureza total, expresada en CaCO_3 , hasta.....	300
Dureza permanente ó de no carbonatos, expresada en CaCO_3 , en aguas naturales de preferencia hasta	150

Cloruros expresados en Cl, hasta	250
Sulfatos expresados en SO ₄ , hasta	250
Magnesio, expresado en Mg, hasta	125
Zinc, expresado en Zn, hasta.....	15.00
Cobre, expresado en Cu, hasta.....	3.00
Fluoruros, expresados en F , hasta	1.50
Fierro y manganeso, expresado en Fe y Mn, hasta.....	0.30
Plomo, expresado en Pb, hasta	0.10
Arsénico, expresado en As, hasta	0.05
Selenio, expresado en Se, hasta	0.05
Cromo hexavalente, expresado en Cr, hasta	0.05
Compuesto fenólicos, expresados en fenol, hasta	0.001
Cloro libre, en aguas cloradas, no menos de.....	0.20
Cloro libre, en aguas sobre cloradas, no menos de 0.20 ni más de	1.00

III Caracteres bacteriológicos:

El agua estará libre de gérmenes patógenos procedentes de contaminación fecal humana.

Se considerará que el agua está libre de esos gérmenes cuando la -
investigación bacteriológica dé como resultado final:

- a) Menos de veinte (20) organismos de los grupos coli y coliforme por litro de muestra, definiéndose como organismo de los grupos coli y coliforme todos los bacilos no esporógenos, Gram negativos, que fermenten el caldo lactosado con formación de gas.
- b) Menos de doscientas (200) colonias bacterianas por centímetro -
cúbico de muestra, en la placa de agar incubada a 37°C por 24 -
horas.

- c) Ausencia de colonias bacterianas licuantes de gelatina, cromógenas o fétidas, en la siembra de un centímetro cúbico de muestra, en gelatina incubada a 20° por 48 horas.

IV Las aguas tratadas químicamente para clarificación o ablandamiento, satisfarán los tres requisitos siguientes:

- a) La alcalinidad a la fenolftaleína calculada como CaCO_3 , será menor de 15 partes por millón, más 0.4 veces la alcalinidad total, con un pH inferior a 10.6
- b) La alcalinidad de carbonatos normales será menor de 120 partes por millón, para lo cual la alcalinidad total, en función del pH, estará limitada según la escala siguiente:

Valor del pH	Alcalinidad total máxima expresada en CaCO_3
8.0 a 9.6	400
9.7	340
9.8	300
9.9	260
10.0	230
10.1	210
10.2	190
10.3	180
10.4	170
10.5 a 10.6	160

- c) La alcalinidad total no excederá a la dureza total en más de 35 mg por litro o partes por millón, ambos calculados como CaCO_3

Los métodos que se usen para las investigaciones físicas, químicas y bacteriológicas anteriores, serán los que sugiera la Organización Mundial de la Salud o los que fije la Secretaría de Salubridad y Asistencia.

10.2.2. Pautas de la OMS sobre la calidad del agua potable

Estas pautas, publicadas en 1983, por la Organización Mundial de la Salud, substituyen las anteriores Normas Internacionales para el agua potable (OMS, 1971). Se cambia el nombre de normas a pautas, para enfatizar el carácter consultivo y no confundirlas con las normas legales vigentes en cada país.

Las pautas dan un solo grado de pureza de agua a nivel mundial, pero reconocen que los estados miembros alcanzarán en diferentes tiempos los valores, - por lo que adoptarán normas algo inferiores; hacen énfasis en la inocuidad o microbiología del abastecimiento de agua potable e incorpora sustancias químicas que frecuentemente se encuentran en el agua y de las cuales se conoce su efecto sobre la salud.

Los valores recomendados en las pautas son las concentraciones totales - (es decir, todas las formas de las sustancias presentes).

I Calidad bacteriológica

a) Suministros por cañerías	Número por 100 ml
Agua tratada que penetra en la red de distribución	Coliformes fecales 0 Microorganismos coliformes 0
Agua no tratada que penetra en la red de distribución	Coliformes fecales 0; 3 microorganismos coliformes en cualquier muestra única, 0 en cualquiera de de dos muestras consecutivas, 0 - en 98% de las muestras anuales.

Agua en la red de distribución	Coliformes fecales 0, 3 microorganismos coliformes en cualquier muestra única, 0 en cualquiera de dos muestras consecuentes, 0 en 95% de las muestras anuales.
b) Suministros sin cañerías	Coliformes fecales 0 Microorganismos coliformes 10
c) Agua potable embotellada	Coliformes fecales 0 Microorganismos coliformes 0
d) Suministros de agua potable de urgencia	Coliformes fecales 0 Microorganismos coliformes 0

II Constituyentes inorgánicos de significado para la salud

Arsénico	0.05	mg/l
Cadmio	0.005	"
Cromo	0.05	"
Cianuro	0.1	"
Fluoruro	1.5	"
Plomo	0.05	"
Mercurio	0.001	"
Nitrato (N)	10	"
Selenio	0.01	"

III Constituyentes orgánicos de significado para la salud

Benceno	10	µg/l
Tetracloruro de carbono	3	"
1,2-Dicloroetano	10	"
1,1-Dicloroetileno	0.3	"
Tetracloroetileno	10	"
Tricloroetileno	30	"

Pentaclorofenol	10	µg/l
2,4,6-Triclorofenol	10	"
Benzo (a)pireno	0.01	"
Cloroformo	30	"
Aldrina/dieldrina	0.03	"
Clordano	0.3	"
2,4 D	100	"
D D T	1	"
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0.1	"
Hexaclorobenceno	0.01	"
Lindano	3	"
Metoxicloro	30	"

IV Materiales radioactivos

Actividad alfa global	0.1	Bq/l
Actividad beta global	1	"

V Calidad estética

Aluminio	0.2	mg/l
Cloruro	250	"
Cobre	1.0	"
Dureza (como CaCO ₃)	500	"
Hierro	0.3	"
Manganeso	0.1	"
Sodio	200	"
Sulfato	400	"

Sólid. totales disueltos	1000	mg/l
Zinc	5.0	"
Color	15 unidades de verdadero color (TCU)	
Sabor y olor	No ofenden a la mayoría de los consumidores	
Turbiedad	5 unidades de turbiedad nefelométrica. De preferencia 1 para una desinfección eficaz.	
pH	6.5 - 8.5	

10.3 Características de calidad de aguas superficiales

Es difícil establecer calidad de aguas superficiales, especialmente tratándose de cuerpos receptores (ríos, lagos, etc) donde los factores geográficos, climatológicos y grado de contaminación, las hacen de una gran variabilidad.

Generalmente el término calidad de agua, el hombre lo utiliza relacionándolo al aspecto ambiental y a la utilidad del agua.

En México, los requisitos de calidad que deberá satisfacer el cuerpo receptor están estipulados en el Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas (Diario Oficial 22 - diciembre - 1975), en sus artículos 24 y 70. En dicho Reglamento, las tablas 2, 4 y 6 mencionan la clasificación de aguas superficiales, estuarios y costeras, en función de sus usos y características de calidad; a su vez 3, 5 y 7 dan los valores máximos permisibles de sustancias tóxicas en esos cuerpos receptores.

En la TABLA No. 21 de este trabajo (Tabla 2 del Reglamento), se da la clasificación de aguas de los cuerpos receptores superficiales en función de sus usos y características de calidad:

Es de esperarse que al reglamentarse la nueva Ley Federal de Protección -

al Ambiente (1983, modificada el 27 de enero de 1984), se actualizen y amplien los parámetros y valores del reglamento vigente.

Como información adicional sobre aguas naturales, en la TABLA No. 22, se dan valores típicos de aguas de lluvia; en la TABLA No. 23, se mencionan los principales constituyentes de agua de mar; en la TABLA No. 24, se señalan parámetros característicos de aguas subterráneas y en la TABLA No. 25 se dan algunos valores de aguas de ríos.

TABLA No. 21
 CLASIFICACION DE LAS AGUAS DE LOS CUERPOS RECEPTORES SUPERFICIALES EN FUNCION DE SUS
 USOS Y CARACTERISTICAS DE CALIDAD

CLASE	U S O S	(1) pH	(2) T (°C)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11) Materia flotante	(12) Subst. Tóxicas
				OD (mg/l) límite mínimo	Bact. Colif. NMP (org/100 ml) LM	Aceites y Grasas (mg/l) LM	Sólidos Disuel- tos (DTJ) LM	Turbie- dad (UTJ) LM	Color Pt-Co LM	Olor y sabor LM	Nutrien- tes (N ₂) (P) LM		
D A	Abastecimiento para sistemas de agua potable e industria alimenticia con desinfección únicamente. Recreación (contacto primario) y libre para los usos DII y DIII	6.5 a 8.5	C.N. más 2.5 (a)	4.0	200 fecales (b)	0.75	no mayor de 1000	10	20	ausentes	(c)	ausentes	(d)
D I	Abastecimiento de agua potable con tratamiento convencional (coagulación, sedimentación, filtración y desinfección) e industrial	6.0 a 9.0	C.N. más 2.5 (a)	4.0	1000 fecales (e)	1.0	no mayor de 1000	C.N.	(f)	(g)	(c)	ausente	(d)
D II	Agua adecuada para uso recreativo, conservación de flora, fauna y usos industriales	6.0 a 9.0	C.N. más 2.5 (a)	4.0	10 000 coliformes totales como promedio mensual; ningún valor mayor de 20 000 (h)	ausencia de película visible	no mayor de 2 000	C.N.	C.N.	C.N.	(c)	ausente	(d)

D III	Agua para uso agrícola e industrial	6.0 a 9.0	C.N. más (2.5) A	3.2	1000 (j) y libre - para los demás cul- tivos	ausencia de pelí- cula vi- sible.	(i)	C.N.	C.N.		(c)	ausente	(d)
D IV	Agua para uso industrial (excepto procesamiento de alimentos)	5.0 a 9.5	3.2										(d)

N.M.P. = Número más probable U.T.J. = Unidades de turbiedad Jackson LM = Límite Máximo

C.N. = Condiciones naturales

(a) = Máximo 30°C, excepto por condiciones naturales

(b) = Este límite, en no más del 10% de las muestras mensuales podrá ser mayor a 2000 coliformes fecales

(c) = No deben existir en cantidad que provoquen hiperfertilización

(d) = Ninguna sustancia tóxica (sola o combinada) estará presente en concentraciones que conviertan el agua del cuerpo receptor en inadecuada para el uso a que se destine.

(e) = Este límite, en no más del 10% de las muestras mensuales podrá ser mayor a 2000 coliformes fecales

(f) = No se permite color artificial que no sea coagulable por tratamiento convencional.

(g) = Removible por tratamiento convencional

(h) = 2000 coliformes fecales como promedio mensual, ningún valor mayor de 4000

(i) = Conductividad no mayor de 2000 μ hos/cm. Boro 0.4 mg/l

(j) = Para riego de legumbres que se consumen sin hervir

Fuente = Reglamento para la prevención y control de la contaminación de aguas (Artículo 24, Diario Oficial del 22 de diciembre 1975)

TABLA No. 22
PRINCIPALES CONSTITUYENTES DE LA LLUVIA

Constituyente	Concentración (mg/l)			
	A	B	C	D
SiO ₂		1.2	0.3	
Al ⁺³				
Ca ⁺²	0.65	1.2	0.8	3.3
Mg ⁺²	0.14	0.7	1.2	0.36
Na ⁺	0.56	0.0	9.4	0.97
K ⁺	0.11	0.0	0.0	0.23
NH ₄ ⁺				0.42
HCO ₃ ⁻		7.0	4.0	0.0
SO ₄ ⁻²	2.18	0.7	7.6	6.1
Cl ⁻	0.57	0.8	17.0	2.0
NO ₂ ⁻		0.0	0.02	
NO ₃ ⁻	0.62	0.2	0.0	2.2
Sólidos disueltos totales		8.2	38.0	
pH		6.4	5.5	4.4

A. Composición promedio de la lluvia en Carolina del Norte y Virginia, U.S.A.

B y C Composición de la lluvia en Menlo Park, U.S.A.

D. Composición de la lluvia en Bélgica

Referencia: V.L. Snoeyink and Jenkins. "Water Chemistry"
 John Wiley and Sons. New York, 1980

TABLA No. 23
PRINCIPALES CONSTITUYENTES DEL AGUA DE MAR

Constituyente	Concentración (mg/kg o ppm)
Sodio, Na ⁺	10500
Potasio, K ⁺	380
Calcio, Ca ⁺²	400
Magnesio, Mg ⁺²	1350
Cloruros, Cl ⁻	19000
Sulfatos, SO ₄ ⁻²	2700
Bicarbonatos, HCO ₃ ⁻	142
Bromuros, Br ⁻	65
Otros sólidos	34
Sólidos disueltos totales	34500

Referencia: V. L. Snoeyink and D. Jenkins. "Water Chemistry". John Wiley and Sons. New York, 1980.

TABLA No. 24
PARAMETROS CARACTERISTICOS DE AGUAS SUBTERRANEAS

Constituyente	Concentración (mg/l)		
	A	B	C
SiO ₂	1.2	10	—
Fe ⁺³	0.02	0.09	—
Ca ⁺²	36	92	3 - 80
Mg ⁺²	8.1	34	2 - 40
Na ⁺¹	6.5	8.2	—
K ⁺¹	1.2	1.4	1 - 5
HCO ₃ ⁻	119	339	30 - 300
SO ₄ ⁻²	22	84	0.2 - 100
Cl ⁻	13	9.6	30
NO ₃ ⁻	0.1	13	0.5 - 5
Sólidos disueltos totales	165	434	168 - 743
Dureza total como CaCO ₃	123	369	170

- A. Río Niágara, Cataratas de Niágara, N.Y., U.S.A.
 B. Pozo Dyton, Ohio.
 C. Acuífero del Valle de Aguascalientes.

Referencia: V. L. Snoeyink and D. Jenkins. "Water Chemistry". John Wiley and Sons. New York, 1980.

TABLA No. 25
CALIDAD DEL AGUA EN RIOS Y MANANTIALES

Constituyentes	Concentración (mg/l)				
	A	B	C	D	E
Flujo	4138	7639	17500	1956	157.3
Ca ⁺²	56	70	76	77.1	155.0
Mg ⁺²	12	25	25	271.5	-
Na ⁺	621	79	74	-	-
K ⁺	3.4	3.6	4.0	-	-
HCO ₃ ⁻	142	178	184	333.9	295.0
SO ₄ ⁻²	93	281	235	87.7	106.0
Cl ⁻	84	11	48	84.0	814.0
Sólidos disueltos totales	400	660	580	661	1460
Boro	0.04	0.08	0.11	-	0.22

- A. Cerca de Camero, Colorado
- B. Cerca de Asco, Utah.
- C. Lees Ferry, Arizona
- D. Río Bravo, Cd. Juárez, Chihuahua.
- E. Río Bravo, Matamoros, Tamaulipas

Referencia: V. L. Snoeyink and Jenkins. "Water Chemistry" John Wiley and Sons. New York, 1980.

10.4 Calidad de aguas residuales

El desarrollo económico y social del país, tiene una enorme repercusión - en la contaminación del agua.

Los procesos de urbanización, industrialización, desarrollo agropecuario, comercialización y recreación, generan un alto volumen de desperdicios, que al no ser adecuadamente dispuestos ocasionan en el agua alteraciones físicas, químicas y bacteriológicas, deteriorando los recursos naturales.

Numerosos laboratorios están involucrados en el análisis de aguas residuales de tipo municipal, industrial y de retornos agrícolas.

En la TABLA No. 25, se dan composiciones típicas de aguas residuales domésticas sin tratar; en la TABLA No. 27 se muestran calidades típicas de una zona industrial (Ciudad Industrial del Valle de Cuernavaca - Morelos), de aguas domésticas mexicanas, de aguas negras de la ciudad de México (gran canal de desague) y una agua de retorno agrícola (Distrito de Riego 03 - Mixquiahuala-Hidalgo)

En la TABLA No. 28, se señalan rangos y promedios de constituyentes de aguas residuales, provenientes de las principales ramas industriales del país.

TABLA No. 26
COMPOSICION TIPICA DE AGUAS RESIDUALES DOMESTICAS SIN TRATAR

PARAMETROS	CONCENTRACIONES (mg/l)		
	FUERTE	MEDIA	DEBIL
Sólidos Totales	1200	720	350
Disueltos totales	850	500	250
Fijos	525	300	145
Volátiles	325	200	105
Suspendidos totales	350	220	100
Fijos	75	55	20
Volátiles	275	165	80
Sólidos sedimentables, (ml/l)	20	10	5
DBO ₅ , 20°C	400	220	110
COT	290	160	80
DQO	1000	500	250
Nitrógeno (total como N)	85	40	20
orgánico	35	15	8
Amoniaco libre	50	25	12
nitritos	0	0	0
nitratos	0	0	0
Fósforo (total como P)	15	8	4
orgánico	5	3	1
inorgánico	10	5	3
Alcalinidad	200	100	50
Grasas	150	100	50

Fuente: Metcalf & Eddy, "Wastewater Engineering", McGraw Hill, 1979

TAHIA No. 27
CALIDADES TÍPICAS DEL AGUA RESIDUAL

PARAMETRO	TIPO DE AGUA RESIDUAL			
	Industrial (1)	Doméstica (2)	Combinada (3)	Retorno Agrícola (4)
C.E. ($\mu\text{mohs/cm}$)	2390.0	1560.0	1725.0	2467.0
pH	6.02	7.02	7.7	8.06
N total	29.4	42.0	17.2	103.4
P total	7.4	21.0	26.0	5.2
Cl ⁻	312.0	116.0	184.0	228.0
SO ₄ ⁼	126.0	-	210.0	125.0
R A S	15.0	6.2	10.5	7.29
Na ₂ CO ₃ residual (mg/l)	4.1	4.3	5.7	7.33
Clasificación	C ₄ - S ₄	C ₃ - S ₂	C ₃ - S ₃	C ₄ - S ₄
Boro	0.12	1.2	1.31	1.24
Mercurio	0.06	0.0004	0.002	0.002
Plomo	0.45	0.11	0.16	0.4
Cadmio	0.02	0.03	0.03	0.03
Níquel	0.15	0.08	0.10	0.13

- Notas: (1) Calidad promedio del agua residual industrial de CIVAC, Mor.
 (2) Calidad promedio del agua residual doméstica de México
 (3) Calidad promedio del agua residual del Gran Canal de Desagüe de la Ctl. de México.
 (4) Calidad promedio del agua residual de retorno agrícola en el DR-03.-Hidalgo

Fuente: Reuso del agua en la Agricultura, 3a. Etapa. Subsecretaría de Planeación, DGUAPC, S.A.R.H. México, 1976

TABLA No. 28

CALIDAD DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES EN MEXICO

PARAMETRO	PETROLERA	CERVECERA	AZUCARERA	TEXTIL (Algodón)	HIERRO Y ACERO	CELULOSA Y PAPEL
pH	6.3 - 8.5	9.5 - 10	7	1 - 12	2 - 9	2 - 13
Temperatura (°C)	26 - 38	—	30 - 37	27 - 32	22 - 40	26 - 40
DBO	—	601 - 883	—	15 - 2500	15 - 30	0 - 2
DQO	—	698 - 1465	—	40 - 13900	—	6 - 8
Grasas y aceites	10 - 420	50 - 60	36 - 147	0.4 - 79	—	7 - 841
N total	—	< 11	1 - 14	6 - 73	—	0 - 2
P total	—	< 7	7 - 21	4 - 13	6 - 9	0.4 - 4
Sólidos Sed. (ml/l)	0.1 - 0.7	7.5 - 19.5	3 - 5	—	0.1 - 0.8	0 - 17
Sólidos Totales	287 - 49000	1500 - 1600	428 - 1800	—	1720 - 2800	510 - 2036
S V T	49 - 5120	—	205 - 757	—	—	144 - 698
S S T	25 - 1285	—	65 - 610	111 - 670	70 - 454	48 - 238
S S V	7 - 1003	—	59 - 305	—	—	48 - 204
Alcalinidad	—	190 - 6700	—	168 - 2000	14 - 204	311 - 466
Cloruros	—	—	—	50 - 197	—	—
A B S	—	1 - 18	—	—	0.08 - 0.2	0.6 - 1.3

* (mg/l) Salvo se diga otra unidad.

TABLA No. 28 (Cont.)
 CALIDAD DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES EN MEXICO

PARAMETRO	VITIVINICOLA	ALIMENTICIA	RESINAS HULE SIMP.	PLAGUICIDAS	FARMACEUTICA	QUIMICA
pH	3 - 5	17 - 26	7.9	7.1	7.8	3.6
Temperatura (°C)	-	-	30	27.2	23	31.5
D.B.O.	1260 - 2000	2000 - 4000	928	209	562	13
D.Q.O.	5000 - 20000	4600 - 5000	1615	192	1052	307
Grasas y aceites	-	300 - 1120	167	17	20	32
N Total	-	-	36	88	11	134
P Total	40 - 55	-	23	27	16	436
Sól. Sedimen (ml/l)	< 4	9 - 28	12.9	8.6	6.3	7.5
Sólidos totales	-	-	3592	6097	1028	21249
S.V.T.	-	-	752	4552	420	2863
SSF	4000 - 10000	350 - 2500	896	376	463	1453
SSV	-	-	222	240	180	90
Alcalinidad	85 - 860	-	-	-	-	-
Hierro	1.45 - 9.7	-	-	-	-	-
Calcio	0.05 - 1.0	-	-	-	-	-

(mg/l) Salvo indique otra unidad

10.5 Revisión de resultados analíticos

Mientras más se analiza una fuente de agua, más se conoce sobre ella y es posible desarrollar una experiencia analítica particular, que permita detectar cuando se suceden errores en los resultados de laboratorio.

El conocimiento de la química del agua y de la metodología de análisis - permite sentar bases para la revisión o validación de resultados. Algunas áreas, como son las aguas potables, han sido bastante estudiadas, y el hecho de contar con puntos de muestreo relativamente fijos, facilita el rápido análisis final - de los exámenes de laboratorio.

Por el contrario aquellos laboratorios que tienen que trabajar con fuentes muy variadas de aguas naturales y especialmente en el caso de las aguas residuales, se consiguen con una difícil tarea. En las aguas residuales industriales, algunos elementos o parámetros se encuentran a nivel de trazas, pero - en otros se encuentra a niveles muy elevados; inclusive para una sola industria dependiendo de la hora o del tipo de muestra (simple o compuesta), se puede encontrar rangos bastante amplios de valores; y esta variabilidad da la dificultad de aplicar criterios preestablecidos para validar finalmente los análisis.

Por otro lado, factores de tiempo, económicos y de imposibilidad de repetir análisis añaden obstáculos adicionales.

El laboratorio usualmente tiene que entregar resultados en períodos relativamente cortos posteriores a la recepción de las muestras; por otro lado el - alto costo de analizar impide el tener un gran volumen de análisis repetidos y por último las mismas características del agua, donde se están sucediendo cambios físicos-químicos y bacteriológicos, impiden repetir ciertos parámetros por que las condiciones han variado, o bien muchas veces ya no se cuenta con el volumen apropiado para hacer un nuevo análisis.

La solución está, tal como se ha enfatizado, en hacer las cosas bien desde el principio, para que los resultados finales sean buenos. Sin embargo, es -

diferente la óptica del analista, que sólo está observando los resultados de los parámetros que le ha tocado desarrollar, que la visión del jefe del laboratorio, que tiene conjuntado todos los datos, en un marco global, y que le permite hacer una revisión más completa.

Se han requerido diversos métodos para esta validación final, aquí mencionaremos en primer término algunos criterios de comprobación, que por su inmediata aplicación y costo prácticamente nulo, es el más aplicado; es el que prácticamente todos los jefes de laboratorios utilizan en mayor o menor grado, obviamente los criterios que se describen, sólo tienen valor indicativo, no existen normas fijas aplicables a todos los tipos de aguas. En segundo término se menciona el método de balance iónico, muchísimo menos utilizado, pero que en algunos casos puede ser aplicable.

10.5.1. Criterios de validación de análisis de aguas

La mayoría de los criterios (indicativos) para comprobar análisis de aguas, están basados en experiencias y en hechos que rigen la química del agua. Hechos como los siguientes:

- La presencia de un parámetro excluye la del otro por efecto de una reacción química entre ambos. Ejemplo; acidez y alcalinidad a un pH dado.
- El valor de un parámetro es función del pH. Ejemplo; la solubilidad de metales, CaCO_3 y ciertos gases.
- El valor de un parámetro tiene un límite fijado por el producto de solubilidad de un determinado compuesto. Ejemplo; sulfatos y carbonatos en presencia de calcio.
- El valor de un parámetro no puede exceder el valor límite fijado

- por las leyes correspondientes. Ejemplo, oxígeno disuelto, según Ley de Henry (función de presión y temperatura).
- El valor de un parámetro es función de otro parámetro. Ejemplos, conductividad es función de sólidos disueltos totales y turbiedad es función de sólidos suspendidos.
 - El valor de algunos de los componentes de un conjunto no puede ser mayor al valor del conjunto. Ejemplos, sólidos totales, y otras formas de sólidos; nitrógeno total y otras formas de nitrógeno.
 - Un parámetro siempre va unido a otro, debido a que tienen un origen común. Ejemplo, en aguas negras domésticas, sulfatos y sustancias activas al azul de metileno, tienen su origen en los detergentes de uso casero.
 - Normalmente, el valor de un parámetro excede siempre el valor de otro parámetro, porque así acontece en la naturaleza (antecedente histórico). Ejemplos, dureza de calcio mayor que dureza de magnesio; coliformes fecales mayor que estreptococos fecales.
 - El valor de un parámetro varía normalmente dentro de ciertos límites a lo largo del tiempo. Ejemplos, la temperatura de aguas de pozo varía ligeramente, los componentes de aguas domésticas de un sitio fijo oscilan poco.
 - Las aguas residuales provenientes de industrias específicas contienen contaminantes característicos que permiten identificarlas. Ejemplos, lignina en las fábricas de pulpa celulósica, cromatos en plantas de galvanoplastia, coliformes en rastros, arsénico en plantas beneficiadoras de metales, fenoles en algunas plantas petroquímicas.
 - El valor de un parámetro es función de su capacidad de combinación con oxígeno bajo condiciones bioquímicas o químicas específicas. Ejemplos, demanda bioquímica de oxígeno y demanda química de oxígeno.

no.

Basados en estos hechos se dan a continuación criterios generales por parámetros:

a) Temperatura:

- Para fuentes naturales, la temperatura de la fuente rara vez excede a la del medio ambiente (excepto fuentes termales)
- Comparar con valores anteriores de la misma fuente o fuentes cercanas.
- Algunos efluentes industriales ó de termoeléctricas presentan temperaturas altas.

b) Potencial de hidrógeno:

- Si el pH es menor de 4.5, existe acidez mineral (al anaranjado de metilo).
- Si el pH es inferior a 8.3, existe acidez total (acidez mineral, más acidez de ácidos débiles).
- Si el pH es superior a 8.3, existe alcalinidad a la fenolftaleína (OH^- y $\text{CO}_3^{=}$)
- Si el pH está entre 4.5 y 8.3, hay además de acidez total, alcalinidad total debido a OH^- , $\text{CO}_3^{=}$ y HCO_3^-
- Las aguas naturales limpias y aguas municipales crudas suelen presentar pH 6.5 a 8.0
- Los pH de efluentes industriales están en el rango de 0 - 14.

c) Conductividad:

- La conductividad es función de los sólidos disueltos ionizables.

- La conductividad es proporcional a la temperatura.
- En aguas naturales con sólidos disueltos menores de 2000 mg/l el factor sólidos disueltos/conductividad, varía de 0.55 a 0.70.
- Agua destilada tiene conductividades de 1 a 10 μ mhos/cm.

d) Turbiedad:

- Se debe a presencia de los siguientes parámetros: Sólidos suspendidos totales, grasas y aceites emulsionadas, detergentes, sílice coloidal, sulfatos y microorganismos.
- Agua potable, con más de 5 unidades de turbiedad es fácilmente detectable visualmente.
- Aguas tratadas para potabilización tienen valores de 0 a 5 - usualmente.
- Aguas influentes para industrias alimenticias, papelera, pulpa celulósica, fibras sintéticas, papelera, tienen rangos de 0 - 10
- Aguas para calderas, requieren valores de < 20 en baja presión, < 10 en presiones medianas, < 5 en presiones altas.

- e)
- El color natural se debe a presencia de iones metálicos, humus, materiales turbios, plancton y extractos vegetales.
 - Las descargas industriales coloridas (productos químicos, colorantes, etc.) aumentan el color natural.
 - Agua potable suele tener valores menores de 20 unidades de color (escala platino-cobalto).
 - Grasas y aceites, iones metálicos, turbiedad, detergentes, sulfuros, aumentan los valores de color.

- Cromo hexavalente a pH superior a 6 da coloración amarilla y - anaranjado rojizo si el pH está entre 2 y 6 (color verdadero)
- Sulfuros imparten coloración grisácea (color aparente).

f) Sólidos:

- Agua potable suele tener valores inferiores a 1000 mg/l.
- Sólidos disueltos totales pueden revisarse de la relación para todo tipo de agua.

$$\text{SDT/conductividad} = 0.55 - 0.70$$

excepto si hay acidez o alcalinidad muy altas, el valor puede ser inferior a 0.55, y en aguas muy salinas, el factor puede ser superior a 0.7

- Metcalf & Eddy reporta las siguientes relaciones típicas entre los valores de sólidos (mg/l), excepto sólidos sedimentables (S Se ml/l)

Relación:	SSe/	ST/	STF/	STV/	SST/	SSF/	SSV/	SDT/	SDF/	SDV
Agua negra fuerte:	20	1200	600	600	350	75	275	850	575	225
Agua negra media :	10	700	350	200	200	50	150	500	300	200
Agua negra débil :	5	350	175	175	100	30	70	250	145	105

- Los sólidos se rigen por las siguientes ecuaciones:

$$ST = STF + STV$$

$$SST = SSF + SSV$$

$$SDT = SDF + SDV$$

ó en el otro sentido, da origen a otras ecuaciones:

$$ST = SST + SDT$$

$$STF = SSF + SDF$$

$$STV = SSV + SDV$$

- Los resultados de sólidos deben ajustarse matemáticamente a cualquiera de los dos grupos de ecuaciones ; normalmente se de terminan cuatro valores en el laboratorio y los otros cinco se calculan por diferencia; el valor de SSe, es valor analítico independiente.
- El valor de SDT en aguas negras es de aproximadamente: 850 (aguas fuertes), 500 (aguas medias) y 250 en (aguas débiles).

g) Cloruros:

- En agua potable suelen tener valores menores a 250 mg/l
- No exceden el valor de sólidos disueltos totales.
- Aguas de desecho municipal tienen valores de cloruros más altos que las aguas naturales (sal en la dieta humana).
- Cloruros en agua de mar aproximadamente 19000 mg/l.

h) Cloro residual:

Si hay cloro residual no habrá valores para cianuros (oxidación a CO_2 y N_2).

- Si hay cloro residual, probablemente no haya valores para coliformes y estreptococos.

i) Demanda bioquímica de oxígeno

- Se debe a presencia de compuestos orgánicos, inorgánicos biodegradables, materia flotante grasas y aceites, microorganismos, nitrógeno.
- La presencia de detergentes, fenoles, cianuros, sulfuros, cloro residual, dan valores bajos de DBO (inhibición bacteriana).
- DBO suele ser en la gran mayoría de los casos menor que DQO.
- Relaciones típicas DBO, DQO, Y COT :

Aguas municipales residuales $1.31 \leq \text{DBO}/\text{COT} \leq 2.62$

$3.2 \leq \text{DQO}/\text{COT} \leq 4.7$

$1.5 \leq \text{DQO}/\text{DBO} \leq 3.3$

Efluentes primarios $1.0 \leq \text{DBO}/\text{COT} \leq 1.33$

$3.2 \leq \text{DQO}/\text{COT} \leq 5.9$

$2.0 \leq \text{DQO}/\text{DBO} \leq 4.7$

Efluentes secundarios $0.2 \leq \text{DBO}/\text{COT} \leq 0.7$

$2 \leq \text{DQO}/\text{COT} \leq 2.6$

$2.5 \leq \text{DQO}/\text{DBO} \leq 7.0$

- Relaciones típicas DBO/DQO, rango encontrado en efluentes industriales mexicanos.

Celulosa y papel = 0 - 0.13 Textil (algodón) = 0.10 - 0.45

Petrolera = 0 - 0.22 Textil (lana) = 0.18 - 0.38

Curtiduría = 0.80 - 0.92 Cervecería = 0.60 - 0.90

Vitinícola = 0.10 - 0.22 Alimenticia = 0.40 - 0.80

Resinas y hule = 0.10 - 0.30 Farmacéutica = 0.17 - 3.40

Plaguicidas = 0.12 - 0.66

- En la industria celulosa y textil, suele dar algunas veces valores mayores de DBO, que de DQO.

j) Demanda química de oxígeno (DQO):

- Valores altos de DQO se deben a los factores señalados para - DBO (excepto que la degradación se realiza químicamente).
- Las relaciones anteriormente señaladas son valederas .
- En aguas negras domésticas las relaciones típicas son:

$$\text{DBO/DQO} \quad \text{Fuerte} \quad 300/1000 = 0.3$$

$$\text{Media} \quad 250/500 = 0.5$$

$$\text{Débil} \quad 100/250 = 0.4$$

k) Fosfatos:

- Si hay fosfato total, pueden encontrarse valores para ortofos₂atos, polifosfatos y SAAM (detergentes).
- Metcalf-Eddy reportan la relación para aguas negras domésti--cas:

$$\text{Ortofosfatos/Fosfatos totales} = 15/20 = 0.75$$

- Fosfatos totales mayor que ortofosfatos.
- Fosfatos totales mayor que SAAM.

$$\text{Fósforo total/detergentes} = 20/17.3 = 1.16$$

l) Detergentes: (SAAM)

- Si hay un valor de sustancias activas al azul de metileno, - se deben encontrar fosfatos y sulfatos, ya que entran en la - formación de los detergentes (ingrediente activo, tripolifos-
fatos de sodio, sulfato de sodio, silicato de sodio, carbona-

to de sodio, etc).

- Valor de SAAM menor que fosfatos total normalmente.

$$\text{SMM/Fósforo total} = 17.3/20 = 0.86 \text{ (aguas negras)}$$

m) Dureza:

En análisis de aguas se rigen por la ecuación :

$$\text{Dureza Total (DT)} = \text{Dureza de calcio} + \text{Dureza de magnesio.}$$

- Si hay valor de D. de Calcio, puede haber valores para alcalinidad, carbonatos y bicarbonatos.
- En la mayoría de las aguas naturales la dureza de calcio, es mayor que la de magnesio.
- En agua potable suele tener valores inferiores a 300 mg/l de CaCO_3 .
- La dureza involucra a los cationes, calcio, magnesio, estroncio, fierro y manganeso.

n) Nitrógenos:

- La presencia de nitrógeno amoniacal implica valores de pH mayores de 7 y un valor para alcalinidad.
- Nitrógeno de nitratos en agua potable menor de 10 mg/l.
- Nitrógeno de nitritos, generalmente no se consigue, sólo en - contaminaciones recientes, pasa por oxidación a nitratos y algunas veces por reducción a amoníaco.
- Nitrógeno amoniacal en aguas y aguas de desecho, están en valores de 10 $\mu\text{g/l}$ a 50 mg/l.

- Nitrógeno orgánico en aguas y aguas de desecho, suelen presentar valores de $10 \mu\text{g/l}$ a 10 mg/l .
- En nitrógeno total está dado por: nitrógeno amoniacal, N-orgánico, N-nitritos, N-nitratos.

o) Sulfatos:

- Si hay valor de sulfato, puede haber valor para detergentes (SAAM).
- En aguas potables su valor es menor a 250 mg/l .
- Si se conoce el contenido de bario o el del calcio, puede utilizarse las relaciones siguientes (con tolerancia del 15%):

$$\frac{57.660}{\text{Calcio (mg/l como CaCO}_3)} \geq \text{Sulfatos (mg/l)}$$

$$\frac{1.32}{\text{Bario (mg/l como Ba}^{++})} \geq \text{Sulfatos (mg/l)}$$

p) Alcalinidad - Acidez:

- La alcalinidad está dada por: hidróxidos, bicarbonatos, carbonatos, silicatos, boratos, amoníaco, fosfatos y bases orgánicas.
- El valor de la alcalinidad puede ser bajo o nulo, si hay compuestos ácidos con los que se realiza una neutralización.
- La acidez está dada por: ácidos fuertes y débiles, ácido carbónico y bicarbonatos.
- La acidez puede ser baja o nula si hay presencia de sustancias básicas, con los que se lleva a cabo reacciones de neutralización.

- La alcalinidad total debe ser mayor que la alcalinidad a la fenolftaleína y que al anaranjado de metilo.
- La acidez total debe ser mayor que la acidez al anaranjado de metilo y a la fenolftaleína.
- Aguas naturales limpias y municipales crudas, normalmente tienen pH de 6.5 a 8.0, presentando sólo alcalinidad al anaranjado de metilo y acidez a la fenolftaleína.
- Siendo los pH 4.5 (vire del anaranjado de metilo) y 8.3 (vire de la fenolftaleína), los puntos para la determinación de alcalinidades y acidez, se tienen los siguientes casos:

TABLA No. 29

RELACIONES ALCALINIDAD Y ACIDEZ

C A S O	1	2	3
Alcalinidad al anaranjado de metilo o total "A"	0	0	Si hay
Alcalinidad a la fenolftaleína "B"	0	Si hay	Si hay
Relaciones de alcalinidad	A=B=0	A ≠ 0 B = 0	A ≠ 0 B ≠ 0
pH	< 4.5	4.5 - 8.3	> 8.3
Acidez al anaranjado de metilo "β"	Si hay	Si hay	0
Acidez a la fenolftaleína o total "α"	si hay	0	0
Relaciones de acidez	α ≠ 0 β ≠ 0	β ≠ 0 α ≠ 0	α = β = 0
Especies predominantes	H ⁺	H ⁺ HCO ₃ ⁻	OH ⁻ CO ₃ ⁼ HCO ₃ ⁻

q) Oxígeno disuelto: (OD)

- El valor de OD será bajo o nulo si: la temperatura es alta, - si la presión es baja, si la concentración de sales es alta, si hay gran contaminación.
- El valor de OD será alto, si: la temperatura es baja, la presión es alta, la concentración de sales es baja o si no hay - contaminación.
- El valor de OD no puede exceder del valor de saturación a la temperatura correspondiente ($0^{\circ}\text{C} - 14.6 \text{ mg/l}$, $15^{\circ}\text{C} - 10.2$, $20^{\circ} - 9.2$, $25^{\circ} - 8.4$, $36^{\circ} - 7$) a presión atmosférica. Ley de Henry
- Valores menores de 4 mg/l pueden indicar contaminación, es el nivel crítico para la vida acuática.

r) Coliformes y estreptococos

- Si existen coliformes puede haber estreptococos y viceversa.
- Ciertos rangos de pH favorecen su crecimiento (cerca de 7).
- Su crecimiento se inhibe por: temperatura y pH extremos, presencia de cianuros, fenoles, cloro residual, metales pesados.
- En aguas negras domésticas, la relación de coliformes fecales a estreptococos fecales es:

$$\text{CF/ EF} \geq 4$$

- Coliformes totales (CT) mayores que coliformes fecales (CF).
- En aguas negras la relación EF y CT con la DBO :

$$3.5 \times 10^4 < \text{EF/DBO} < 6 \times 10^4$$

$$1.0 \times 10^4 < \text{CT/DBO} < 22 \times 10^4$$

- En aguas naturales :

$$1 < EF/CF < 4$$

- Valores típicos en desechos domésticos :

Coliformes totales 33×10^6 (CT)

Coliformes fecales 10.9×10^6 (CF)

Estreptococos fecales 2.47×10^6 (EF)

- Si la relación CF/EF es mayor de 4, la contaminación es de origen humano (aguas con pH 4 - 9).
- Si la relación CF/EF es menor de 0.7, la contaminación predominante es de origen animal (desechos de ganado y aves), para aguas con pH 4 - 9.
- En agua de mar, los valores de coliformes y estreptococos suelen ser bajos, y disminuyen a medida que la muestra se toma más lejos de la costa y a mayor profundidad.
- En agua de lluvia, el valor suele ser menor de 1.
- Las relaciones están dadas para NMP/100 ml.

s) Salinidad:

- Si hay valores para salinidad, habrá valores de cloruros y só lidos disueltos totales.

t) Boro:

- Boro en agua de mar 4.5 mg/l
- Boro en agua potable < 0.1 mg/l

- En agua de riego suele tener < 0.7 mg/l .

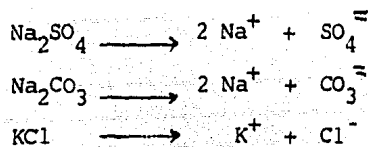
u) Otros:

- Sílice en aguas naturales usualmente de 1 a 30 mg/l y en --
aguas salobres y salinas 100 - 1000 mg/l .
- Arsénico en agua potable rara vez es mayor de 0.01 mg/l .
- Cianuro en agua potable y naturales normalmente menor de 0.1
mg/l .
- Fluoruros, normalmente valores menores de 0.1 mg/l en agua -
potable sin fluorar, con fluoración valores hasta 1.5 mg/l. -
Algunas aguas naturales en Toluca 0.2 mg/l, en Puebla 0.2 -0.9
y en Aguascalientes hasta 2.8 mg/l .
- Bióxido de carbono libre, generalmente es menor de 10 mg/l en
aguas superficiales, en aguas subterráneas puede exceder este
valor. A pH mayores de 8.3 y menores de 4.5 el CO_2 libre es
nulo.

10.5.2 Balance iónico

Cuando los componentes inorgánicos solubles en agua entran en solución, -
ocurre el fenómeno de ionización, produciéndose iones cargados positivamente (ca
tiones) y otros cargados negativamente (aniones), de manera que la solución que
da en equilibrio neutro, ya que se compensan el número de cargas eléctricas de
cada signo.

Las siguientes reacciones ilustran este fenómeno de disociación:



Para el caso de análisis de aguas, es conveniente expresar los resultados en miliequivalentes por litro (meq/l), los cuales pueden calcularse a partir de los miligramos por litro, en la siguiente forma:

$$\text{meq/l} = \text{mg/l} \times \frac{\text{Valencia}}{\text{Peso atómico}} = \frac{\text{mg/l}}{\text{Peso equivalente}}$$

Para el caso de un radical o compuesto, la ecuación es:

$$\text{meq/l} = \text{mg/l} \times \frac{\text{Carga eléctrica}}{\text{Peso molecular}} = \frac{\text{mg/l}}{\text{Peso equivalente}}$$

Teóricamente, la suma de los aniones, expresada en miliequivalentes, debe ser igual a la suma de cationes, igualmente expresada.

En el Apéndice R, se muestra una aplicación del balance anión - catión, a un tipo de agua en particular.

En la práctica, las sumas rara vez son iguales debido a variaciones inevitables en los análisis y porque rutinariamente no se cuentan todos los cationes y iones presentes, es común encontrar discrepancias del 5 - 10% entre ambas sumas. Estas desigualdades crecen en la medida que se incrementa la concentración iónica.

Puede establecerse una carta de control, normalmente con \pm una desviación estándar, para controlar las diferencias en la suma de cationes y aniones (carta tipo rango). Si los valores de las diferencias caen fuera de los límites de control, esto indicará que cuando menos una de las determinaciones fué incorrecta y necesita ser revisada. Sin embargo, puede suceder existan dos o más errores analíticos, pero que se compensen, produciendo un acercamiento entre el valor de la suma de aniones y la de cationes, y el análisis global aparezca bajo control.

Este método es poco usado porque requiere analizar el mayor número posible de aniones y cationes, muchos de los cuales en la práctica común de análisis de aguas, no se realizan, lo cual incrementaría el volumen de análisis y - costo global.

Otra limitación es que sólo permite comprobar las especies inorgánicas - ionizadas; y no permite comprobar datos de análisis realizados con anterioridad salvo que por casualidad se hayan analizado todos los cationes y todos los anio- nes.

10.5.3 Otros métodos de comprobación

Existen algunos otros métodos para verificar discrepancias en los análi- sis de aguas, aunque la mayoría de ellos, tiene muy poca aplicación práctica, - por razones de trabajo adicional, costo y tiempo, la mayoría han sido tratados básicamente como métodos a nivel de investigación, tratando de lograr métodos - prácticos. A continuación se mencionan algunos de ellos como referencia:

- a) Relación conductividad-sólidos disueltos totales. El cual además - de la relación $SDT/CD = 0.55 - 0.7$ (cálculo burdo), hace uso de - mediciones de conductividad en soluciones diluidas contra conducti- vidades calculadas, midiendo las discrepancias entre uno y otro - valor (cálculo refinado).
- b) Intercambio iónico: Está basado en el empleo de una resina catióni- ca fuerte sintética en ciclo hidrógeno, la cual intercambia cuanti- tativamente dicho hidrógeno por los cationes existentes en el agua. Una comparación de la suma de cationes (expresada en milequivalente por litro) encontrada en el análisis convencional y los milequiva- lentes por litro de hidrógeno determinados por titulación después -

de poner en contacto la muestra con la resina y separarlas por filtración o percolación, permite verificar la validez del resultado obtenido por el método convencional.

- c) Plantillas de comparación: Usando formas de reportes de diferentes colores para distintas clases de aguas y plantillas transparentes en las que aparecen los valores de las relaciones usuales entre parámetros sujetos a comprobación. Al sobreponer las plantillas a las hojas de reporte es posible observar si los datos consignados caen dentro del valor establecido por la relación y por ende si son correctos. Este método por su relativa sencillez puede tener buenas posibilidades en ciertos tipos de agua.

10.6 Evaluación masiva de resultados.

La medición sistemática de la calidad de aguas de ríos, lagos, mantos -- acuíferos, etc, es muchas veces uno de los factores que justifican la existencia de redes de laboratorio.

Una red de laboratorios, proporciona datos, que conjuntamente con informaciones de tipo hidrométrico, permiten registrar las variaciones de la calidad de agua en función del tiempo, lo que va a influir en los usos a que se destine el agua de dichos cuerpos y permitirá establecer los controles sobre las descargas residuales que lo afecten.

Esos programas de monitoreo, son generalmente de tipo continuo, para poder establecer marcos ambientales de referencia, donde sea posible preveer los cambios que se están sucediendo, y a su vez dar pie a estudios particulares diseñados para resolver problemas específicos.

Existen puntos de muestreo y frecuencias definidas, igualmente están preestablecidos los parámetros a realizarse.

Todo ese gran volumen de información analítica, normalmente es registrado y almacenado por medio de un sistema de computación, del cual se puede obtener posteriormente la información que se requiera, en una forma selectiva y adecuada a las necesidades de la planeación de usos del agua.

Un banco de datos, de este tipo, constituye un sistema de información de la calidad del agua (SICA), almacena información analítica del agua, datos hidrométricos, cuenta con parámetros estadísticos básicos y permite recuperaciones de listado de datos, informes estadísticos (datos más promedios, rangos de desviaciones estandar, etc.) y otros relacionados.

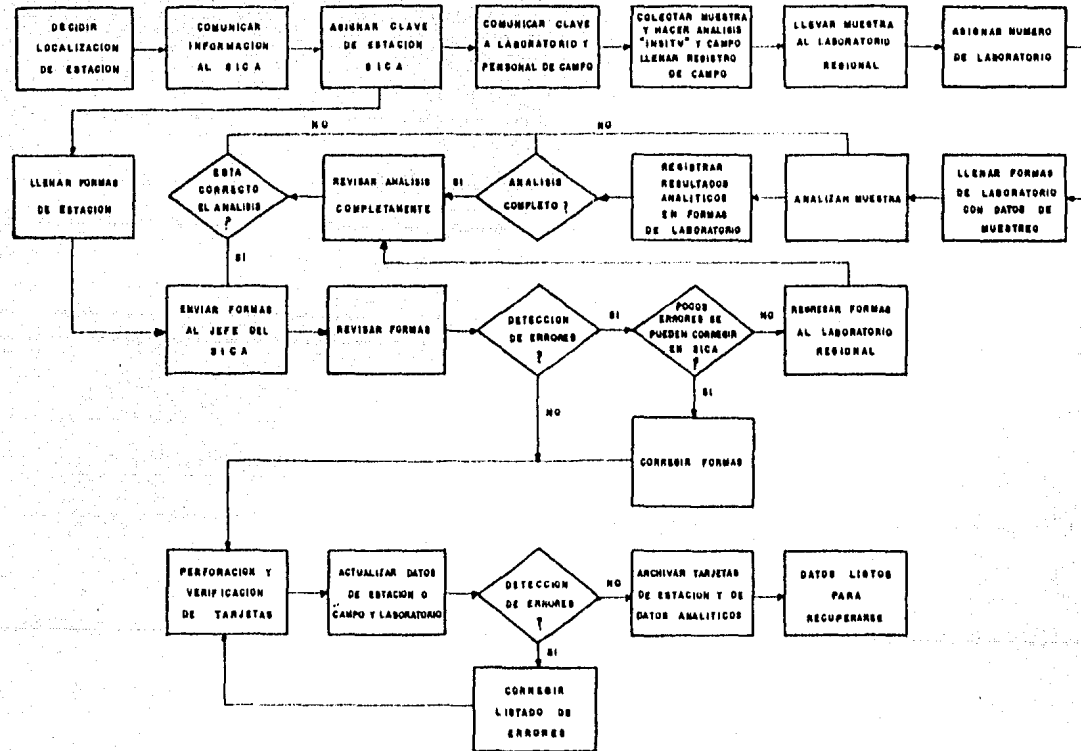
En la Figura 26 se señala un esquema como trabaja un sistema de información de la calidad del agua.

Un banco de datos, en este caso de calidad de agua, es una herramienta de gran valor; y gran parte de ese valor depende de la calidad de los resultados analíticos que se le alimenten. Los programas de computadora se le incorporan ciertos criterios selectivos, como son: parámetros definidos, unidades definidas para los resultados, presentación definida para el resultado y rango de valores en que debe encontrarse el resultado.

Es obvio que ese tipo de selección normalmente revisa sólo la forma, más que una evaluación propiamente dicha del resultado analítico, y esto abre un campo relativamente nuevo, de interés, y el cual es la evaluación masiva de resultados de laboratorio.

Es importante el desarrollo de una metodología computarizada que permita seleccionar los datos confiables y desechar aquellos que resulten incongruentes con las características físicas y químicas del agua analizada. No obstante que los resultados analíticos, generados en redes de laboratorio, son vitales para solucionar problemas ecológicos, económicos y sociales fundamentales, muchas veces hay cierta incertidumbre por su validez.

FIG. 26



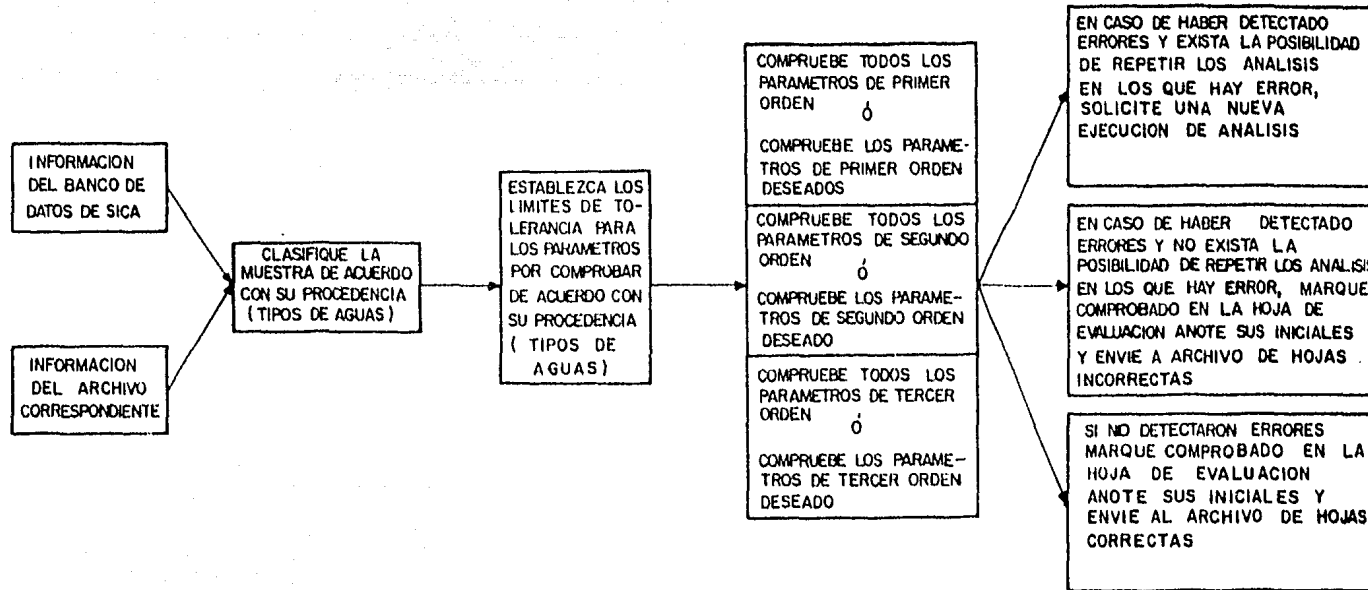
SISTEMA DE INFORMACION DE LA CALIDAD DEL AGUA (SICA)

La tarea es difícil y relativamente pocos avances se han hecho en este campo. Se requiere ahondar en la evaluación de análisis de aguas, basarse en experiencias comprobadas en la teoría química del agua y leyes que rigen el comportamiento de los diversos elementos, transformar estos principios a modelos de comprobación por comparación, o modelos matemáticos, llevarlos a programas individuales por parámetros o grupos de parámetros, y consolidarlos en programas de computación globales, los cuales evalúen los resultados por tipos de aguas, aceptando o rechazando finalmente.

Los resultados así validados, serían incorporados al banco de datos; de igual forma podría, revisarse la información anteriormente incorporada al sistema. La Figura 27 muestra un diagrama de este tipo de funcionamiento.

La información masiva de resultados, es también una forma de control final, complementaria del control de calidad analítico realizado en cada laboratorio (control interno) o entre laboratorios (control externo).

FIG. 27



SISTEMA DE EVLUACION MASIVA DE RESULTADOS ANALITICOS

CAPITULO 11

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Es indispensable mantener programas de control de calidad en los laboratorios de aguas, para asegurar la confiabilidad de los resultados analíticos.
2. El programa de control de calidad, debe tener un enfoque total, para mantener un control efectivo sobre todos aquellos aspectos que afecten la exactitud final del resultado analítico.
3. El control de calidad debe cubrir todas las fases importantes del trabajo laboratorial, iniciándose desde su origen hasta el reporte final, por lo que deberán controlarse entre otras, las siguientes actividades: muestreo, metodología analítica y su aplicación, instrumentos, equipos, materiales, reactivos, lavado de cristalería, cálculo y reporte de resultados.
4. El control de calidad analítico, debe existir como una actividad permanente, incluida en la estructura organizativa del laboratorio.
5. Para que un programa de control de calidad sea efectivo y eficiente, debe elaborarse de manera que satisfaga las necesidades particulares de cada laboratorio; debe crearse una conciencia de calidad y al ser ésta una responsabilidad de todos, debe involucrar al mayor número de personas posibles.

6. Es conveniente que el laboratorio además de su control de calidad interno, participe en programas de control de calidad externo (pruebas interlaboratoriales) donde sea posible cuantificar su eficiencia con respecto a otros.
7. El control de calidad estadístico, es parte importante de las actividades de control de calidad analítico, permitiendo la medición de la exactitud, precisión y tipos de errores presentes en el trabajo laboratorial, y en consecuencia tomar las acciones correctivas necesarias.
8. Los principales métodos estadísticos aplicables a laboratorios de análisis de agua son: el método de las sumas acumulativas (CuSum), método de Shewhart, límites de aceptación, método de Youden, del error total, método "t" de Student, prueba de niveles y la prueba "F".
9. En base a los resultados obtenidos, se recomiendan para control interno, el método de CuSum, el de Shewhart y los límites de aceptación; para el control externo el método de Youden y la prueba de los niveles.
10. El laboratorio de microbiología (o bacteriología) de aguas, por sus características requiere de un tratamiento especial dentro del programa de control de calidad, pero por ningún motivo debe quedar fuera de éste.

11. La utilización de muestras de concentración conocida (muestras sintéticas), constituye una valiosa herramienta de control de calidad; por la facilidad de su aplicación, y obtención de una respuesta inmediata, se recomienda sea aplicada con la mayor - frecuencia posible.

12. En vista de que un alto volumen de análisis de agua se reali--zan por métodos colorimétricos, se requiere de una buena meto--dología en la elaboración de las curvas de calibración, siendo imprescindible su revisión como un control sistemático, ya que pueden ser una fuente importante de errores analíticos.

13. La revisión y validación final de los resultados analíticos, - representan el último control, como culminación del trabajo - del laboratorio, basándose en la fuente de donde proviene la - muestra, la experiencia analítica existente, el uso a que va - ser destinada el agua y las normas de calidad vigentes.

14. El alto costo de muestrear y analizar, el gran esfuerzo mate--rial y humano, las grandes implicaciones financieras de inter--pretar y usar los datos analíticos para la toma de decisiones, requieren que los exámenes de aguas sean correctos, y esta va--lidez sólo es posible obtenerla en laboratorios de análisis de aguas que aplican control de calidad.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- American Society for Testing and Materials Annual Book of ASTM Standards. Part 23, Water, Philadelphia, Pa. USA 1970.
- APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 15 th. edition. Washington, D.C. 1981
- Arciniegas, M.A. Análisis general de las normas de calidad de agua vigentes en México. Subsecretaria de Mejoramiento del Ambiente (Simposio sobre criterios de calidad para agua potable -SMIS).- México, D. F.
- Bauer, E. L. Manual de estadística para químicos. Editorial Alhambra, 1a. ed., España, 1979.
- Bissell A. F. CuSum Techniques for quality control. England, 1968.
- Canada Centre for Inland Water (Mc Girr, D. J.) Interlaboratory Quality Control Study No. 6 and 10. Burlington, Ontario, Canada, 1974
- Catalán, J. G. Química del Agua. 1a. ed. Editorial Blume, España, 1969.
- CEPIS. Guía para la evaluación de laboratorios bacteriológicos de - análisis de aguas. Oficina Panamericana de la Salud. Lima-Perú 1978.
- CEPIS. Guía para la evaluación de laboratorios fisico-químicos de - análisis de aguas. Oficina Panamericana de la Salud. Lima-Perú 1978.
- CIECCA. Técnicas analíticas de análisis fisico-químicos para aguas. SARH - DGUAPC - SIE. México D. F., 1982.
- CIECCA. Manual de técnicas de muestreo de aguas y determinaciones - de campo. SARH - DGUAPC - SIE 4a. ed., México D.F., 1982
- Fiegenbaum, A. V., Control Total de la Calidad. Editorial Continental, México, D. F., 1969.
- Gardiner J., Wilson, A. Accuracy required of analytical results for water quality data banks. Water Research Centre, TR-34, England, 1976.
- González J., N. P. Estudio colaborativo de análisis químicos. SARH-DGUAPC - SIE. México, D. F., 1983.
- Grant, E. L. y R. Leavenworth. Control estadístico de la calidad. - Editorial Continental México, D. F., 1980.

- Hansen, B. L. Teoría y práctica de control de calidad. Editorial - Hispano Europea, Barcelona, España, 1973.
- Inland Water Directorate. Analytical Methods Manual. Water Quality Branch, Ottawa, Canada, 1974.
- Mendoza G., G. Establecimiento de niveles de calidad de agua potable. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica, DDF.- (Simposio sobre criterios de calidad de agua potable - SMIS) - México, D. F.
- Metcalf and Eddy. Wastewater engineering. Mc Graw Hill Series in water resources and environmental engineering, New York, 1979.
- National Academy of Sciences (Engineering) Water Quality Criteria 1972. A report of the Committee on Water Quality Criteria Environmental. Studies Board. USA. 1972.
- Norma Oficial Mexicana. NOM-AA-3-1980 Aguas residuales - Muestreo. Dirección General de Normas. Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial. México, 1980.
- Norma Oficial Mexicana. NOM-AA-14-1980 Cuerpos receptores-Muestreo. Dirección General de Normas. Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial. México, 1980.
- Organización Mundial de la Salud. Estudio mundial sobre control de la calidad de los análisis, 1982/1983. Proyecto PNUMA/OMS/UNESCO/OMN sobre vigilancia mundial de la calidad del agua, -- EPF/82.30, USA., 1982.
- Organización Mundial de la Salud. (Gala G. y G. Ozolins), Pautas de la OMS sobre calidad del agua potable. Difusión de Higiene Zurich, Suiza. 1982.
- Organización Mundial de la Salud. Guía operacional GEMS/Agua. OMS-Centro de Investigación Acuática, Laboratorio Medmenham, EST/78.9 Inglaterra, 1978.
- Orozco, D. F., Análisis Químico Cuantitativo. 12a. ed., Editorial-Porrúa, México, 1981.
- Sawyer, C. N. Chemistry for Sanitary Engineers. Mc Graw Hill Book Co., New York, 1970.
- Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos. Legislación relativa al agua y su contaminación. DGUAPC. México, D. F.
- Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos. Evaluación analítica de resultados de laboratorio en base a la teoría química. - DGUAPC- SIE- Clave POE-81-26, México, 1982.
- Snoeyink, U. L., Jenkins, D., Water chemistry. 1a. ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA. 1980.

- U.S. Environmental Protection Agency. Handbook for Analytical Quality Control in water and wastewater laboratories. EPA, Analytical Quality Control Laboratory, Cincinnati, Ohio, 1972.
- U.S. Environmental Protection Agency. Methods for Chemical Analysis of water and wastes. EPA, Analytical Quality Control Laboratory, Cincinnati, Ohio, 1974.
- U.S.E.P.A. (Geldrich, E. E.) Handbook for evaluating water bacteriological laboratories. 2a. ed., Municipal Environmental Research Laboratory, Cincinnati, Ohio, 1980.
- Water Research Centre (Cheeseman R. V., A. L. Wilson) Manual on -- analytical quality control for the water industry. TR. 66 Medmenham, England, 1978.
- Willard, Merrit y Dean. Métodos instrumentales de análisis. CECSA, México, 1982.
- Youden W. J. and E. H. Steiner. Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists. AOAC, 2a. ed., Arlington, Va. USA, 1979.

APPENDICES

APENDICE A

APARATOS E INSTRUMENTOS ANALITICOS EMPLEADOS EN LABORATORIOS DE AGUAS

- Agitadores magnéticos con parrilla eléctrica integrada
- Analizador de carbón orgánico total con accesorios
- Analizador de oxígeno disuelto
- Aparato de destilación para nitrógeno kjeldahl
- Aparato de digestión para nitrógeno kjeldahl
- Autoclaves electricas
- Balanzas analíticas
- Balanza granatarias
- Baño de agua
- Bombas de presión y vacío
- Campana de extracción
- Comparadores de cloro residual
- Comparadores de color
- Compresora de aire
- Contador de colonias
- Conductímetros
- Cromatógrafo de gases y accesorios
- Destilador de agua
- Equipo de extracción vari-heat
- Espectrofotómetro de absorción atómica y accesorios
- Espectrofotómetro, ambito ultravioleta, visible y cercano infrarrojo
- Estufa eléctrica de convección mecánica
- Estufa de vacío
- Incubadora para bacteriología
- Incubadora para demanda bioquímica de oxígeno
- Muflas eléctricas
- Microscopio
- Potenciómetros
- Refrigerador

- Turbidímetros tipo visual
- Turbidímetro de bujía Jackson

APENDICE B

MATERIAL DE VIDRIO EMPLEADO EN ANALISIS DE AGUA

- Agitadores de vidrio
- Aparatos de destilación, condensador Graham
- Aparatos de extracción Soxhlet
- Botellas para DBO, 300 ml, tapón esmerilado
- Bulbos de conexión kjeldahl
- Buretas 25 ml, 50 ml
- Buretas automáticas
- Buretas micro, 5 ml, 10 ml
- Cápsulas de porcelana con vertedor
- Celdas de vidrio para espectrofotómetro
- Condensadores Friedrich
- Condensadores Graham
- Conos Imhoff
- Crisoles Gooch
- Desecadores
- Electrodo de vidrio y de referencia (calomel)
- Electrodo de conductividad
- Embudos de vidrio tallo corto y largo
- Embudos de filtración tipo Buchner
- Embudos de separación 250 ml, 500 ml, 1000 ml
- Frascos ambar para reactivos
- Frascos claro para reactivos
- Frascos gotero
- Matraces aforado 50, 100, 500, 1000, 2000 ml
- Matraces Erlenmayer
- Matraces de bola
- Matraces Kitasato
- Matraces kjeldahl
- Perlas de vidrio
- Pipetas bacteriológicas

- Pipetas serológicas
- Pipetas volumétricas
- Probetas graduadas
- Termómetros
- Tubos de conexión
- Tubos de cultivo sin labio
- Tubos Durham
- Tubos Nessler
- Tubos de vidrio
- Varillas de vidrio
- Vasos de precipitado
- Vidrios de reloj

APENDICE C

MATERIAL DE LABORATORIO ADICIONAL

- Anillos de hierro, de 8 cm de diámetro con tornillo integrado.
- Asas de inoculación, algodón absorbente.
- Alargaderas Walter de hule, con embudo de cristal desmontable.
- Barras magnéticas, para agitador, cubierta de teflón.
- Botiquines de primeros auxilios equipados.
- Cartuchos de extracción de celulosa, para equipo Soxhlet.
- Cajas de acero inoxidable, para esterilizar pipetas.
- Canastillas rectangulares para botellas de dilución y tubos de ensaye.
- Cronómetros.
- Carritos de acero para transportar material.
- Discos de filtración de fibra de vidrio, para crisol Gooch.
- Escobillones de cerdas de acrílico de 20, 35 y 40 cm.
- Espátulas de acero inoxidable con mango de madera.
- Espátulas de teflón, de 12 cm de largo.
- Extinguidores de polvo químico de 10 Kg de capacidad.
- Gradillas de polipropileno, para celdas de espectrofotómetro de 24 espacios.
- Gradillas de alambre para tubos de ensaye de 40 espacios.
- Guantes de hule latex.
- Guantes de asbesto de 35 cm de long.
- Garrafones de polipropileno de 18 litros de capacidad para agua destilada.
- Jeringas para llenado de tubos de cultivo, con válvula reguladora de llenado, capacidad de 10 ml.

- Grasa de silicones para juntas esmeriladas.
- Horador, de acero de 15 diámetros, con soporte individual, para tapones de corcho y de hule.
- Lavador para pipetas, de acero inoxidable con soporte interior.
- Mecheros de Bunsen flama ajustable, con estabilizador en la punta.
- Mecheros de Fisher, de alta temperatura.
- Mallas de acero inoxidable de 3 mm de claro libre cuadrado con aro y soporte manual.
- Marco de pesas para balanza analítica.
- Pisetos de polietileno de 500 y 1000 ml de capacidad.
- Papel indicador de pH.
- Papel filtro No. 40, 4 y 2 en discos de 11 cm de diámetro.
- Papel filtro No.40, en discos de 12.5 cm de diámetro.
- Papel aluminio en rollo de 30 cm de ancho.
- Pinzas Castaloy R, vilizada con asas de 4 cm de diámetro.
- Pinzas de 3 dedos con nuez vilizada.
- Pinzas Hoffman para comprimir.
- Pinzas de Mhor.
- Pinzas dobles para bureta, con soporte universal integrado.
- Porta-asas para inoculación de 15 cm de largo.
- Recipientes de plástico para pipetas.
- Rollos de fibra de vidrio para análisis.
- Secador para pipetas de acero inoxidable, eléctrico, con control automático de calentamiento.
- Soportes para conos de Imhoff de 4 posiciones, de madera.
- Soportes de madera para embudos de separación de 6 posiciones.
- Soportes de madera para embudos de filtración de 6 posiciones.

- Soportes universales con varilla desmontable de acero.
- Soportes de madera para tubos Nessler de 12, posiciones.
- Tapones de aluminio, planos, de 20 mm de diámetro.
- Tapones de corcho No.2,4 y 6.
- Tapones de hule No. 1, 3, 5, 7,9.
- Telas de alambre , con centro de asbesto.
- Tubo de hule latex de color ámbar, de 6.35 y 9.5 mm de diámetro, interior.
- Tubo de plástico Tygon, transparente, de 6.35 y 9.5 mm de diámetro interior.
- Triángulos de porcelana.
- Tripiés de hierro .

APENDICE D

REACTIVOS PARA ANALISIS DE AGUAS

- Acetato de sodio
- Acetona
- Acido acético glacial
- Acido bórico
- Acido clorhídrico conc.
- Acido etilendiamino tetraacético(sal de magnesio)
- Acido etilendiamino tetraacético(sal disódica)
- Acido fosfórico al 85%
- Acido nítrico conc.
- Acido perclórico
- Acido salicílico
- Acido sulfúrico
- Acido sulfúrico conc.
- Acido tartárico R.A.
- Alcohol etílico al 95 %
- Alcohol isobutílico
- Alcohol isopropílico
- Alcohol metílico
- Almidón de papa
- Aminoetanol
- Anaranjado de metilo
- Arsenito de sodio
- Asbesto fibra mediana
- Azul de metileno
- Azul de timol
- Benceno R.A.
- Biftalato de potasio anhidro
- Biyodado de potasio
- Caldo de ácido bórico deshidratado

- Caldo lactosa bilis verde brillante deshidratada
- Caldo lactosado deshidratado
- Carbón activado en polvo
- Carbonato de calcio anhidro, estandar primario
- Carbonato de sodio anhidro, estandar primario
- Celite 503 filtro ayuda
- Cianuro de potasio
- Cianuro de sodio
- Clorhidrato de hidroxilamina
- Cloroformo
- Cloroplatinato de potasio
- Cloruro de amonio
- Cloruro de bario, 20-30 mallas
- Cloruro de calcio anhidro
- Cloruro de cobalto
- Cloruro estanoso dihidratado
- Cloruro férrico hexahidratado
- Cloruro de magnesio hexahidratado
- Cloruro de potasio
- Cloruro de sodio
- Cromato de potasio
- Dicromato de potasio
- Dicromato de potasio, estandar primario
- Diclorhidrato de ortotolidina
- Difenil carbazida
- Ditizona
- Dodecilbencen sulfato de sodio (base detergente ABS)
- Eriocromo negro T
- Eter isopropílico
- Etilenglicol
- 1,10, Fenantrolina
- Fenolftaleina
- Fierro electrolítico

- Fluoruro de potasio dihidratado
- Fosfato de potasio dibásico
- Fosfato de sodio dibásico anhidro
- Fosfato de sodio dibásico heptahidratado
- Fosfato de potasio monobásico anhidro
- Fosfato de sodio monobásico
- Glicerina
- Hexano
- Hidrazina
- Hidróxido de amonio
- Hidróxido de potasio en lentejas
- Hidróxido de sodio en lentejas
- Molibdato de amonio tetrahidratado
- Murexida
- Nitrato de plata en cristales
- Nitruro (azida) de sodio
- Óxido mercurio rojo
- Permanganato de potasio
- Peróxido de hidrógeno al 30 %
- Persulfato de potasio
- Plomo metálico Q.P.
- Rojo de metilo
- Solución amortiguadora de $p^H = 4.01$
- Solución amortiguadora de $p^H = 7.00$
- Solución amortiguadora de $p^H = 9.18$
- Sulfato de aluminio y amonio con 24 moléculas de agua
- Sulfato de zinc heptahidratado
- Sulfato ferroso heptahidratado
- Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado
- Sulfato de magnesio heptahidratado
- Sulfato manganeso monohidratado
- Sulfato mercurio
- Sulfato de plata

- Sulfato de potasio
- Sulfato de sodio anhidro
- Sulfito de sodio anhidro
- Sulfuro de sodio monohidratado
- Tartrato de sodio y potasio tetrahidratado
- Tetracloruro de carbono
- Tierra diatomacea
- Tiosulfato de sodio pentahidratado
- Tolueno
- Verde de bromocresol
- Yoduro mercurico anhidro
- Yoduro de potasio
- Yoduro de sodio

APENDICE E

PREPARACION DE MUESTRAS SINTETICAS

Alcalinidad total

Pesar 200 mg de carbonato de sodio (secado a 250° C durante 4 horas), aforar a 1000 ml, con agua exenta de CO₂, esto da una solución con una concentración teórica de 188.87 mg/l de carbonato de calcio - (alcalinidad total).

El equivalente en carbonato de calcio, se obtiene al multiplicar por el factor 0.944 CaCO₃ / Na₂CO₃

Cloruros

Solución "A" 300 mg de NaCl (secado a 140 ° C, 1 hora) en 1000 ml de agua destilada, produce una solución de 181.98 mg/l de cloruros.

Solución "B" 200 mg de NaCl en 1000 ml, tiene una concentración final de 121.33 mg/l de cloruros.

Sol "C" 23.1335 g de KCl en un litro tiene una concentración de 11000 mg/l de cloruros.

Sol "D" tome 5 ml de "C" y diluya a 1 litro, con c. final 55 mg/l

Demanda química de oxígeno (D.Q.O)

Biftalato ácido de potasio tiene una DQO teórica de ———
1.176 g/g.

Sol "A" Diluir 425 mg de biftalato de potasio en 1000 ml de agua destilada, concentración de 500 mg/l D.Q.O.

Sol "B" Diluir 510 mg en 1 litro, produce una solución de 600 mg/l de D.Q.O.

Fosfatos totales.

Sol "A" Disolver 28 mg de KH₂ PO₄ a 1 litro con agua destilada;
1 ml = 0.00637 mg P -PO₄.

Sol "B" Tomar 400ml de "A", aforar a 500 ml, concentración teórica 5.1 mg/l P-PO₄.

Ortofosfatos

Sol "C" Tomar 100 ml de la solución "B" de fosfatos totales y aforar a 500 ml, concentración final 1.02 mg/l P- PO₄.

Fluoruros

Sol "A" Diluir 2.2104 g de NaF en un litro, lo cual produce una concentración de 240 mg/l.

Sol "B" Diluir 5 ml de "A" en un litro, concentración teórica 1.2 mg/ l de F.

Nitratos

Solución "A" pesar 1.5 g de nitrato de potasio anhidro y llevar a un litro. Concentración 207.81 mg/l N- NO₃.

Solución "B" diluir 10 ml de "A" a un litro, concentración final 2.08 mg/l N- NO₃.

Sulfatos

Solución "A" pesar 0.300 g de sulfato de sodio anhidro, aforar a un litro con agua destilada, concentración teórica 135.26 mg/l de sulfatos.

Solución "B" tomar 200 ml de "A" y aforar a un litro, concentración 27.05 mg/l de sulfatos.

Sólidos . Conductividad . pH

Seque en un desecador KH₂ PO₄, pese 54.436 g , ponga en un - mátraz volumetrico de 1 litro , agregue 180.2 ml de hidróxido de sodio -- 1 N, lleve esta solución a 1 litro con agua bidestilada; luego diluya 5 ml a 1000 ml con agua bidestilada, esto producirá una solución final de:

Sólidos disueltos Totales = 293.0 mg/l

Conductividad específica = 303 x 10⁶

pH = 6.87

Arsénico

Solución "A" pese 4.1653 de Na₂ HAsO₄ . 7H₂O, diluya a - 1000 ml, esto da una concentración de 8 mg/l de arsénico.

Solución "B" tome 10 ml de "A" y diluya a 1 litro, concentración final 0.08 mg/l de arsénico.

Metales

Diluir los gramos de la sal respectiva, señalados en la tabla siguiente, a un litro para obtener la solución "A" concentrada. Tomar 5 ml de "A" y diluir a 1 litro para obtener la solución "B" diluida, si se desea variar la concentración final tomar 4 ml, 6 ml u otro volumen a 1000 ml.

METAL	SAL	Diluir (g)	Sol.conc."A" (mg/l)	Sol."B" dil (mg/l)
Zinc	Zn metal en HNO_3	1.0000	10	0.05
Cadmio	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.7442	4	0.02
Plomo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1.5984	10	0.05
Hierro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	7.2359	30	0.15
Manganeso	Mn metal en HNO_3	1.0000	20	0.10
Cromo	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2.8281	10	0.05
Plata	AgNO_3	1.5748	10	0.05
Cobre	Cu metal en HNO_3	1.0000	5	0.025
Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.9383	8	0.04
Bario	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1.9029	30	0.15
Mercurio	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	1.6184	1.0	0.005

N O T A: Si es necesario agregue HNO_3 , hasta que el pH de la solución concentrada sea aproximadamente 2, antes de alcanzar el volumen final de un litro.

Dureza

(como carbonato de calcio)

Tomar carbonato de calcio (R.A o estándar primario), secar a 105°C durante toda la noche. Pesar 1 g, agregar HCl 1 + 1 hasta disolver, agregar 200 ml de agua destilada, hervir para expulsar CO_2 . Enfriar. Agregar indicador rojo de metilo, ajustar hasta color intermedio anaranjado (con hidróxido de amonio 3N o HCl 1 + 1), aforar a 1000 ml.

Esta solución estándar, 1 ml = 1 mg CaCO_3 .

Sol. "A" tomar 20 ml de la solución estándar y aforar a 100 ml, concentración teórica 200 mg/l de dureza (como carbonato de calcio).

APENDICE F

CARTA DE CONTROL DE CUSUM

Se analizarán 15 muestras naturales por duplicado, para determinar DOREZA TOTAL por el método complejométrico de la EDTA, - con los datos obtenidos (A) se construyó la grafica de control de presición CUSUM. Posteriormente se analizarón 15 nuevas muestras (B) por duplicado, las cuales se introdujerón a la grafica para su control.

Muestras	<u>Resultados analfticos</u> (para construir carta de control)				
(A)	D ₁	D ₂	(D ₁ - D ₂)	(D ₁ - D ₂)	(D ₁ - D ₂) ²
1	179.9	181.9	- 2.0	4.00	4.00
2	144.1	140.9	3.2	10.24	14.24
3	261.8	259.9	1.9	3.61	17.85
4	158.4	159.9	- 1.5	2.25	20.10
5	40.2	39.2	1.0	1.00	21.10
6	435.2	440.4	- 5.2	27.04	48.14
7	292.4	295.3	2.9	8.41	56.55
8	56.7	58.5	1.8	3.24	59.79
9	341.3	344.4	- 3.1	9.61	69.40
10	302.0	306.8	- 4.8	23.04	92.44
11	293.4	289.6	3.8	14.44	106.88
12	314.8	319.9	- 5.1	26.01	132.89
13	175.9	173.2	2.7	7.29	140.18
14	335.2	330.9	4.3	18.49	158.67
15	38.6	38.3	0.3	0.09	158.76

Calculo de limites

$$S_D^2 = \frac{(D_1 - D_2)^2}{n - 1} = \frac{158.76}{15 - 1} = 11.34 \quad (\text{Varianza de las diferencias})$$

$$LS (0) = 4.07 \quad S_D^2 = 4.07 \times 11.34 = 46.15$$

$$LI (0) = -4.07 \quad S_D^2 = -4.07 \times 11.34 = -46.15$$

$$LS (15) = 4.07 \quad S_D^2 + 0.94 \times n \times S_D^2 = 206.04$$

$$LI (15) = -4.07 \quad S_D^2 + 0.94 \times n \times S_D^2 = 113.74$$

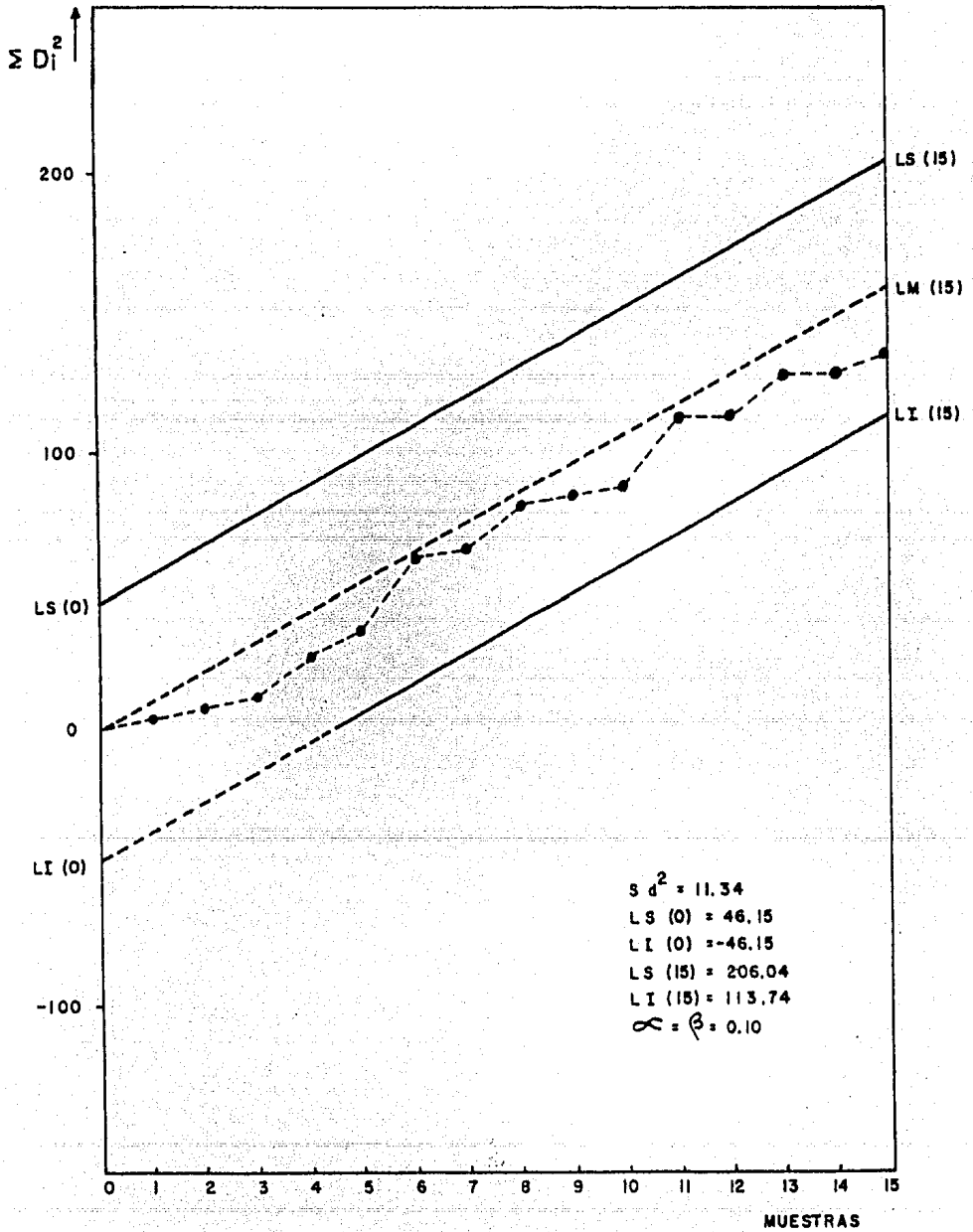
<u>Muestras</u>	<u>Resultados analíticos</u>			(para ser controlados)	
	(B)	D ₁	D ₂	(D ₁ - D ₂)	(D ₁ - D ₂) ²
1	109.0	111.0	2.0	4.00	4.00
2	129.0	131.0	2.0	4.00	8.00
3	101.0	99.2	1.8	3.24	11.24
4	325.0	321.0	4.0	16.00	27.24
5	302.0	299.0	3.0	9.00	36.24
6	191.0	196.0	- 5.0	25.00	61.24
7	96.0	98.2	- 2.2	4.84	66.08
8	176.0	172.2	3.8	14.44	80.52
9	102.0	100.0	2.0	4.00	84.52
10	149.0	147.0	2.0	4.00	88.52
11	301.0	306.0	5.0	25.00	113.52
12	66.0	66.0	0.0	0.00	113.52
13	143.0	139.0	4.0	16.00	129.52
14	80.0	80.0	0.0	0.00	129.52
15	148.0	150.0	- 2.0	4.00	133.52

Conclusión: Resultados analíticos bajo control.

CARTA DE CONTROL DE PRECISION
METODO DE CUSUM

DUREZA TOTAL

1984



APENDICE G

METODO DE SHEWHART

En este ejemplo se desarrolla la carta de control de precisión, por el método de Shewhart, utilizando los siguientes resultados analíticos de duplicados.

No.	<u>SULFATOS</u>		rango (R)
	Muestras	duplicados (mg/l)	
1	50.7	50.7	0.7
2	30.6	30.8	0.2
3	125.0	124.0	1.0
4	40.8	40.2	0.6
5	42.2	41.8	0.4
6	105.3	103.8	1.5
7	25.3	25.3	0
8	39.6	38.0	1.6
9	43.1	42.8	0.3
10	83.4	82.6	0.8
11	96.2	95.3	0.9
12	102.5	103.8	1.3
13	89.0	88.0	1.0
14	200.1	198.1	2.0
15	30.2	31.0	0.8

$$n = 15$$

$$\Sigma R = 13.1$$

b) Rango promedio:

$$\bar{R} = \Sigma R / n = 13.1 / 15 = 0.873$$

c) Calcular el límite de control superior:

$$LCS = D_4 \bar{R}$$

$$D_4 = 3.27 \quad (\text{duplicados, de tabla 17})$$

$$LCS = 3.27 (0.873) = 2.85$$

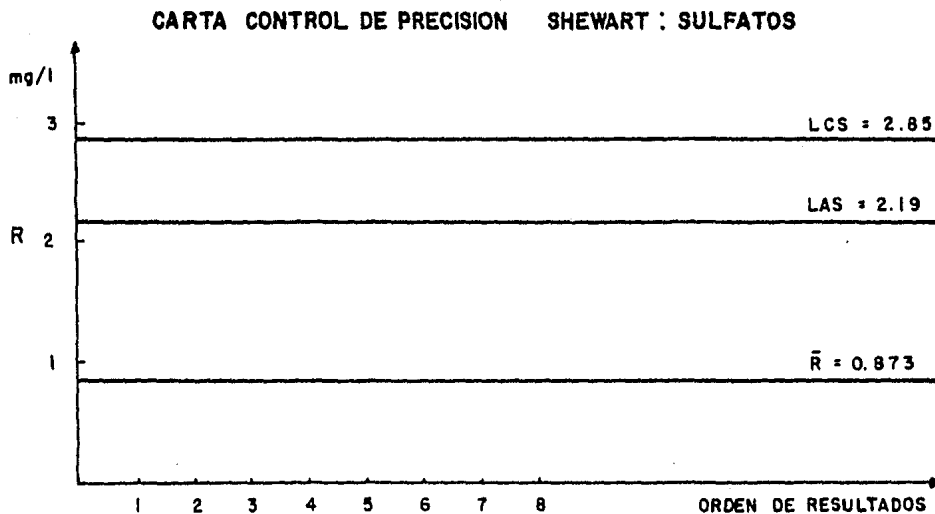
d) Calcular el límite de advertencia superior

$$LAS = 2.51 \bar{R} \quad (\text{para duplicados, 95\% de confianza})$$

$$LAS = 2.51 (0.873) = 2.19$$

e) Construir grafica de control de precisión para sulfatos.

Esta grafica servirá para graficar valores de rango (de muestras duplicadas) de sulfatos y poder determinar si el sistema está en control, si está fuera de control (cuando el valor de R sea superior al LCS), y para detectar cualquier tendencia que se desarrolló en el sistema.



APENDICE H
VALORES DE t_{α}

G.L.	PROBABILIDAD α				
	0.10	0.05	0.025	0.010	0.005
1	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657
2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	1.372	1.812	2.228	1.764	3.169
11	1.363	1.796	2.201	1.718	3.106
12	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898
18	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845
21	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25	1.316	1.708	2.000	2.485	2.787
26	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771
28	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763
29	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756
Inf.	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576

APENDICE I

METODO "t" DE STUDENT

Se tienen los siguientes análisis:

CLORUROS

mg/l	mg/l
379.31	263.67
361.03	289.81
374.74	258.71
351.89	243.49
349.61	233.71
339.32	232.62
334.13	258.71
313.67	236.97
329.58	241.31
331.86	200.08
300.04	212.66
295.49	243.82
295.49	250.35

Hipótesis nula

Hipótesis alterna

$$H_0 : \mu = \mu_0$$

$$H_1 : \mu \neq \mu_0$$

$$\text{sea } \mu_0 = 297.62$$

Calcular la media y la desviación estándar:

$$\bar{X} = 289.31$$

$$s = 53$$

$$t = \frac{\bar{X} - \mu_0}{s / \sqrt{n}}$$

$$t = \frac{289.31 - 297.62}{53 / \sqrt{26}} = -0.799$$

$$\text{sea: } \alpha = 0.01 \quad \text{y} \quad \sqrt{n} - 1 = 26 - 1 = 25$$

$$t_{\alpha/2, (n-1)} = t_{0.01/2, (\sqrt{=25})} = 2.787$$

$$t > t_{\alpha/2}$$

$$-0.7994 > -2.787$$

La hipótesis se acepta.

Ahora usando los mismos valores de cloruros, pero utilizando otra hipótesis.

Hipótesis nula

Hipótesis alterna

$$H_0 : \mu = \mu_0$$

$$H_1 : \mu < \mu_0$$

$$\text{sea } \mu_0 = 297.62$$

$$\bar{X} = 289.31$$

$$s = 53$$

$$t = -0.7994$$

$$\text{sea: } \alpha = 0.005 \quad \text{y} \quad \sqrt{v} = n - 1 = 26 - 1 = 25$$

$$t_{\alpha}, (n-1) = t_{0.005}, (\sqrt{v} = 25) = 2.787$$

$$t > -t_{\alpha}$$

$$-0.7994 > -2.787$$

La hipótesis se acepta.

APENDICE J

COCIENTE MAXIMO DE OBSERVACIONES EXTREMAS DE ORDENAMIENTOS POR RANGO.

METODO DE DIXON

Tamaño de muestra	Cociente de la diferencia de los rangos	Tamaño de muestra	Cociente máximo		
			Nivel de probabilidad		
			0.10	0.05	0.01
n < 8	$\frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$	3	0.886	0.941	0.988
		4	0.679	0.765	0.889
	5	0.557	0.642	0.780	
	6	0.482	0.560	0.698	
	7	0.434	0.507	0.637	
8 < n < 15	$\frac{X_3 - X_1}{X_{n-1} - X_1}$	8	0.650	0.710	0.829
		9	0.594	0.657	0.776
	10	0.551	0.612	0.726	
	11	0.517	0.576	0.679	
	12	0.490	0.546	0.642	
	14	0.467	0.521	0.615	
n > 15	$\frac{X_3 - X_1}{X_{n-2} - X_1}$	15	0.472	0.525	0.616
		16	0.454	0.507	0.595
	17	0.438	0.490	0.577	
	18	0.424	0.475	0.561	
	19	0.412	0.462	0.547	
	20	0.401	0.450	0.535	

APENDICE K

METODO DEL ERROR TOTAL

Sobre dos muestras sintéticas, de DUREZA TOTAL Y ALCALINIDAD TOTAL, cuya concentración fué analizada por un lapso de tiempo para asegurar la estabilidad; posteriormente se envió a diferentes laboratorios (o analistas), para evaluar el método empleado por el criterio estadístico del error total. Los resultados analíticos obtenidos fueron:

RESULTADOS ANALITICOS

LABORATORIO	DUREZA TOTAL (mg/l CaCO ₃)	ALCALINIDAD TOTAL (mg/l CaCO ₃)
A	210.7	474.7
B	130.0	502.0 (*)
C	202.0	500.0
D	392.1 (*)	483.6
E	218.5	495.3
F	224.4	471.7
G	156.0	419.0
H	268.3	349.0 (*)
I	49.9 (*)	467.0
J	220.0	480.0

FORMULAS EMPLEADAS

Error medio = media - valor verdadero

Error relativo (%) = $\frac{\text{Valor verdadero} - \text{media}}{\text{valor verdadero}} \times 100$

Desviación estándar relativa (%) = $\frac{\text{desviación estándar}}{\text{media}} \times 100$

Error total = Error relativo + 2 (desviación estándar relativa)

Criterio del error total: excelente (menor de 25%), aceptable (entre - 25 y 50%), inaceptable (mayor de 50%)

METODO DE ERROR TOTAL

DUREZA
TOTALALCALINIDAD
TOTAL.

Valor verdadero (asumido como)	200.6	501.1
No de resultados	10	10
Media	203.7	473.9
Error medio	3.15	27.2
Desviación estándar	42.83	24.8
Error relativo	1.57	5.4
Desviación estándar relativa	21.03	5.2
Error total	43.6	15.9
Evaluación	ACEPTABLE	EXCELENTE

NOTAS

- a) El método combina medidas de precisión (desviación estándar) con medidas de exactitud (error medio y relativo).
- b) Podrían utilizarse muestras naturales.
- b) En este ejemplo se eliminarán los valores extremos (máximo y mínimo, marcados con * en la tabla de resultados).

APENDICE L

METODO DE LIMITES DE ACEPTACION

Se preparó una solución de biftalato ácido de potasio, con una demanda química de oxígeno de 500 mg/l, en una serie de análisis se obtuvieron los siguientes resultados:

Muestra:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
DQO (mg/l)	505	514	502	503	507	512	504	509	512	500

$$\text{media: } \bar{X} = 506.8$$

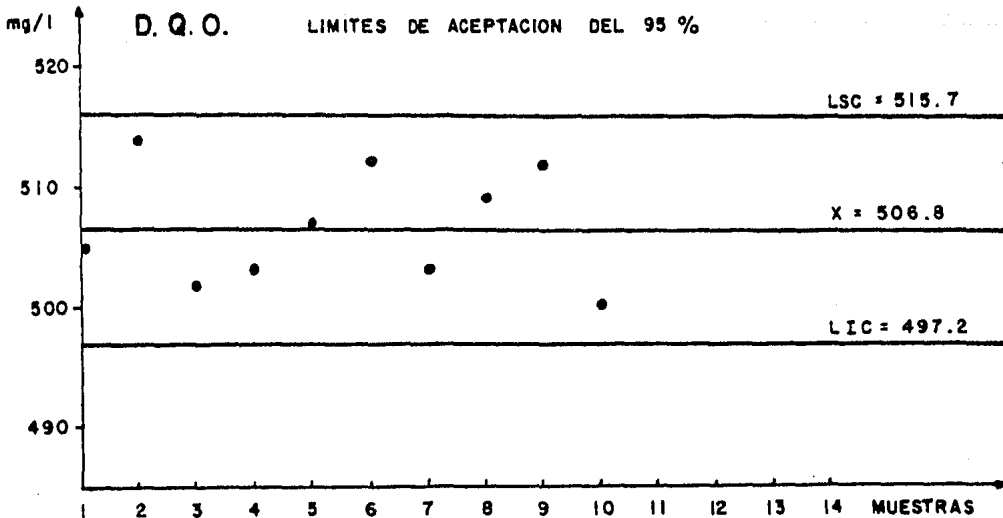
$$\text{desviación estándar: } S = 4.53$$

Limites de Aceptación del 95%

$$\text{LSC} = \bar{X} + 1.96 S = 515.7$$

$$\text{LIC} = \bar{X} - 1.96 S = 497.9$$

Estos valores pueden ser usados para controlar los nuevos resultados que se obtengan, o bien construir la grafica de limites de aceptación para control futuro.



APENDICE M

CURVA DE CALIBRACION DE SULFATOS

La curva se preparó de acuerdo a las instrucciones del método turbidimétrico para sulfatos (Métodos estándar), en el cual el ion sulfato se precipita en medio ácido con cloruro de bario, para formar cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. Se mide la absorbancia de la solución en un espectrofotómetro.

La solución patrón es obtenida por dilución de 147.9 mg. de sulfato de sodio anhidro en agua destilada, la solución equivale a 1 ml=0.1 mg sulfato . La curva se determina en el rango en que se cumple la Ley de Beer (0-40 mg/l)

Datos experimentales:

<u>Núm</u>	<u>ml de muestra (**)</u>	<u>X (mg/100 ml)</u>	<u>y (absorbancia)</u>
1	5	0.5	0.02
2	10	1.0	0.05
3	15	1.5	0.09
4	20	2.0	0.120
5	25	2.5	0.152
6	30	3.0	0.182
7	35	3.5	0.210
8	40	4.0	0.250

** ml de solución patrón diluida a 100 ml, para obtener diferentes concentraciones (X)

Ajuste por mínimos cuadrados.

Calcular:

$$\begin{array}{ll} \Sigma X = 18.0 & (\Sigma X)^2 = 324 \\ \Sigma Y = 1.074 & \Sigma X^2 = 51.0 \\ \Sigma XY = 3.096 & \Sigma Y^2 = 0.1882 \end{array}$$

Ecuaciones;

$$y = m X + b$$

$$m = \frac{n (\Sigma XY) - \Sigma X \Sigma Y}{n (\Sigma X^2) - (\Sigma X)^2}$$

$$b = \frac{(\sum X^2) (\sum Y) - (\sum y) (\sum Xy)}{n (\sum X^2) - (\sum X)^2}$$

$$m = 0.065$$

$$b = -0.0114$$

$$y = 0.065 x - 0.0114$$

$$x = \frac{y + 0.0114}{0.065}$$

Calculo de valores para curva ajustada

(construir grafica de concentración - absorbancia):

$$X_1 = 1.0 \quad Y_1 = -0.0114 + 0.065 (1) = 0.0536$$

$$X_2 = 2.0 \quad Y_2 = -0.0114 + 0.065 (2) = 0.1186$$

$$X_3 = 3.0 \quad Y_3 = -0.0114 + 0.065 (3) = 0.1836$$

Calculo del coeficiente de correlación:

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{x^2} \cdot S_{y^2}}} = \frac{(\text{numerador de pendiente})}{\sqrt{(\text{denominador de pendiente}) (S_{y^2})}}$$

$$S_{y^2} = n (\sum Y^2) - (\sum Y)^2$$

$$S_{y^2} = 8 (0.1882) - (1.074)^2 = 0.3526$$

$$r = \frac{5.436}{\sqrt{(84) (0.3526)}} = 0.999$$

Este valor del coeficiente correlación (r) de practicamente 1, indica que ha habido una buena determinación (ajuste) entre los - datos experimentales de concentración del ion sulfato y la absorbancia. Este valor indica una recta y no se requiere recurrir a la tabla de -- coeficientes de correlación.

Casi cualquier calculadora científica, permite calcular la rec ta (pendiente e intercepto) y el coeficiente de correlación, en bre- ve tiempo.

CURVA DE CALIBRACION
SULFATOS

METODO: TURBIDIMETRICO
SPECTRONIC 2D
420 mm

$$x = \frac{y + 0.0114}{0.055}$$

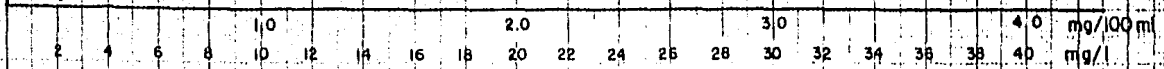
Y = ABSORBANCIA

0.30
0.28
0.26
0.24
0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02

2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 25 28 30 32 34 36 38 40 mg/100 ml
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 25 28 30 32 34 36 38 40 mg/l

X = CONCENTRACION

Josua Trujillo H.
Febrero 84



APENDICE N

COEFICIENTE DE CORRELACION

G.L	PROBABILIDAD DE UN VALOR GRANDE DE r				
	0.1	0.05	0.02	0.01	0.001
1	0.988	0.997	1.0	1.0	1.0
2	0.900	0.950	0.980	0.990	1.0
3	0.805	0.878	0.934	0.959	0.991
4	0.729	0.811	0.882	0.917	0.974
5	0.669	0.754	0.833	0.874	0.951
6	0.622	0.707	0.789	0.834	0.925
7	0.582	0.666	0.750	0.780	0.898
8	0.549	0.632	0.716	0.765	0.872
9	0.521	0.602	0.685	0.735	0.847
10	0.497	0.576	0.658	0.708	0.823
12	0.458	0.532	0.612	0.661	0.780
14	0.426	0.497	0.574	0.623	0.742
16	0.400	0.468	0.542	0.590	0.708
18	0.378	0.444	0.516	0.561	0.679
20	0.360	0.423	0.492	0.537	0.652
25	0.323	0.381	0.445	0.487	0.597
30	0.296	0.349	0.409	0.449	0.554
35	0.275	0.325	0.381	0.418	0.519
40	0.257	0.304	0.358	0.393	0.490
45	0.243	0.288	0.338	0.372	0.465
50	0.231	0.273	0.322	0.354	0.443

APENDICE O

METODO DE YOUTEN

En una prueba colaborativa donde participaron 17 laboratorios, se analizaron una muestra natural (M-1) y una muestra sintética (M-2) para determinar alcalinidad total, por el método potenciométrico.

A los resultados (X,Y) en mg/l de CaCO_3 , se le realizó el análisis estadístico por el método de Youden, que a continuación se señala.

LAB.	X (M-1)	Y (M-2)	D=X-Y	T = X+Y	D - \bar{D}	T - \bar{T}	
A	282	281	1	563	19.88	14.38	
B	258	386	-128	644	-109.12	95.38	
C	256	263	- 7	519	11.88	-29.62	
D	512*	574*	(Valores extremos omitidos)				-
E	286	292	- 6	578	12.88	29.38	
F	260	292	- 32	552	- 13.12	3.38	
G	279	285	- 6	564	12.88	15.38	
H	206	284	- 78	490	- 59.12	-58.62	
I	260	275	- 15	535	3.88	-13.62	
J	256	244	12	500	30.88	-48.62	
K	296	312	- 16	608	2.88	59.38	
L	260	274	- 14	534	4.88	-14.62	
M	272	267	5	539	23.88	- 9.62	
N	273	273	0	546	18.88	- 2.62	
O	263	241	22	504	40.88	-44.62	
P	269	273	- 4	542	14.88	- 6.62	
Q	262	298	- 36	560	- 17.12	11.38	
$\bar{X} = 264.88$		$\bar{Y} = 283.75$	$\bar{D} = -18.88$	$\bar{T} = 548.62$			

Calculos:

$$S_T^2 = \sum (T - \bar{T})^2 / 2 (n-1) = 23281.75/30 = 776.06$$

$$S_T = \sqrt{776.06} = 27.86$$

$$S_D^2 = \sum (D - \bar{D})^2 / 2 (n-1) = 20555.75/30 = 685.19$$

$$S_D = \sqrt{685.19} = 26.18$$

$$(LC)_{99\%} = 3.04 \quad (S_D) = 3.04 (26.18) = 79.59$$

$$(LC)_{95\%} = 2.45 \quad (S_D) = 2.45 (26.18) = 64.14$$

$$(LC)_{68\%} = 1.552 \quad (S_D) = 1.552 (26.18) = 40.63$$

Sesgo de los datos

$$S_B^2 = \frac{S_T^2 - S_D^2}{2} = \frac{776.06 - 685.19}{2} = 45.44$$

$$S_B = \sqrt{45.44} = 6.74$$

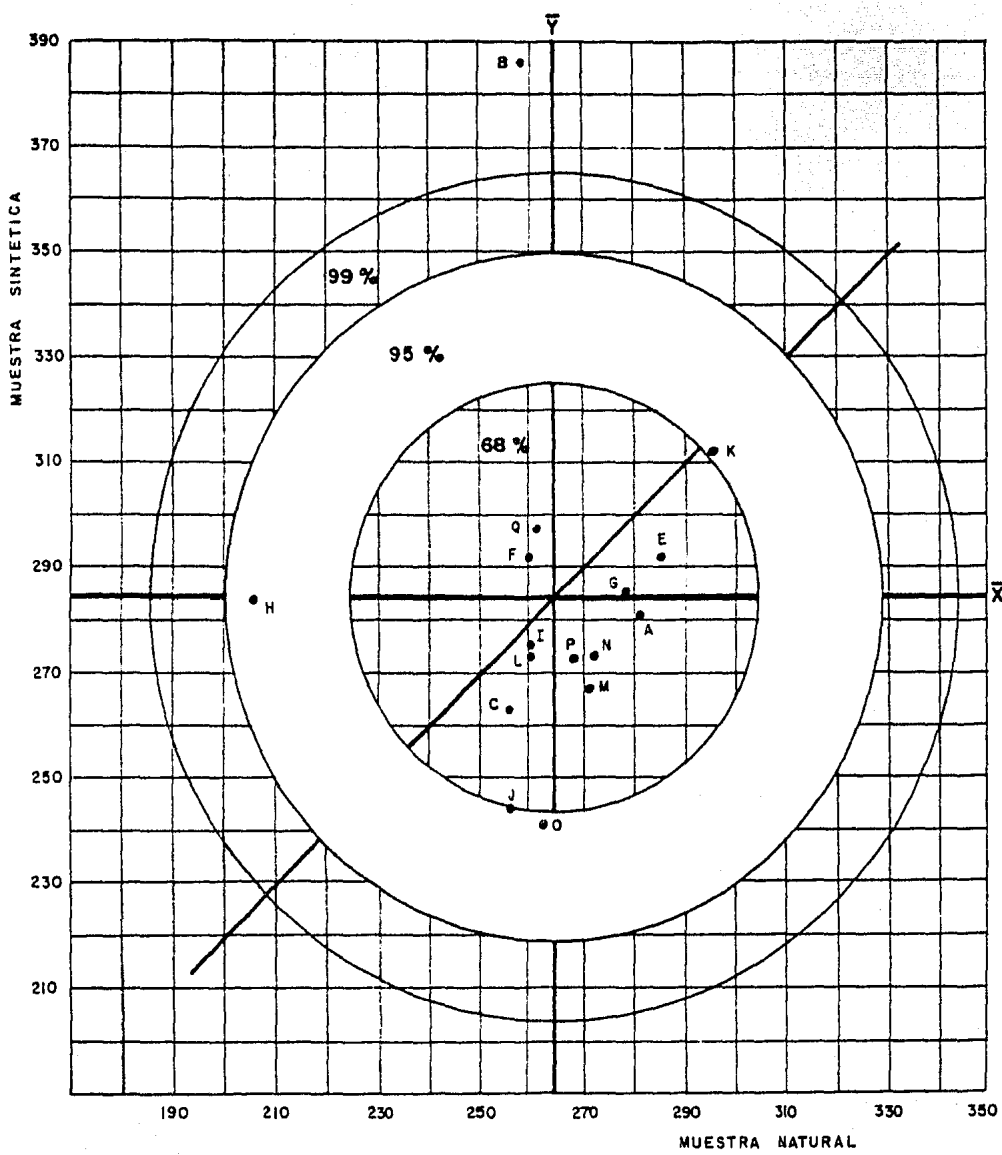
Se construyé la gráfica y se introducen los puntos (X, Y) para cada laboratorio.

Conclusión:

Los datos del laboratorio "D" fuerón eliminados por ser irregularmente altos, no se tomarón en cuenta para el análisis estadístico.

El laboratorio "B" quedó fuera de los límites, al haber cometido un error al analizar la muestra sintetica de alcalinidad. En general hay un comportamiento analítico bastante adecuado para el resto de los laboratorios.

METODO YAUDEN



Límites de confianza para alcalinidad total como Ca CO₃ en mg/l

APENDICE P
PRUEBA DE LOS NIVELES

En una prueba interlaboratorial se enviaron a 17 laboratorios dos muestras, una natural (M-1) y otra sintética (M-2), para determinar DUREZA TOTAL (mg/l como CaCO₃) por el método de la EDTA, los resultados obtenidos y su evaluación por método de prueba de los niveles se dan a continuación:

CODIGO COLABORADOR	RESULTADOS		NIVELES		CALIFICACION TOTAL
	M-1	M-2	M-1	M-2	
A	363	494	6	14	20
B	288	476	16	16	32
C	358	515	8	7	15
D	343	509	12	10	22
E	325	495	14	12	26
F	371	525	3	3.5	6.5
G	366	525	5	3.5	8.5
H	268	512	17	8	25
I	360	510	7	9	16
J	346	114	11	17	28
K	325	497	15	13	28
L	355	515	9	6	15
M	382	521	2	5	7
N	370	536	4	2	6
O	348	498	10	11	21
P	405	588	1	1	2
Q	340	489	13	15	28

$$n = 17 \quad \Sigma = 153 \quad \Sigma = 153$$

$$\text{Calificación acumulativa para la población} = \frac{n(n+1)}{2} = \frac{17(17+1)}{2} = 153$$

$$\text{Calificación optima} = \frac{M(n+1)}{2} = \frac{2(17+1)}{2} = 18$$

$$\text{Ambito aceptable} = [C.O \pm (0.5 \times C.O)] \pm 1$$

$$" \quad " \quad = [18 \pm 0.5 \times 18] \pm 1$$

$$" \quad " \quad = \text{de 10 a 26 unidades}$$

Evaluación:

Los laboratorios B, J, K, y Q, presentan errores sistemáticos altos.

Los laboratorios F, G, M, N, P, presentan errores sistemáticos con tendencia a valores analíticos bajos.

Los restantes laboratorios caen dentro del ámbito aceptable de errores, siendo el laboratorio I (16) el más cercano al valor óptimo (sin errores sistemáticos apreciables).

APENDICE Q

PRUEBA F

Dos muestras, una sintética (X) y otra natural (Y) han sido analizadas para determinar cloruros (método de MHOR), por 17 laboratorios en una prueba colaborativa, sobre los resultados obtenidos, se realizó la prueba estadística "F" para detectar la presencia de errores sistemáticos significativos.

LABORATORIO COLABORADOR	R E S U L T A D O S					
	X	Y	T= X + Y	D= X-Y	(Ti- \bar{T}) ²	(Di- \bar{D}) ²
A	456	122	578	334	742.02	44.22
B	567	192	759	375	23,642.14	2,270.52
C	472	132	604	340	1.54	160.02
D	423	171	594	252	67.90	5,677.62
E	481	127	608	354	7.62	710.22
F	483	134	617	349	138.30	468.72
G	489	133	622	356	280.90	820.82
H	470	126	596	344	85.38	277.22
I	488	125	613	363	60.22	1,270.92
J	425	113	538	312	4,521.22	235.62
K	486	126	612	360	45.70	1,066.02
L	441	115	556	326	2,424.58	1.82
M	359	103	462	256	20,517.70	5,090.82
N	487	125	612	362	45.70	1,200.62
O	459	241	700	218	8,979.46	11,957.42
P	476	155	631	321	663.58	40.32
Q	465	122	587	343	332.70	244.92

$$n = 17 \quad \bar{T} = 605.24 \quad \bar{D} = 327.35$$

$$(S_d)^2 = \frac{\sum (Ti - \bar{T})^2}{2(n-1)} = \frac{62,556.66}{32} = 1,954.9$$

$$(S_r)^2 = \frac{\sum (Di - \bar{D})^2}{2(n-1)} = \frac{31,537.84}{32} = 985.56$$

$$F = \frac{1,954.9}{985.56} = 1.98$$

$$F \text{ (Tabla 19, nivel de confianza 95\%, 16 grados de libertad) } = 2.33$$

$$F \text{ Teórico (2.33) } > F \text{ calculado (1.98)}$$

Conclusión: No hay errores sistemáticos significativos.

APENDICE R

BALANCE IONICO

Analizada una muestra de agua, se consiguió la siguiente composición:

<u>Cationes</u>		<u>Aniones</u>	
Calcio	30.0 mg/l	Bicarbonatos	171 mg/l
Magnesio	16.6 "	Sulfatos	36.0 "
Sodio	23.2 "	Cloruros	24.0 "
Potasio	18.2 "		

El análisis se verificará por el balance anion - catión y en la siguiente forma:

<u>Ión</u>	<u>mg/l</u>	<u>peso equivalente</u>	<u>meq/l</u>
Ca ⁺⁺	31.0	20.0	1.55
Mg ⁺⁺	16.6	12.2	1.36
Na ⁺	23.2	23.0	1.01
K ⁺	18.2	39.1	<u>0.46</u>
		Total Cationes	4.38
HCO ₃ ⁻	171	61.0	2.81
SO ₄ ⁼	36.0	48.0	0.75
Cl ⁻	24.0	35.5	<u>0.68</u>
		Total aniones	4.24

$$\text{Total cationes} - \text{Total aniones} = 4.38 - 4.24 = 0.14$$

$$\text{Error} = 0.14 \times 100 / 4.38 = 3\% \text{ (permisible hasta } 10\% \text{)}$$

Conclusión

El análisis de la muestra de agua, fué correcta, ya que la suma de aniones y cationes practicamente fué la misma (solo un error del 3%)