

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA**



**PROPUESTA DE VALIDACION DEL PROCESO DE MUESTREO
DE AGUA POTABLE**

**TRABAJO DE GRADUACION
PRESENTADO POR**

**GABRIELA ALEJANDRA FLORES REYES
BRENDA ESTEFANI MONTANO RAMIREZ**

**PARA OPTAR AL GRADO DE
LICENCIADA EN QUIMICA Y FARMACIA**

**AGOSTO 2019
SAN SALVADOR EL SALVADOR CENTRO AMERICA**

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR

MSc. ROGER ARMANDO ARIAS ALVARADO

SECRETARIO GENERAL

MAE. CRISTOBAL HERNAN RIOS BENITEZ

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

DECANO

LIC. SALVADOR CASTILLO AREVALO

SECRETARIO

MAE. ROBERTO EDUARDO GARCIA ERAZO.

DIRECCION DE PROCESOS DE GRADUACION

DIRECTORA GENERAL

MSc. Cecilia Haydee Gallardo de Velásquez.

TRIBUNAL CALIFICADOR

ASESOR(A) DE AREA EN CONTROL DE CALIDAD DE PRODUCTOS FARMACEUTICOS Y COSMETICOS:

MSc. Rocio Ruano de Sandoval

MSc. Eliseo Ernesto Ayala Mejía

DOCENTES ASESORES

Lic. Henry Hernández Contreras

Lic. Agustín Cuadra Soto

AGRADECIMIENTOS

A Dios por ser lo que soy, por darme la voluntad para terminar mis estudios con plenitud, por darme siempre cada día esa fe, esperanza y fuerza para seguir adelante en esta vida, la paz en los momentos difíciles, la sabiduría para tomar las mejores decisiones y las bondades con las que me ha premiado siempre e infinitamente.

A mis padres, gracias que con la ayuda de DIOS me han brindado su constante, incondicional e invaluable apoyo emocional, intelectual y económico, que me permitió llevar a cabo este proyecto. Buscando en todos y cada uno de los segundos de mi vida nunca defraudar su confianza. Gracias por que me han dado todo, desde la vida, educación, formación, intelectual, personalidad creativa y competente.

A mis hermanas por darme siempre sus alegrías, motivación y ser ejemplos para mí de la perseverancia, la lucha constante y de que todo se puede lograr. Haciendo mis días más bonitos.

A las autoridades y personal del Laboratorio Físico Químico de aguas y Química General, de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador, por ayudarnos en esos momentos de necesidad y brindarnos su confianza y apoyo para realizar nuestro trabajo de graduación.

“En Dios está mi fortaleza”

Gabriela Flores.

DEDICATORIA

Como logro de este tema de investigación, esta tesis se la dedicó a:

Dios a quién supo guiarme por el buen camino, darme fuerzas para seguir adelante y no desmayar en los problemas que se presentaban, enseñándome a luchar contra las adversidades sin perder nunca el aliento a seguir, y desfallecer en el intento.

A mis familiares quienes, por ellos, y con la ayuda de Dios, soy lo que soy. por su apoyo, consejos, comprensión, amor, ayuda en los momentos difíciles, y por ayudarme con los recursos necesarios para estudiar y ser una profesional. Me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi carácter, mi empeño, mi perseverancia, coraje para conseguir mis objetivos. ¡Todo! Gracias por todo.

Dedicó esto, y todas estas palabras a los que, de una u otra forma, han formado parte de mi vida como símbolo de enseñarles, de que luchando se puede y de que la perseverancia y las esperanzas nunca hay que apartarlas y desvanecerlas.

Gabriela Flores.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por cuidar mi vida y la de todos los que me rodean, por darme la sabiduría para aprovechar la oportunidad de tener acceso a educación superior.

A mi familia, en especial a mi mamá, papá y mamita por ser mi guía y soporte fundamental para concluir mis estudios universitarios. Gracias por su confianza y apoyo en cada etapa de mi vida.

A mis docentes formadores, asesores de tesis, tribunal calificador y personal en general de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador, gracias por su tiempo y dedicación, por ser parte de mi formación como Química y Farmacéutica

A mis amigas y amigos de la UES por los momentos vividos, cada etapa fue de mucho aprendizaje La organización nos une.

A mis colegas estudiantes de Química y Farmacia por permitirme representarlos en la AGU durante dos periodos 2013-2015 y 2015-2017, gracias por su confianza, siempre me sentiré orgullosa y respetare lo que representa Química y Farmacia fuera y dentro de la UES.

Al pueblo salvadoreño trabajador por contribuir con mi educación.

“Hacia la Libertad Por la Cultura”

Estefani Montano

DEDICATORIA

Al llegar al final de esta meta, culminando de forma exitosa mi carrera fruto de tanto esfuerzo, quiero dedicarle este éxito en mi vida a:

Dios: por derramar sus bendiciones sobre mi persona, mi familia y todos los que me rodean.

A mi madre Kelly Ramírez y mi padre Jorge Montano: gracias por brindarme su apoyo, comprensión y amor incondicional durante mis años de estudio, por sus consejos y guía.

A mamita: por convertirse en la mayor inspiración de terminar mis estudios para poder retribuirle algo de todo lo que ha cuidado, apoyado, aconsejado y unido a la familia, por los bonitos momentos con sus muestras de cariño y apoyo incondicional siempre.

A mis hermanos glorios: que los extraño.

A mi cómplice Plei: por apoyarme en todo momento y por hacer más bonita la experiencia de vida estudiantil universitaria.

Estefani Montano

INDICE GENERAL

RESUMEN	
CAPITULO I	
INTRODUCCION	xviii
CAPITULO II	
2.0 OBJETIVOS	
CAPITULO III	
3.0 MARCO TEORICO	23
3.1 Definición de validación	23
3.1.1 Validación del procedimiento de muestreo	23
3.1.2 Métodos de prueba, calibración y validación de métodos	24
3.1.3 Extensión de los estudios de validación	24
3.1.4 Plan e informe de validación	25
3.2 Definición de calidad	26
3.3 Muestreo	27
3.4 El muestreo en el proceso de medición	29
3.5 Estimación de la incertidumbre de medición derivados de muestreo	29
3.5.1 Enfoques para la estimación de la incertidumbre de medición	33
3.6 Identificación de las fuentes de incertidumbre	35
3.7 Error	36
3.7.1 Errores en mediciones analíticas	36
3.8 La definición de la meta de muestreo	37
3.9 Requisitos de Calidad - demandas sobre la incertidumbre	38
3.10 Diferencias entre error e incertidumbre en la medición	38

3.11 Principios de aseguramiento de la calidad en el muestreo	42
3.12 Principios de muestreo validación y control de calidad	43
3.13 Muestreo proporcional de aguas residuales	44
3.14 El diseño de la validación y control de calidad	45
3.15 Componentes de aseguramiento de la calidad del muestreo	47
3.16 Estadísticas de rangos	49
3.17 Variografía	50
3.18 Métodos de muestreo para matrices ambientales	51
3.19 Parámetros físicos	53
3.19.1 Potencial de hidrogeno (pH)	53
3.19.2 Conductividad eléctrica	54
CAPITULO IV	52
4.0DISEÑO METODOLÓGICO	57
4.1 Tipo de estudio	57
4.2 Investigación bibliográfica	57
4.3 Investigación de campo	57
4.3.1 Monitoreo y selección de puntos de muestreo	58
4.3.2 Muestreo	58
4.4 Parte Experimental	61
4.4.1 Determinación de pH.	61
4.1.2 Determinación de Conductividad	62
4.5 Evaluación de los Parámetros de desempeño	63
CAPITULO V	
5.0 RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS	67

5.1 Planificación y creación de instrumentos	67
5.2 El proceso de muestreo.	67
5.3 Análisis de las muestras	68
5.4 Parámetros de desempeño	72
CAPITULO VI	
6.0. CONCLUSIONES	103
CAPITULO VII	
7.0 RECOMENDACIONES	105
BIBLIOGRAFIA	
GLOSARIO	
ANEXOS	

INDICE DE FIGURAS

Figura N°	Pág. N°
1. Esquema de un proceso típico de medición incluyendo: muestreo, preparación de muestras físicas (incluido el transporte) y análisis.	29
2. La incertidumbre y la cadena de adopción.	34
3. Efectos aleatorios y efectos sistemáticos en los resultados analíticos y la incertidumbre de la medición.	40
4. Principios de replicar el diseño con un nivel (izquierda) y 2 niveles (derecha).	46
5. Esquema del Método División o duplicado	64
6. Diseño de muestreo	123
7. Puntos de muestreo seleccionados (marcas rojas numerados del 1 al 8 en el mapa de la Universidad de El Salvador)	124
8. Puntos de muestreo seleccionados (grifos)	125
9. Fotografías de Monitores para verificación de condiciones en los puntos de muestreo	126
10. Formato de Etiqueta de Identificación de muestras	131
11. Equipo de mesa, medidor de electroquímica Thermo Scientific™ Orion™ versa star pro	136
12. Toma de muestras en punto N°1, Facultad de Ciencias Económicas.	140
13. Toma de muestras en punto N°2, Facultad de Ciencias y Humanidades.	140
14. Toma de muestras en punto N°3, Facultad de Ciencias y Humanidades.	140
15. Toma de muestras en punto N°4, Cafetines UES.	141

16. Toma de muestras en punto N°5, Polideportivo UES.	141
17. Toma de muestras en punto N°6, Facultad de Ingeniería y Arquitectura.	141
18. Toma de muestras en punto N°7, Facultad de Ciencias Agronómicas	142
19. Toma de muestras en punto N°8, Facultad de Ciencias Química y Farmacia	142
20. Ingreso de las muestras al Laboratorio Físicoquímico de aguas, Facultad de Química y Farmacia	142

INDICE DE TABLAS

Tabla N°	Pág. N°
1. Valores de pH obtenidos en el muestreo N°1 realizado el 22 de mayo del 2018.	69
2. Valores de conductividad obtenidos del muestreo N°1, realizado el 22 de mayo de 2018	69
3. Valores de pH y conductividad de las soluciones estándar en muestreo N°1 antes y después de someterse a las condiciones del proceso de muestreo.	70
4. Valores de pH obtenidos del muestreo N°2 realizado el 12 de junio del 2018.	70
5. Valores de Conductividad obtenidos del muestreo N°2 realizado el 12 de junio del 2018	71
6. Valores de pH y conductividad de las soluciones estándar en muestreo N°2 antes y después de someterse a las condiciones del proceso de muestreo	72
7. Procedimiento en hoja de cálculo Excel aplicando estadística de rango relativo para lecturas de pH del muestreo N°1.	74
8. Procedimiento en hoja de cálculo Excel aplicando estadística de rango relativo para lecturas de pH del muestreo N°2.	75
9. Procedimiento en hoja de cálculo Excel aplicando estadística de rango relativo para lecturas de Conductividad del muestreo N°1.	76

10. Procedimiento en hoja de cálculo Excel aplicando estadística de rango relativo para lecturas de conductividad del muestreo N°2	77
11. Desviaciones estándar, calculadas con el método Rango relativo para valores de pH.	78
12. Desviaciones estándar, calculadas con el método Rango relativo para valores de Conductividad.	78

INDICE DE ANEXOS

Anexo N°

- 1 Guía de selección de los puntos de muestreo
- 2 Diseño de muestreo con duplicación del procedimiento de
Medición en tiempo o en el espacio
- 3 Mapa de la universidad de el salvador
- 4 Fotografías de los ocho puntos de muestreo seleccionados
- 5 Fotografías del monitoreo de puntos de muestreo realizado en
febrero de 2017 y febrero de 2018
- 6 Lista de materiales para el muestreo
- 7 Lista de equipo de seguridad
- 8 Controles previos al muestreo
- 9 Descripción del frasco para la toma de muestras
- 10 Etiqueta de muestra
- 11 Formulario de información básica de muestreo
- 12 Formato cadena de custodia de las muestras
- 13 Reactivos
- 14 Certificado de calidad de la solución buffer pH 5
- 15 Equipo para determinación de pH y conductividad
- 16 Certificado de calidad de la solución conductividad 447 $\mu\text{s}/\text{cm}$
- 17 Equipos e instrumentos medición de pH y conductividad
- 18 Fotografías de muestreo n°1 y n°2
- 19 Formato de protocolos en el laboratorio fisicoquímico de aguas

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se desarrolló una propuesta de validación del proceso de muestreo de agua potable, El punto de partida es una planificación documentada de cada proceso a realizar previo a y durante la investigación de campo y el proceso experimental, todo enmarcado dentro del documento plan de validación. Este plan se ejecutó dos veces, se realizaron dos muestreos, el primero en mayo y el segundo en junio ambos en el año 2018; Se seleccionaron ocho puntos de muestreo de agua potable dentro del Campus Central de la Universidad de El Salvador en base a una guía con criterios de selección de la Universidad de El Salvador. De cada muestreo se colectaron dos muestras por punto haciendo un total de 16 muestras colectadas.

La parte experimental se desarrolló en las instalaciones del Laboratorio Físicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia. Donde se realizó la determinación de pH y conductividad a cada muestra por duplicado. Con estos resultados obtenidos se realizaron cálculos para la estimación de la incertidumbre con el método rango relativo; para determinar la exactitud y precisión. de acuerdo a las especificaciones para el desarrollo del método establecidas por la Guía de Validación del Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA) y el Nordtest manual para planificadores de muestreo, en aseguramiento de la calidad de muestreo y estimación de la incertidumbre. Basado en la guía internacional de Eurachem “Estimación de la incertidumbre de medición derivados de muestreo”

La precisión y exactitud obtenida no sobrepasa los criterios de aceptación establecidos en el Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA). La mayor aportación en la incertidumbre pertenece al proceso de medición y en menor significancia al análisis, lo que evidencia que debe ponerse igual o mayor atención al monitoreo, toma y traslado de las muestras. El método de proceso de muestreo propuesto cumple con el propósito definido

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.0 INTRODUCCION

La validación de métodos es un requisito importante en la práctica de los análisis químicos, permite demostrar que un método es “adecuado para el uso que fue definido” y representa un elemento importante en la garantía de calidad.

Se evalúan parámetros establecidos en normas Internacionales de Normalización como ISO/IEC 17025, ISO 15189 e ISO 15195 y otras guías. Los métodos utilizados en un laboratorio de análisis químicos han de ser evaluados y sometidos a prueba para asegurarse de que producen resultados válidos y coherentes con el objetivo previsto.

Entre los parámetros establecidos para una validación se estima como característica técnica del método la incertidumbre de la medición, este parámetro no negativo caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a una magnitud que se desea medir, partiendo de la información que se utiliza. Tener en cuenta la incertidumbre aumenta la garantía de que los resultados y conclusiones obtenidos con los métodos y programas analíticos utilizados permiten cumplir los objetivos fijados. En El Salvador, pocos laboratorios de análisis fisicoquímico de aguas brindan el servicio de la toma de muestras, lo que representa que para muchos análisis existe una parte no controlada por el laboratorio, lo que genera mayor interés de estudio de este proceso por el grado de variabilidad que las muestras puedan o no presentar. Este proceso es de importancia para calcular la incertidumbre del proceso de muestreo que junto a la incertidumbre analítica en el laboratorio permite estimar una incertidumbre total (expandida).

En el presente trabajo se desarrolló un estudio exploratorio, experimental y transversal, se realizaron dos muestreos, en un periodo de 21 días en el que se tomaron ocho muestras por duplicado siendo la matriz de análisis el agua potable colectada de ocho grifos seleccionados y ubicados en distintos puntos de la Sede Central de la Universidad de El Salvador durante el mes de mayo y junio de 2018.

Se determinó la exactitud (como sesgo), la precisión (como repetibilidad) y la incertidumbre de la medición como parámetros de desempeño para la validación del proceso de muestreo, desde el punto de toma de muestra hasta su recepción y posterior análisis en el laboratorio, cuantificando pH y conductividad como parámetros fisicoquímicos del agua potable.

La parte experimental de esta investigación se desarrolló en el Laboratorio Fisicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia, de la Universidad de El Salvador. Los resultados arrojaron que el método de proceso de muestreo es preciso, exacto y con una incertidumbre reportada para futuras validaciones.

CAPITULO II

OBJETIVOS

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Proponer la validación del proceso de muestreo de agua potable.

2.2 Objetivos específicos

2.2.1 Realizar la toma de muestra en 8 puntos de muestreo seleccionados según plan de muestreo.

2.2.2 Determinar los parámetros de pH y conductividad eléctrica.

2.2.3 Evaluar los parámetros de desempeño precisión, exactitud y la incertidumbre del muestreo.

2.2.4 Estimar la incertidumbre del proceso de muestreo y la incertidumbre analítica del método utilizado, para estimar la incertidumbre total del método.

2.2.5 Presentar un informe con un Procedimiento Estándar de Operaciones (PEO) al Laboratorio Físicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia.

CAPITULO III
MARCO TEORICO

3.0 MARCO TEORICO

3.1 Definición de validación

Es la verificación de determinados parámetros de un método en la que los requisitos especificados para estos, demuestran que el método es idóneo para un uso previsto. Es la confirmación mediante examen y la provisión de pruebas objetivas de que se cumplen los requisitos particulares, de un método, para un uso específico. La validación deberá ser tan amplia como sea necesaria para satisfacer las necesidades de la aplicación o campo de aplicación dado. El laboratorio registrará los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración de si el método es adecuado para el uso previsto ⁽⁸⁾. La validación puede incluir procedimientos de muestreo, manipulación y transporte.

Un método debe ser validado cuando es necesario demostrar que sus características de desempeño son adecuadas para el uso previsto. Por ejemplo, se indica en el apartado 5.4.5.2 de la Norma ISO/IEC 17025 que el laboratorio debe validar:

- a) Métodos no normalizados.
- b) Métodos diseñados/desarrollados por el laboratorio.
- c) Métodos normalizados usados fuera de su ámbito de aplicación.
- d) Ampliaciones o modificaciones de métodos normalizados.

Una vez finalizado el desarrollo inicial del método, el laboratorio debe documentar en detalle el procedimiento de medición. ⁽³²⁾

3.1.1 Validación del procedimiento de muestreo

Es un paso crítico para determinar la idoneidad de la metodología para proporcionar resultados fiables reales. Una cuestión importante para la calificación de los muestreadores y la validación es distinguir entre la variación

debida a la metodología de muestreo y análisis analítico. Cuando el muestreo metodológica está bien establecida, tales como las descritas en referencias normativas o normas internacionales, el laboratorio sólo tiene que demostrar la idoneidad del método para sus muestras.

3.1.2 Métodos de prueba, calibración y validación de métodos

El laboratorio utilizará métodos y procedimientos apropiados para todas las pruebas y/o calibraciones dentro de su alcance. Estos incluyen el muestreo, la manipulación, el transporte, el almacenamiento y la preparación de los artículos a ensayar y/o calibrar, y cuando proceda una estimación de la incertidumbre de medición, así como técnicas estadísticas para el análisis de datos de ensayo y/o calibración.

El laboratorio dispondrá de instrucciones sobre el uso y funcionamiento de todo el equipo pertinente, así como sobre la manipulación y preparación de los artículos para ensayos y/o calibración, o ambos, cuando la ausencia de tales instrucciones pueda poner en peligro los resultados de las pruebas y/o calibraciones. Todas las instrucciones, normas, manuales y datos de referencia pertinentes para el trabajo del laboratorio se mantendrán al día y se pondrán fácilmente a disposición del personal.

La desviación de los métodos de ensayo y calibración sólo se producirá si la desviación ha sido documentada, técnicamente justificada, autorizada y aceptada por el cliente. ⁽¹⁶⁾

3.1.3 Extensión de los estudios de validación

El laboratorio tiene que decidir cuáles son las características de desempeño que deben ser investigadas para validar el método y, en algunos casos, el grado de detalle para una característica particular.

Así se reconoce en la ISO/IEC 17025, el apartado 5.4.5.3 que la validación es siempre un equilibrio entre costos, riesgos y posibilidades técnicas. ⁽¹⁶⁾

3.1.4 Plan e informe de validación

Tanto los trabajos de validación como la información de sus resultados se realizarán atendiendo a un procedimiento documentado.

El esquema de plan de validación (protocolo de validación) y el informe de la validación puede establecerse en guías sectoriales. ⁽¹⁶⁾

Las Entidades Nacionales de Acreditación pueden establecer requisitos mínimos para esta documentación, no obstante, un modelo sencillo combinando el plan y el informe de validación puede incluir, las siguientes secciones:

- **Título:** Debe identificarse el método, el momento y quién realizó la validación. Se debe dar una breve información sobre el alcance y una sencilla descripción del método, así como la información sobre el estado del método (por ejemplo, una norma internacional, un método desarrollado internamente, etc.), el analito, el mensurando, unidad de medida, el tipo de muestra y el uso previsto. Si el muestreo y el submuestreo son parte del procedimiento de medida deben ser validados. Incluso si estos pasos se llevan a cabo en otros lugares, es útil incluir información sobre ellos en el plan de validación/informe. ⁽¹⁶⁾
- **Planificación:** Debe describir el propósito, por ejemplo, validación completa de un nuevo método, verificación del desempeño de un método normalizado, extensión del alcance del método, etc. Debe indicarse la extensión de la validación, por ejemplo, indicando las características de desempeño que van a evaluarse y los requisitos asociados. ⁽¹⁶⁾
- **Características de desempeño:** Incluirá una breve explicación de las características de desempeño del método, requerimientos específicos,

descripción de los experimentos a realizar y la evaluación de los resultados obtenidos. Deben declararse los resultados y conclusiones derivados de los experimentos. Cada característica de desempeño se recoge en secciones separadas del informe. ⁽¹⁶⁾

- **Resumen:** La última sección debe recapitular el trabajo de validación y sus resultados. Pueden contemplarse además actuaciones relacionadas con el uso rutinario del método y con requisitos de control de calidad interno. ⁽¹⁶⁾

3.2 Definición de calidad

Según la ISO (Organización internacional de Estandarización) la calidad se define con la totalidad de los rasgos y características de un producto, proceso o servicio que inciden en su capacidad de satisfacer necesidades reguladas o implícitas. Es el hilo conductor que determina las características de integridad y especificidad a una gestión o producción. ⁽¹⁶⁾

a. Requisitos de Gestión

Aquellos destinados para organización, sistemas de calidad, compras etc. (requisitos de las normas de la familia ISO 9000 aplicables al alcance de los servicios de ensayo y calibración que forman parte del sistema de gestión de la calidad del laboratorio) ⁽¹⁴⁾

b. Requisitos de competencia técnica

- Personal
- Instalaciones y condiciones ambientales
- Métodos de ensayo y de calibración, validación de métodos
- Equipos
- Trazabilidad de las mediciones

- Muestreo
- Manipulación de los ítems de ensayo o de calibración
- Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y de calibración
- Informe de resultados

Muchos factores determinan la corrección y fiabilidad de las pruebas y / o calibraciones realizadas por un laboratorio. Estos factores incluyen contribuciones de factores humanos: ⁽¹⁴⁾

- Alojamiento y condiciones ambientales.
- Métodos de ensayo y calibración y validación del método.
- Equipo, trazabilidad de la medición.
- Muestreo.

3.3 Muestreo

El muestreo consiste en seleccionar parte de la población a observar para que según la necesidad se pueda estimar algo sobre la población entera, que se considera representativo del grupo al que pertenece, con la finalidad de estudiar o determinar las características en estudio.

Es un procedimiento definido mediante el cual una parte de una sustancia, material o producto se toma para proporcionar la prueba o la calibración de una muestra representativa del todo. También puede ser requerido por la especificación apropiada para la cual la sustancia, material o producto debe ser probado o calibrado. ⁽¹⁶⁾

Los procedimientos de muestreo deben describir la selección, plan de muestreo, retirada y preparación de una muestra o muestras de una sustancia, material o producto para obtener la información requerida.

Cuando el cliente requiera desviaciones, adiciones o exclusiones del procedimiento de muestreo documentado, éstas se registrarán en detalle con los

datos de muestreo apropiados y se incluirán en todos los documentos que contengan resultados de ensayo y / o calibración y se comunicarán al Personal apropiado. El laboratorio dispondrá de procedimientos para registrar los datos pertinentes y las operaciones relacionadas con el muestreo que forma parte de la prueba o calibración que se lleva a cabo.

Estos registros incluirán el procedimiento de muestreo utilizado, la identificación del muestreador, las condiciones ambientales (si procede) y los diagramas u otros medios equivalentes para identificar la ubicación del muestreo según sea necesario y, si procede, las estadísticas sobre las que se basan los procedimientos de muestreo.

Analíticamente, aplica a todo el conjunto de operaciones necesarias para obtener una muestra o espécimen, comprendidos en la planificación, selección, registro, etiquetado, envío, etc. Estadísticamente, es el proceso de determinación de las propiedades de toda una población mediante la reunión y el análisis de datos de un sector representativo de ella. ⁽¹⁶⁾

En la ISO 11074-2 (1998) es el proceso de paso o constitución de una muestra. En "Teoría del muestreo - TOS" se explica que sólo el muestreo correcto puede proporcionar muestras representativas. ⁽¹⁴⁾

Pierre Gy define un muestreo correcto como:

- Todos los elementos constitutivos del lote tienen la misma oportunidad de estar en la muestra.
- La integridad de la muestra se conserva durante y después del muestreo.

El objetivo general de un muestreo es la recolección de muestras representativas de las características físicas, químicas y biológicas del sitio de muestreo, tomadas bajo criterios de control y aseguramiento de calidad, permitiendo obtener resultados representativos, reproducibles y confiables que sirvan como base para la toma de decisiones. ⁽¹⁴⁾

3.4 El muestreo en el proceso de medición. (8)

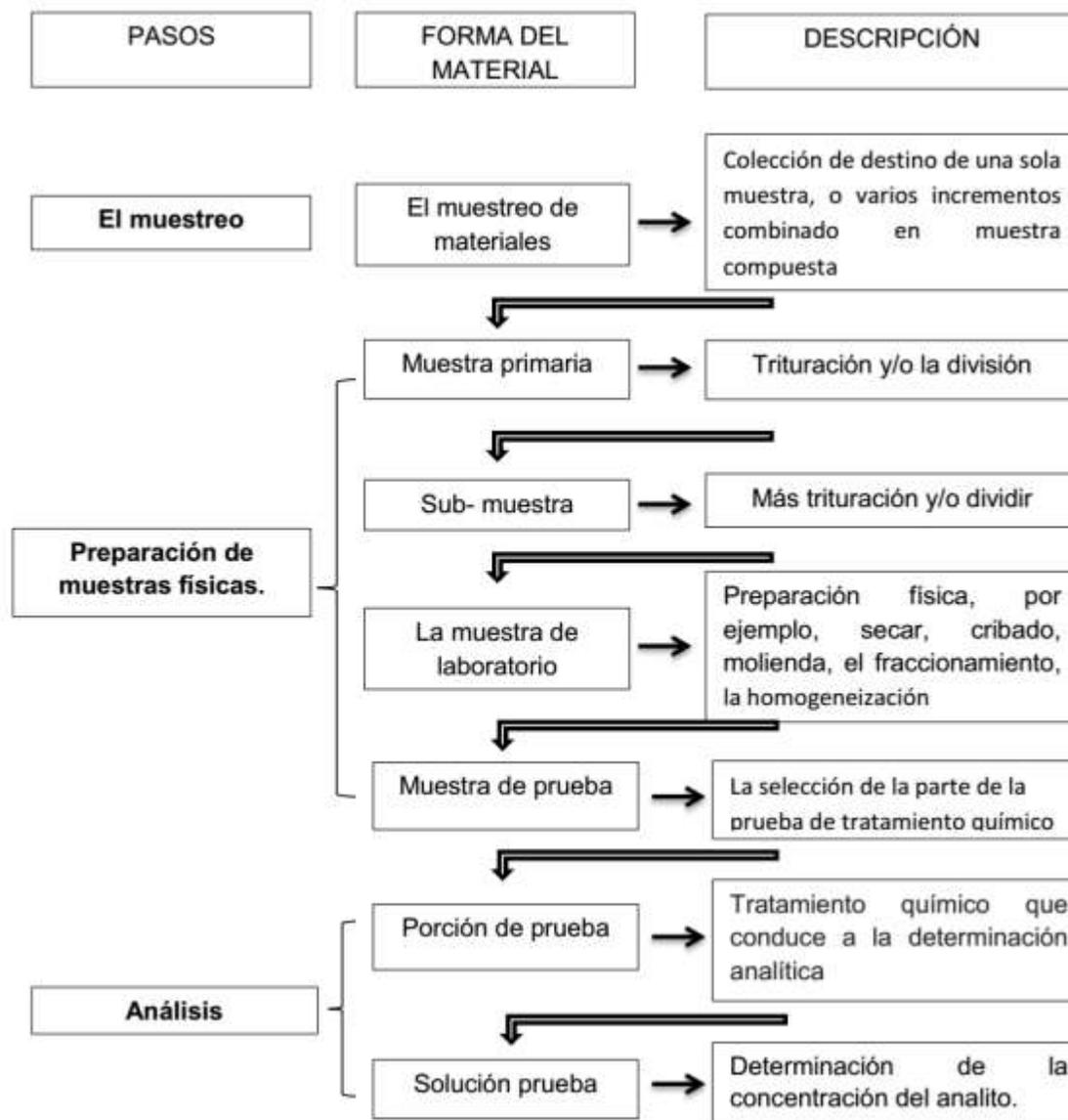


Figura N°1. Esquema de un proceso típico de medición incluyendo: muestreo, preparación de muestras físicas (incluido el transporte) y análisis.

3.5 Estimación de la incertidumbre de medición derivados de muestreo.

El objetivo principal de la mayoría de las mediciones es permitir la toma de decisiones con credibilidad, esto depende de los conocimientos sobre la

incertidumbre de los resultados de la medición. La incertidumbre en la medición puede ser definida por dos componentes.

- A. La incertidumbre del muestreo: derivada de una matriz de muestreo y utilizando las muestras que representan a toda la masa muestreada.
- B. La incertidumbre analítica: derivada del proceso analítico.

Para estimar las incertidumbres derivadas de todas las partes del proceso de medición se considera esencial que los procedimientos eficaces estén disponibles. Estos deben incluir las incertidumbres derivadas de cualquier muestreo y preparación física, así como la variabilidad derivada de la heterogeneidad del material. ⁽⁸⁾

Un laboratorio de calibración o un laboratorio de ensayos que realice sus propias calibraciones deberán tener y aplicar un procedimiento para estimar la incertidumbre de la medición para todas las calibraciones y tipos de calibraciones.

Los laboratorios de ensayo dispondrán y aplicarán procedimientos para estimar la incertidumbre de la medición. En ciertos casos, la naturaleza del método de ensayo puede impedir un cálculo riguroso, metrológico y estadísticamente válido de la incertidumbre de la medición. En estos casos, el laboratorio intentará al menos identificar todos los componentes de la incertidumbre para hacer una estimación razonable y velará por que la forma de notificación del resultado no dé una impresión errónea de la incertidumbre.

La estimación razonable se basará en el conocimiento del rendimiento del método y en el ámbito de medición y utilizará, por ejemplo, la experiencia previa y los datos de validación. ⁽⁸⁾

El grado de rigor necesario en una estimación de la incertidumbre de la medición depende de factores tales como:

- a) Los requisitos del método de ensayo.
- b) Los requisitos del cliente.
- c) La existencia de límites estrechos en los que se basan las decisiones de conformidad con una especificación.

Tanto el muestreo como el análisis contribuyen a la incertidumbre de la medición. La contribución de incertidumbre debido a la preparación de la muestra física, transporte, almacenamiento, etc. La muestra se incluye en la incertidumbre del muestreo o del análisis. La parte aleatoria de la incertidumbre es descrita por la desviación estándar. La desviación estándar de la medida viene dada por la siguiente ecuación: ⁽⁸⁾

$$S_{medición} = S_{muestreo} + S_{análisis}$$

La herramienta básica para estimar el tamaño de la parte aleatoria de la incertidumbre de medición es repetir la medición, es decir, muestra el mismo destino y analizar las muestras, correspondientes a replicar los análisis en el laboratorio para cuantificar la incertidumbre, analítica y aplicar cálculos estadísticos a la resultante de los datos analíticos.

La forma más práctica de la estimación de la desviación estándar de muestreo, es replicar el método. La desviación estándar puede obtenerse a partir de la variación en los resultados entre las muestras y el análisis. La desviación del análisis, puede obtenerse del análisis de variación entre repeticiones. ⁽⁸⁾

$$S_{\text{muestreo}} = \sqrt{S^2_{\text{medición}} - S^2_{\text{análisis}}}$$

Al aplicar el diseño de repetición para determinar la parte aleatoria de la incertidumbre, la desviación estándar, la contribución analítica es de los análisis en el estudio real solamente. Pueden no incluirse otras contribuciones a la desviación estándar de los análisis, tales como los efectos debidos a la utilización de instrumentos diferentes, la variación diaria, utilizando otros operadores.

Utilizando el diseño de replicación, debe tenerse en cuenta que los errores sistemáticos (sesgo) no se pueden obtener fácilmente. El sesgo de análisis puede estimarse utilizando materiales de referencia certificados (CRM) o participando en pruebas de aptitud de laboratorio. ⁽⁸⁾

En la determinación del sesgo debido al muestreo, esta es una tarea más difícil, ya que existen pocas pruebas de aptitud de muestreo. Los posibles enfoques alternativos son: ⁽⁸⁾

- Cuando se conoce un valor teórico. Ejemplo: Desde la producción y se utiliza como estimación del valor real, o cuando se realiza el muestreo con un objetivo de muestreo de referencia.
- Cuando dos o más realizan el muestreo y el análisis, comparaciones entre muestras. Ejemplo: Cuando tanto el productor como el cliente realizan el muestreo y el análisis del mismo lote de material.
- Cuando se comparan los resultados con los obtenidos usando un método de muestreo de referencia detallado. Ejemplo: Para el muestreo de polvos de recubrimiento.

Cuadro N° 1. Herramientas para la estimación de la incertidumbre en las contribuciones.

	Aleatorio (precisión)	Sistemático (parcialidad)
Análisis	Variabilidad analítica-incluyendo la división de la muestra / preparación y manejo (contribución combinada de efectos aleatorios)	Sesgo analítico (efecto combinado de las fuentes de sesgo)
Muestreo	La variabilidad del muestreo (dominada por la heterogeneidad y las variaciones del operador)	Sesgo de muestreo (efecto combinado del sesgo de selección, sesgo del operador)

La incertidumbre estándar combinada, u , se calcula en función de las desviaciones estándar de mediciones repetidas, x . Puede, o no, incluir las contribuciones de efectos sistemáticos. En cualquier caso, ya que se basa en una única desviación estándar, el reporte de una incertidumbre de muestreo basada directamente en este valor ($X = x \pm u$) significará que la probabilidad de que el rango reportado contenga el "valor verdadero" es sólo 67% (a 67 % intervalo de confianza). En la mayoría de los casos, por lo tanto, es más útil para las personas encargadas de evaluar los datos para utilizar la incertidumbre expandida, U .⁽⁸⁾

La incertidumbre ampliada o expandida, U , de una sola medición, x , puede calcularse a partir de la incertidumbre estándar, u obtenidos de mediciones repetidas, x , aplicando un factor de cobertura de **2**:

$$U = 2u$$

3.5.1 Enfoques para la estimación de la incertidumbre de medición

- **Empírica, retrospectiva, "top-down"**. Emplea niveles de replicación del procedimiento global de medición. El método top down está basado en la validación del método y datos de precisión a largo plazo derivados de

muestras de control del laboratorio, resultados de ensayos de aptitud, datos bibliográficos publicados y/o ensayos de colaboración entre laboratorios.

Las estimaciones de la incertidumbre basadas en estudios entre laboratorios también pueden tomar en consideración la variabilidad de los datos entre laboratorios y proporcionar la estimación más fiable del rendimiento del método y de la incertidumbre asociada a su aplicación.

Sin embargo, es importante reconocer que los estudios de colaboración están diseñados para evaluar el rendimiento de un método específico y de los laboratorios participantes. Normalmente no evalúan la imprecisión que se debe a la preparación o el procesamiento de la muestra ya que las muestras tienden a ser altamente homogenizadas. ⁽⁷⁾

El enfoque empírico presenta una aplicabilidad amplia (gases, líquidos y sólidos).

- **Modelado, teórica, predictiva, “bottom-up”**. Cuantifica las fuentes individualmente y emplea un modelo para combinarlas. El método bottom up o método de componente por componente incorpora un proceso en base a la actividad por el cual el analista descompone todas las operaciones analíticas en actividades primarias. Seguidamente se combinan o agrupan en actividades comunes y se hace una estimación de su contribución al valor combinado de incertidumbre del proceso de medición. Este método puede ser muy laborioso y exige un conocimiento exacto de todo el proceso analítico. La ventaja para el analista es que este método proporciona una clara comprensión de las actividades analíticas que suponen una importante contribución a la incertidumbre de la medición y que por consiguiente pueden asignarse como puntos críticos de control para reducir o dirigir la incertidumbre de la medición en las aplicaciones futuras del método.

El enfoque de modelado y empírico son extremos de un continuo (pueden emplearse combinaciones de ambos). ⁽⁷⁾

3.6 Identificación de las fuentes de incertidumbre

En general, la incertidumbre de las mediciones está formada por numerosos componentes, que tienen su origen en las actividades relacionadas con la muestra. La incertidumbre de un resultado analítico se ve influenciada por tres fases principales de determinación:

- Operaciones externas: muestreo, envasado, transporte, contaminación cruzada y almacenamiento de muestras.
- Preparación de la porción de ensayo: subdivisión, preparación y procesamiento de la muestra.
- Análisis: extracción, limpieza, evaporación, derivatización, determinación instrumental. ⁽⁵⁾

En la estimación de la incertidumbre total, puede ser necesario tomar cada fuente y tratarla en forma separada para obtener su contribución. Es posible referirse a cada una de las contribuciones individuales, como un componente de la Incertidumbre. Cuando este componente se expresa como una desviación estándar, se conoce como **incertidumbre estándar** y se indica como **$u(y)$** .

Si existe correlación entre cualquiera de los componentes, es necesario tomarlo en consideración mediante la determinación de la covarianza. Sin embargo, frecuentemente, es posible evaluar el efecto combinado de varios componentes. Esto puede reducir el esfuerzo total involucrado y en el caso donde la contribución de los componentes sea evaluada en conjunto y que se encuentren correlacionados, no habrá necesidad adicional de tomar en cuenta la correlación.

Para el resultado de una medición y la incertidumbre total, denominada incertidumbre estándar combinada y simbolizada como **$uc(y)$** , es una desviación estándar estimada, igual a la raíz cuadrada positiva de la varianza total obtenida

por la combinación de todos los componentes de varianza y covarianza, evaluados mediante la aplicación de la ley de propagación de la incertidumbre.

Para la mayoría de los propósitos en química analítica, podrá emplearse la incertidumbre expandida U . Esta proporciona un intervalo en el cual se cree que cae el valor del mensurando, con un nivel de confianza particular. La cual es obtenida multiplicando $uc(y)$, la incertidumbre estándar combinada, por un factor de cobertura k . La selección del factor k , se basa en el nivel de confianza deseado. Para un nivel de confianza de aproximado al 95%, donde k es igual a 2. ⁽⁴⁾

3.7 Error

Es definido como la diferencia entre un resultado individual y el valor verdadero del mensurando, de esta forma, el error es un valor único.

En principio, la parte sistemática de un error puede corregirse si todas las fuentes de error son conocidas, aunque la parte aleatoria de un error es (por definición) variable de una determinación a otra.

La incertidumbre del resultado de una medición, nunca deberá interpretarse como representante del error, ni del error que queda después de la corrección.

Para ilustrar más la diferencia, el resultado de un análisis después de corregirse, Por casualidad puede estar muy cercano al valor del mensurando y por lo tanto tener un error despreciable. Sin embargo, la incertidumbre, aún puede ser muy grande, simplemente porque el analista está inseguro de que tan cercano está el resultado con respecto al valor real. ⁽⁴⁾

3.7.1 Errores en mediciones analíticas

En la mayoría de las mediciones podemos distinguir entre dos tipos de errores: aleatorios y sistemáticos. ⁽⁵⁾

- **Errores aleatorios:**

Se hallan presentes en todas las mediciones y hacen que los resultados duplicados recaigan a ambos lados del valor medio. El error aleatorio de una medición no puede compensarse, pero, si se incrementa el número de observaciones y se capacita al analista, se pueden reducir los efectos.

- **Errores sistemáticos:**

Ocurren en la mayoría de los experimentos, pero sus efectos son bastante diferentes. La suma de todos los errores sistemáticos en un experimento se conoce como sesgo.

Un mayor número de mediciones su suma no es cero, los errores sistemáticos individuales no pueden ser detectados directamente repitiendo los análisis. El problema de los errores sistemáticos es que pueden pasar inadvertidos si no se toman las precauciones adecuadas.

Los errores sistemáticos en un análisis solamente son identificados si:

- a. La técnica analítica se aplica a un material de referencia.
- b. La muestra sea analizada por otro analista o en otro laboratorio.
- c. Se analiza de nuevo la muestra mediante otro método analítico.

Sin embargo, el material de referencia solo reúne las condiciones ideales para determinar el sesgo del método, si coincide idénticamente desde el punto de vista de analito, matriz y concentración. ⁽⁵⁾

3.8 La definición de la meta de muestreo

Hasta ahora la mayoría de los resultados de medición han sido presentados al usuario final sin ninguna noción de la incertidumbre, es decir, justo como un valor

“ x ”. Sin embargo, la tendencia es presentar el resultado, X , como el valor de la medición x , con la consiguiente incertidumbre expandida, U

$$X = x \pm U$$

3.9 Requisitos de Calidad - demandas sobre la incertidumbre

Sobre la base de la evaluación de los efectos de la medición es necesario establecer requisitos para la incertidumbre de la medición. La información que queremos puede ser cualitativa. Cualquier medición es, asociada con una incertidumbre que incluye contribuciones de todos estos factores: la heterogeneidad, muestreo y análisis, esta incertidumbre de medición interactúa estrechamente con la toma de decisiones. Por lo tanto, siempre debemos definir con qué certeza se tomará una decisión y para controlar que la certeza de la decisión es alcanzada a través de la estimación cuantitativa de la incertidumbre de medición incluyendo todos los pasos de la cadena. ⁽⁸⁾



Figura N° 2. La incertidumbre y la cadena de adopción.

3.10 Diferencias entre error e incertidumbre en la medición

A. Fuentes de incertidumbre

Estas pueden clasificarse de diferentes maneras. Las fuentes de incertidumbre de los análisis están bien estudiadas, pero menos se ha centrado sobre la incertidumbre de muestreo. Algunas fuentes de incertidumbre son: ⁽¹¹⁾

- Heterogeneidad (o la no homogeneidad)
- Efectos de la estrategia de muestreo específica (por ejemplo, efectos aleatorios, aleatorio estratificado, proporcional, secado, molienda etc.)
- Efectos del movimiento masivo de mediano (particularmente la densidad o el tamaño de la selección)
- Efectos de temperatura y presión.
- Estado físico del granel (sólido, líquido, gas)
- Efecto del proceso de muestreo en composición.
- Contaminación.
- Transporte y preservación de muestras.

Preparación de la muestra

- La homogeneización y/o sub-muestreo.
- Secado.
- Disolución.
- Extracción.
- Contaminación.
- Derivatización (Proceso químico, ocurre la transformación de un compuesto químico en un producto que posee una estructura química similar)
- Errores de dilución.
- Adsorción en diferencial.
- Pre- Sistema de concentración.
- Control de la especiación efectos.

B. Efectos sistemáticos y aleatorios

Las incertidumbres causadas por el paso de muestreo pueden ser divididos en dos categorías, cada una de ellas causada por un conjunto definido de

fuentes. En términos generales, los efectos sistemáticos son difíciles de cuantificar, pero a menudo se pueden evitar, mientras que los efectos aleatorios son más fáciles de cuantificar, pero más difíciles de evitar. ⁽⁸⁾

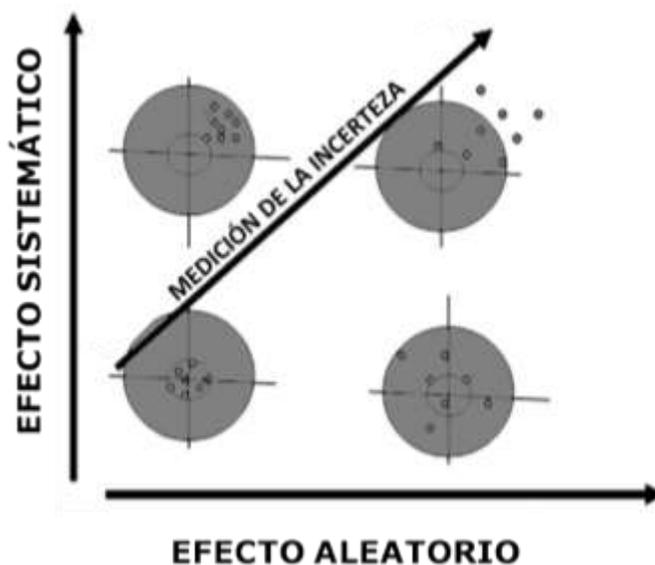


Figura N°3. Efectos aleatorios y efectos sistemáticos en los resultados analíticos y la incertidumbre de la medición.

Los efectos sistemáticos en el muestreo son causados por la heterogeneidad del muestreo objetivo combinado con una incapacidad del método de muestreo a fin de reflejar adecuadamente esta heterogeneidad. La heterogeneidad puede a su vez dividirse en la heterogeneidad inherente del material, causada, por ejemplo, diferentes en tamaño, forma y composición de las partículas en una muestra sólida o diferentes moléculas en muestras líquidas, heterogeneidad y distribución. Un ejemplo obvio es el de las partículas en una corriente de agua que tienden a caer hacia abajo, a menos que el flujo es constante y mezclado adecuadamente, o de dos líquidos que no se mezclan, por ejemplo, aceite en agua. Los efectos sistemáticos siempre deben ser contabilizados en muestras sólidas y con aguas ricas en partículas. En líquidos el analito puede requerir ser estabilizado después del muestreo para evitar efectos sistemáticos. ⁽⁸⁾

Medidas para reducir los efectos sistemáticos:

- Seleccionar los métodos de muestreo y preparación de muestras que se ajusten al objetivo de muestreo y sus propiedades, por ejemplo: el tamaño de grano y la distribución de tamaño, heterogeneidad objetivo, estratificación del objetivo, inestabilidad del analito, etc.
- Aumentar el tamaño de la muestra. Es evidente que si se toman muestras y analizan todo el objetivo también vamos a deshacernos de los efectos sistemáticos. En casi todos los casos, esto es imposible y / o poco práctico, pero aumentar el tamaño de la muestra dará una mejor representación del todo el objetivo.
- Triturar materiales sólidos. Reducir el tamaño de las partículas de todo el objetivo o extraer una muestra relativamente grande, triturar y luego recoger una sub-muestra, puede disminuir los efectos sistemáticos.
- Mezcla. Esto reducirá la segregación, y puede ser aplicado tanto con muestras sólidas y con muestras líquidas, por ejemplo, en una secuencia de muestreo seleccionando una ubicación donde el flujo es mezclado adecuadamente. Sin embargo, cabe señalar que, en algunos casos especiales, la mezcla puede inducir la segregación. En estos casos debe evitarse la mezcla.
- La composición de la muestra causada por agentes químicos y/o microbiológicos. Los cambios inducidos durante el almacenamiento o el transporte previo al análisis. ⁽¹¹⁾

Los efectos aleatorios son más fáciles de cuantificar y pueden minimizarse. Son principalmente causadas por variaciones en la composición de la muestra en el espacio o en el tiempo, variaciones que pueden ser cíclicas o no cíclicas.

Los efectos aleatorios pueden ser causados por variaciones en:

- El método de muestreo, por ejemplo, si se utilizan diferentes métodos.

- Procedimiento de muestreo o la manipulación de la muestra, por ejemplo, causada por diferentes personas involucradas.
- El equipo de toma de muestras y la forma en que el equipo funciona.

El método más obvio para reducir los efectos aleatorios es aumentar el número de muestras tomadas, lo que a su vez conducirá a una menor desviación estándar del resultado medio. Un enfoque equivalente es aumentar el número de sub-muestras o incrementos tomados para producir una muestra compuesta para la investigación. ⁽¹¹⁾

3.11 Principios de aseguramiento de la calidad en el muestreo

Requisitos de competencia

Para planificar y realizar un muestreo cualificado y para hacer una estimación fiable de la incertidumbre de medición se requieren las siguientes competencias:

⁽²⁰⁾

- Competencias sobre el tema y el objetivo de muestreo: un especialista que conozca los procesos y la variación en el espacio y en el tiempo. Para la toma de muestras de sangre sería un médico, para muestreo de agua de mar sería un químico marino/oceanógrafo, para la producción de este sería un ingeniero de proceso, etc.
- Conocimientos teóricos y prácticos sobre el método de muestreo y el equipo de muestreo.
- Competencia sobre la muestra desde el punto de vista analítico, por ejemplo, estabilidad, conservación, absorción de humedad, cómo evitar la contaminación y la pérdida de analitos, etc.

- Competencia acerca del método analítico utilizado, por ejemplo, interferencias, efectos de memoria, la cantidad de muestra necesaria, estrategia de calibración.
- Competencia de la inseguridad en general.

3.12 Principios de muestreo validación y control de calidad

Una vez que los requisitos de calidad han sido establecidos, el siguiente paso es establecer la incertidumbre de muestreo y analíticos necesarios para satisfacer esas necesidades. Para evaluar la incertidumbre de muestreo y análisis de dos herramientas pueden elegirse y combinarse aquí: la validación y el control continuo de la calidad. ⁽²⁰⁾

La validación de muestreo comprende una estimación única determinada en las condiciones esperadas en el uso rutinario del procedimiento de muestreo. La validación de la incertidumbre del muestreo puede hacerse genéricamente para el procedimiento de muestreo (validación inicial) o específicamente para el procedimiento utilizado para el objetivo seleccionado (validación de objetivos). La validación inicial se utiliza cuando el muestreo se realiza como una campaña única (muestreo por puntos, por ejemplo: investigación de sitios contaminados) y la validación de objetivos se realiza cuando el muestreo se realiza varias veces para el mismo objetivo (muestreo repetido, ejemplo: tiempo o flujo proporcional de un muestreo de aguas residuales).

La validación por sí sola no puede asegurar que los resultados de rutina son realmente aptos para el propósito. Las condiciones específicas de rutina o de objetivo pueden diferir de las prevalentes durante la validación inicial. Esto es especialmente cierto para el muestreo, donde la mayor parte del componente de incertidumbre es a menudo causada por la heterogeneidad del objetivo. Esto también es cierto cuando se aplica un procedimiento de muestreo a diferentes objetivos. ⁽²⁰⁾

3.13 Muestreo proporcional de aguas residuales.

En efecto, la validación demuestra lo que puede lograrse y, en caso de que cumpla con los requisitos de calidad, los procedimientos que se consideren aptos para uso rutinario. ⁽²⁰⁾

La validación de rutina por sí sola no puede asegurar que los resultados son verdaderamente aptos para el propósito. Rutina o condiciones específicas pueden diferir de las que prevalecían durante la validación inicial. Esto es especialmente cierto para el muestreo, donde la mayor parte del componente de incertidumbre es a menudo causada por la heterogeneidad de la meta. Esto también es cierto cuando un procedimiento de muestreo se aplica a diferentes objetivos. Estas circunstancias subrayan la necesidad de un constante control de calidad que incluye la toma de muestras, para asegurarse de que las condiciones imperantes en el momento de la validación (y por tanto la espera incertidumbre adjunta a los resultados) siguen siendo aplicables para cada objetivo y cada vez que el muestreo y procedimientos analíticos son ejecutados. ⁽²⁰⁾

Cuadro N° 2. Uso combinado de validación y control de calidad del muestreo.

	Un procedimiento utilizado para muchos objetivos de muestreo	Un procedimiento utilizado repetidamente para un objetivo de muestreo
Validación	Validación inicial que genera datos de rendimiento genéricos para el procedimiento	Objetivo de la validación de rendimiento de los datos para el objetivo específico y el procedimiento utilizado.
Control de calidad	Control de calidad con verificación específica de objetivos de datos de rendimiento de procedimientos genéricos.	Control de calidad de los puntos verificando la consistencia de los datos de rendimiento en el tiempo.

La principal herramienta para el control de calidad es también repetir las mediciones. Esto es mínimamente ejecutados por tomar dos muestras de la misma meta por una completa (y convenientemente aleatorizado) la duplicación del procedimiento de muestreo y con cada una de las muestras analizadas al menos una vez. ⁽²⁰⁾

3.14 El diseño de la validación y control de calidad

- Adquirir o determinar el máximo de la exigencia de calidad, aceptar la incertidumbre de medición de muestreo aceptable desde el procedimiento, diseñar un programa de control de la calidad de la certeza necesaria de la decisión sin niveles y construir un gráfico de control.
- Analizar el proceso de medición y para su uso en operaciones de rutina determinar los puntos esperados.
- Si la incertidumbre de medición excede el requisito de calidad de incertidumbre, identificar el punto crítico(s).
- Diseñar y hacer un estudio de validación con al menos 8 puntos de medición y mejorar dichas muestras duplicadas con el análisis separado.
- Repita la validación y confirmar que la calidad de cada muestra y con los muestreos en diferentes requisitos se cumplan ahora espacio (diferentes puntos dentro de la meta)
- En cualquier caso, continuar con el muestreo de rutina con el tiempo (diferentes tiempos de muestreo) dependiendo del procedimiento validado y controlar los efectos del muestreo continuamente desde el desempeño de gráficos de control. ⁽³⁰⁾

A. Documentación

La documentación es necesaria a fin de apoyar todas las etapas de las operaciones, desde la planificación hasta la evaluación de los resultados de mediciones. ⁽³⁰⁾

Cuadro N° 3. Resumen de documentación de muestreo.

Método de muestreo	Una descripción genérica de las operaciones utilizadas para el muestreo. El método, es decir, un método aprobado por un organismo de normalización internacional reconocido.
Procedimiento de muestreo	Una descripción específica y detallada de las operaciones utilizadas para el muestreo después de un principio definido y con un equipo definido. Puede ser la implementación operativa de un método de muestreo.
Informe de campo de muestreo	Las notas detalladas sobre los detalles del muestreo que se indican en el campo.
Informe de cadena de custodia	Un registro escrito de la manipulación de la muestra desde el muestreo hasta el análisis, incluidas las condiciones de transporte y almacenamiento.
Informe de muestreo	Informe resumiendo los resultados del muestreo incluyendo la definición del objetivo, la referencia al método y procedimiento aplicados, notas relevantes del informe de campo y cadena de custodia y la incertidumbre.

B. Réplicas del diseño de muestreo

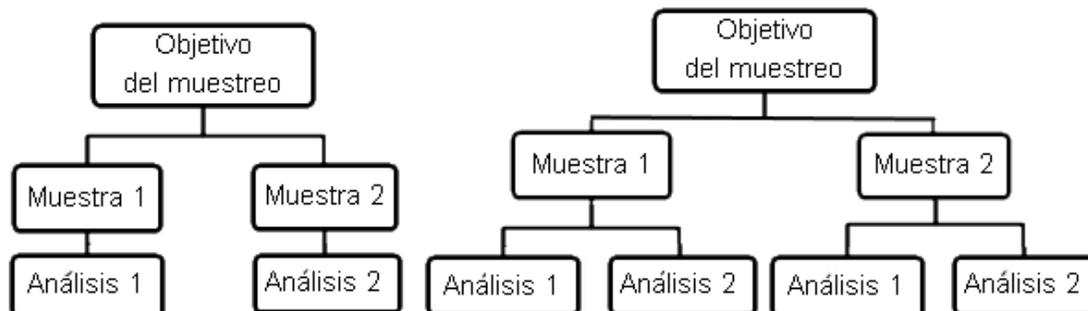


Figura N° 4. Principios de replicar el diseño con un nivel (izquierda) y 2 niveles (derecha). ⁽⁸⁾

El principio básico del diseño de réplicas es aplicar el mismo procedimiento de muestreo dos o más veces en el mismo destino o destinos diferentes para estimar

el error aleatorio de medición, preferentemente al menos 8 veces para cada cálculo.

La replicación se puede realizar en un solo paso, por ejemplo, el muestreo, pero también se puede hacer en otros pasos críticos, donde la información sobre la incertidumbre es necesaria, por ejemplo, el análisis o la preparación de la muestra, al menos ocho repeticiones son necesarias para obtener una estimación fiable, cuanto mayor sea el número de repeticiones, mejor será la desviación estándar calculada. ⁽⁸⁾

3.15 Componentes de aseguramiento de la calidad del muestreo.

- Técnicos responsables del muestreo ⁽⁶⁾

Técnicos que cumplan:

- a) Responsabilidades definidas
- b) Debidamente cualificados y entrenados
- c) Supervisados por el responsable técnico de muestreo.

- Programas de muestreo

Programa específico para qué, cuándo y con qué frecuencia se deben recoger las muestras, los parámetros a determinar y los criterios para la decisión final.

El programa de muestreo debe tener en cuenta: ⁽¹⁶⁾

- a. Ciclos estacionales.
- b. Diurnas (diarias) ciclos.
- c. Ciclos semanales (Business Week).
- d. Aleatorio o eventos transitorios.
- e. Las tendencias a largo plazo.

- Plan de muestreo

El laboratorio debe tener un plan de muestreo, este deberá conllevar primordialmente las siguientes especificaciones. ⁽¹⁶⁾

- a. Unidad de muestreo.
- b. Tamaño de la muestra.
- c. Procedimiento de muestreo

El plan y procedimiento de muestreo, deben estar disponibles en el lugar donde este se efectúa. Cuando sea razonable, los planes deben estar basados en métodos estadísticos apropiados, Para asegurar la validez de los resultados, el proceso de muestreo debe orientar los factores que deben ser controlados, por lo que es conveniente que los procedimientos de muestreo describan el plan de muestreo, la forma de seleccionar, extraer y preparar una o más muestras a partir de una sustancia, material o producto para obtener la información requerida.

El laboratorio debe tener procedimientos para registrar los datos y las operaciones relacionadas con el muestreo que forma parte de los ensayos o las calibraciones que lleva a cabo. Estos registros deben incluir el procedimiento de muestreo utilizado, la identificación de la persona que lo realiza, las condiciones ambientales (si procede) y los diagramas u otros medios equivalentes para identificar la ubicación de muestreo según sea necesario y, si fuera apropiado, las técnicas estadísticas en las que se basan los procedimientos de muestreo. ⁽¹⁶⁾

La Norma Internacional ISO 5667 recomienda el uso de las siguientes técnicas de control de calidad: ⁽²⁶⁾

- a. Replicar muestras de control.
- b. Muestras en blanco.
- c. Spiked muestras.

- **Equipos**

Todo el equipo debe ser identificado, en un buen estado operacional y calibrado cuando sea relevante. ⁽²⁶⁾

- Identificación: etiquetas que indican el estado operacional.
- Ficha de equipo: que incluye información como: recepción del equipo, marca, modelo, número de serie, fabricante, representante, localización, utilización, datos sobre, mantenimiento y calibración

- **Recipientes**

Los recipientes para el muestreo serán seleccionados de forma a: ⁽²⁶⁾

- Prevenir o minimizar la contaminación de la muestra por los frascos y las tapas
- Prevenir o minimizar la adsorción o absorción de las sustancias a ser analizadas;
- Prevenir o minimizar las reacciones entre las muestras y los envases (el material de los frascos y las tapas debe ser química y biológicamente inerte)
- Facilitar el lavado y tratamiento de las paredes internas de los contenedores para reducir la contaminación de constituyentes en trazas.
- Evitar tocar la muestra, el cuello de botella de la muestra y el interior del cierre de la botella. Todas las muestras, especialmente aquellos sin conservantes, debe ser entregado a un laboratorio en tan pronto como sea posible, idealmente dentro de unas pocas horas de haber sido tomada (no exceder de 24 horas). ⁽²⁶⁾

3.16 Estadísticas de rangos

Las estadísticas de rangos se utilizan para calcular la desviación estándar (s) o la desviación estándar relativa (RSD), de los pasos en el diseño dividido. Se asume la distribución normal de los datos. Los cálculos pueden realizarse por

rango o rango relativo. Ambos pueden utilizarse con diseños de división sencilla o doble. ⁽³²⁾

- **Rango.** Los cálculos se realizan a partir de la diferencia entre las mediciones duplicadas. La incertidumbre puede calcularse si la concentración del analito no varía con la posición de muestreo en el tiempo ni en el espacio, y la constante desviación estándar por encima del intervalo de medición puede ser asumido.
- **Rango relativo.** La DSR se calcula a partir de la diferencia relativa entre las mediciones duplicadas. Este método se utiliza cuando la concentración del analito variará con la posición de muestreo (en tiempo o en el espacio) y la desviación estándar relativa es constante en todo el rango de medición. En base a los datos duplicados, esto ha sido sugerido para ser el caso para la mayoría de propósitos y geoquímica medioambiental al menos con concentraciones superiores a ≈ 100 veces el límite de detección.

3.17 Variografía

Variografía se utiliza para determinar las variaciones en el tiempo y espacio dentro del objetivo de muestreo, junto con el conocimiento sobre el error analítico, es una herramienta para la identificación y cuantificación de la incertidumbre de los componentes de los errores de muestreo aleatorio, causado principalmente por variaciones en el tiempo (pero también podría estar en el espacio). ⁽³⁴⁾

En variografía, una herramienta clave es el variograma que es un gráfico de la variación entre las mediciones de las muestras tomadas a determinados intervalos de tiempo, por ejemplo 1 minuto de separación, 2 horas de separación o x horas de separación, contra la diferencia de tiempo entre dichas muestras. Con el propósito de aprender más acerca de la naturaleza de la muestra investigada, la gráfica es útil para identificar variaciones cíclicas en el tiempo (o espacio), ya que la variabilidad entre las muestras tomadas será menor si están

en el mismo período de un ciclo. Con el fin de muestrear los cálculos de incertidumbre, la característica más útil de un experimento variográfico es la capacidad de estimar la variabilidad entre dos muestras tomadas con 0 diferencia de tiempo mediante la extrapolación de los resultados a diferencia de tiempo cero. ⁽³⁴⁾

Para el propósito del muestreo, la incertidumbre de los cálculos, la característica más útil de un experimento variográfico es la capacidad para estimar la variabilidad entre dos muestras tomadas con cero diferencias horarias extrapolando los resultados a cero la diferencia de tiempo. Esta estimación corresponde a la variabilidad causada por la heterogeneidad del material y el proceso de muestreo.

El muestreo realizado para producir los datos de series temporales para un análisis variográfico se denomina experimento variográfico. Para ello es fundamental que el tiempo transcurrido entre los muestreos sea igual. ⁽⁸⁾

3.18 Métodos de muestreo para matrices ambientales

A. Definición de agua

El agua es una sustancia cuyas moléculas están compuestas por un átomo de oxígeno y dos de hidrogeno. Se trata de un líquido inodoro, insípido e incoloro, aunque también puede hallarse en estado sólido (cuando se conoce como hielo) o en estado gaseoso (vapor). ⁽¹⁸⁾

B. Definición agua potable

Agua dulce que tras ser sometida a un proceso de potabilización se convierte en agua potable, apta para el consumo humano y que cumple con los parámetros físicos, químicos y microbiológicos. ⁽²⁵⁾

C. Muestreo de agua

Para este elemento, se pueden diferenciar varias matrices. Existen dos grandes divisiones: ⁽²⁴⁾

- Aguas epicontinentales: En estas aguas aparte de los pantanos, que tradicionalmente se agrupan como humedales continentales, se incluyen lagos, ríos, estanques, corrientes, aguas subterráneas, manantiales, cavernas sumergidas, planicies de inundación, charcos e incluso el agua acumulada en las cavidades de los árboles.
- Aguas marinas: se contempla, el agua de mar, aguas estuarinas y las lagunas costeras; en estas matrices se tiene un incremento de salinidad por la influencia del agua de mar.

Para cada tipo de agua se deben considerar condiciones de muestreo y análisis de campo diferentes, por lo que cambian los requerimientos de equipos de campo, disoluciones de calibración y la especificación de los métodos de manejo y análisis de muestras; estas condiciones se especifican durante la elaboración del plan de muestreo y se deberán tomar en cuenta para la preparación de los equipos y materiales de campo. ⁽²⁴⁾

El muestreo de estas matrices consiste en tomar una muestra homogénea que sea representativa del cuerpo de agua o de la sección de cuerpo de agua que se requiera muestrear. ⁽²⁴⁾

Para decidir el tipo de muestra que se debe tomar, se debe considerar primeramente el objetivo del programa y los análisis a ser efectuados. También deben tomarse en cuenta las condiciones de flujo (continuo o intermitente) y la variabilidad de los elementos del sistema con respecto al tiempo. De esta manera las muestras se pueden clasificar en dos grandes grupos: ⁽⁸⁾

- **Muestras simples:** Estas muestras representan las condiciones y características de un cuerpo de agua en el instante en que son tomadas. Son útiles cuando se aprecian descargas no usuales, o flujos intermitentes. La

muestra será representativa siempre y cuando se tomen en cuenta factores tales como: homogeneidad del agua, volumen colectado y método de muestreo utilizado.

Estas muestras también se emplean cuando se considera que las características del sitio de muestreo son homogéneas, es decir, cuando el cuerpo de agua no presenta alteraciones en su composición espacio-temporal. ⁽⁸⁾

- **Muestras compuestas:** Son la mezcla de varias muestras individuales colectadas en diferentes sitios del cuerpo de agua.

Pueden ser de volumen fijo o de volumen proporcional, dependiendo del intervalo de muestreo y el volumen de cada muestra simple que las conforman. Este tipo de muestras se emplea cuando se requiere conocer las condiciones promedio de un cuerpo de agua, por ejemplo, para ajustes en el control de procesos o el cálculo de las eficiencias de remoción en una planta de tratamiento; también suelen usarse para conocer las condiciones de un sitio grande, por ejemplo: lagos o ríos. Dentro de esta clasificación, están las muestras integradas de profundidad, las cuales abarcan toda una columna de agua de altura variable. ⁽⁸⁾

3.19 Parámetros físicos

3.19.1 Potencial de hidrogeno (pH)

El pH es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución. El pH indica la concentración de iones hidronio $[H_3O^+]$ presentes en determinadas sustancias. También, Según Soren Sorensen el pH de una disolución se define como el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrogeno (mol/L). ⁽⁶⁾

La escala de pH típicamente va de 0 a 14 en disolución acuosa, siendo ácidas las disoluciones con pH menores a 7 (el valor del exponente de la concentración

es mayor, porque hay más iones en la disolución) y alcalinas las que tienen pH mayores a 7. El pH = 7 indica la neutralidad de la disolución (cuando el disolvente es agua). El pH en la mayoría de fuentes de agua natural, fluctúa entre 6.5 a 8.5, la medición de pH es una de las más importantes y frecuentes pruebas utilizadas en la química del agua, cada tratamiento que se realiza a las aguas de suministro que son: neutralización ácido-base suavizado del agua, precipitación, desinfección, y control de la corrosión son dependientes del pH.

El valor del pH se puede medir de forma precisa mediante un potenciómetro, también conocido como pH-metro, un instrumento que mide la diferencia de potencial entre dos electrodos: un electrodo de referencia (generalmente de plata/cloruro de plata) y un electrodo de vidrio que es sensible al ion de hidrógeno.

También se puede medir de forma aproximada el pH de una disolución empleando indicadores, ácidos o bases débiles que presentan diferente color según el pH. Generalmente se emplea papel indicador, que se trata de papel impregnado de una mezcla de indicadores cualitativos para la determinación del pH. El papel de litmus o papel tornasol es el indicador mejor conocido, otros indicadores son la fenolftaleína y naranja de metilo. ⁽⁶⁾

3.19.2 Conductividad eléctrica

La conductividad mide la capacidad de una solución para conducir corriente eléctrica y por tanto es inversa a la resistencia. Esta capacidad está determinada por la presencia de iones o sales minerales disociadas en la sustancia, la presencia de estos iones, disminuye la resistencia que ofrece la sustancia para conducir corriente eléctrica, los iones en la solución son considerados como electrolitos, los electrolitos se clasifican en cationes y aniones. ⁽¹⁹⁾

La estimación de la conductividad nos permite determinar los sólidos disueltos totales (TDS). La determinación de los TDS es una medida primaria de la calidad del agua que permite evaluar y dictaminar riesgos para diferentes tipos y usos de agua. Una pobre conductividad nos indica que el agua es pura y que por lo tanto tiene alta resistencia al flujo eléctrico.

Normalmente en la determinación de los TDS se utiliza un factor de correlación de 0.5 respecto del valor de la conductividad, aunque no es exacto, se acepta que el valor para TDS sea la mitad del valor de la conductividad. Con el factor 0.5 la concentración de TDS es casi equivalente a la concentración del cloruro de sodio en aguas naturales.

La mayoría de las aguas naturales tiene un factor promedio de 0.64 ya que el NaCl no es la única sal disuelta en la solución. Usualmente las aguas naturales tienen cantidades sustanciales de iones de Ca, Mg, Na, Si, Cl. cuya combinación da un factor más cercano a 0.64 que a 0.5 ⁽¹⁹⁾

CAPITULO IV
DISEÑO METODOLOGICO

4.0 DISEÑO METODOLÓGICO

4.1 Tipo de estudio

- **Experimental:** En la investigación se realizaron determinaciones de parámetros físicos químicos como pH y conductividad en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.
- **Exploratorio:** Se indagó y recopiló información sobre un tema poco estudiado, y así definirlo concretamente para su estudio.
- **Transversal:** Se muestrearon y analizaron muestras extraídas y colectadas en la Sede Central de la Universidad de El Salvador en el mes de mayo y junio, como investigación preliminar esta validación del proceso de muestreo permitirá lograr una visión a largo plazo.

4.2 Investigación bibliográfica

Se realizó en las siguientes bibliotecas:

- "Dr. Benjamín Orozco", Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.
- Central de la Universidad de El Salvador (UES)
- Universidad Alberto Masferrer (USAM)
- Recursos electrónicos del portal: biblioteca.ues.edu.sv
- Internet

4.3 Investigación de campo

- Universo: corresponde al agua potable distribuida en la Universidad de El Salvador.

- Muestra: Agua potable colectada de 8 grifos de la Universidad de El Salvador.

Se busca validar el proceso de muestreo que incluye:

- Toma de muestra
- Transporte y
- Análisis de pH y conductividad de las soluciones estándar y las muestras recolectadas

4.3.1 Monitoreo y selección de puntos de muestreo

Se consideró ocho puntos de muestreo dentro de la Universidad de El Salvador, sede central, estos fueron monitoreados en dos recorridos de campo donde se verificó que los grifos cumplieran los criterios de selección definidos en la guía Selección de puntos de muestreo. (ver Anexo N°1)

Los puntos se encuentran ubicados en la Facultad de Ciencias Económicas, Facultad de Ciencias y Humanidades, Cafetines UES, Polideportivo UES, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Facultad de Ciencias Agronómicas y Facultad de Química y Farmacia. (ver anexo N°3 y N°4)

4.3.2 Muestreo

Se realizaron dos muestreos, el primero el 22 de mayo y el segundo el 12 de junio ambos del 2018, se colectaron 16 muestras en cada muestreo, dos muestras por cada uno de los ocho puntos ubicados en el campus de la UES tal como se estableció en el diseño de muestreo. (ver Anexo N°2)

El diseño de toma de muestra es basado al procedimiento propuesto por Instituto Boliviano de Normalización y Norma ISO 5667-3:2012 para la calidad del agua y muestreo. (15,26)

Este proceso de muestreo se documentó en el protocolo de validación del proceso de muestreo de agua potable.

Materiales para muestreo

- Lista de materiales (ver anexo N°6)
- Lista de Equipo de seguridad (ver anexo N°7)

Toma de muestras. (15, 21, 26)

- Preparar en el laboratorio materiales y equipo de muestreo con base a lista de verificación de Controles previos al muestreo (ver anexo N°8)
- Preparar el frasco boca ancha de polietileno con capacidad para 1L, verificando que el frasco esté perfectamente limpio, libre de cualquier residuo y en condiciones óptimas. (ver anexo N° 9)
- Codificar el frasco de muestreo colocando la etiqueta de identificación. (ver anexo N°10)
- Verificar con termómetro ambiental, la humedad y las condiciones de temperatura del ambiente.
- Verificar las condiciones del grifo que sea según sitio y que cumpla las características específicas según el plan de muestreo.

Nota: es una opción según criterio del analista el limpiar el grifo mediante una pinza con una torunda de algodón empapada con alcohol, descartando este material.

- Abrir el grifo para dejar salir agua de 1 min a 3 min, eliminando impurezas y agua estancada en la tubería, para asegurar que la muestra es representativa del agua de la red de suministro y no agua estancada.
- Enjuagar el frasco y tapón dos a tres veces con la misma muestra de agua.
- Llenar completamente el frasco con agua hasta desbordar, asegurándose de extraer todo el aire o burbujas de aire y que el recipiente no tenga contacto directo con el grifo. **Nota:** se debe de examinar cuidadosamente las muestras para determinar la presencia de partículas grandes, tales como

hojas o detritos. Si se observan, se descarta la muestra y se recolecta una nueva.

- Tapar inmediatamente el frasco con sumo cuidado para evitar contaminación en su interior.
- En un frasco aparte, determinar la temperatura del agua y descartar.
- Registrar en la bitácora del muestreador, la fecha, hora, temperatura, responsable de la toma de muestra y otros datos que puedan influir en las determinaciones analíticas, según formato de formulario de información básica de muestreo (ver anexo N°11) y cadena de custodia (ver anexo N°12).
- Verificar que el frasco tenga completa la información de la etiqueta.
- Guardar el frasco en el equipo termoestable (hielera) evitando la contaminación externa de los recipientes de muestra particularmente cuellos y tapones.
- Transportar las muestras evitando la agitación innecesaria o exposición a la luz de los recipientes de muestra.
- Al finalizar se describe, cada lugar de muestreo, ya sea que existan variaciones tales como, condiciones del clima u observaciones inusuales.

Recepción de las muestras en el laboratorio.

- Registrar: la temperatura final, fecha, hora y responsable del muestreo y la firma contra entrega de las muestras al laboratorio, así como del encargado de recepción de las muestras.
- Introducir las muestras, según el sistema de gestión de la calidad implementado en el laboratorio.

4.4 Parte Experimental

4.4.1 Determinación de pH. (27)

Según el protocolo creado de procedimiento para la determinación de pH

A. Reactivos (ver anexo N°13)

- Solución Buffer pH 5 (ver anexo N°14)

B. Equipo de laboratorio

- Medidor de electroquímica Thermo Scientific Orion, Versa Star Pro. (ver anexo N°15)

C. Procedimiento de ensayo de las muestras

- Ajuste y calibración del pH metro.
- Verificar calibración del instrumento siempre antes de cada uso. Seleccionando buffers, cuidando se encuentren entre 1 y 2 unidades respecto del pH a medir en las muestras.
- Confirmar la temperatura de estándares y muestras.

D. Control de calidad del método de ensayo

- Control de verificación del instrumento
- Seguir estrictamente las instrucciones indicadas por el fabricante, tanto para la verificación, calibración y ajuste del instrumento, como para el cuidado y almacenamiento de los electrodos.
- Al verificar la calibración del instrumento la lectura obtenida debe estar dentro de $\pm 0,1$ unidades de pH respecto del valor del buffer probado. Si la diferencia observada es mayor revisar los electrodos y/o el potenciómetro.

- Control de calidad analítica: por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:
 1. Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.
 2. Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

E. Expresión y aprobación de resultados

- Informar el valor de pH registrado, y la temperatura a la cual se realizó la medición.
- Aprobar resultados. Son válidos los resultados que hayan cumplido el control de calidad del Método, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado.

4.1.2 Determinación de Conductividad. ⁽²⁸⁾

Seguir el protocolo creado de procedimiento para la conductividad

A. Reactivos (ver anexo N°13)

- Solución de Conductividad 447 μ S/cm. (ver anexo N°16)

Con el fin de obtener mayor exactitud, se recomienda calibrar los equipos con soluciones cuya conductividad se encuentre en el mismo intervalo que el esperado para las muestras. Soluciones de trabajo de concentración conocida: se estandarizan con el equipo previamente calibrado respecto a KCl 0.01 M y sirven para verificar su correcto funcionamiento.

B. Equipo de laboratorio

- Medidor de electroquímica Thermo Scientific Orion, Versa Star Pro. (ver anexo N°15)

C. Procedimiento de ensayo de las muestras

- Dejar que previamente adquieran la temperatura ambiental del laboratorio.
- Enjuagar los electrodos con agua destilada y secar con un paño suave, evitando la fricción.
- Introducir los electrodos en un vaso de precipitado con la muestra problema, manteniendo una agitación constante.
- Registrar el valor de conductividad y temperatura marcado por el instrumento, cuando se alcance una lectura estable.

Nota: Para aguas residuales, donde la probabilidad de contaminar el electrodo puede ser importante, debe verificarse el funcionamiento del equipo mediante lectura frecuente de la solución de KCl.

D. Informe de Lecturas

Con la compensación automática de temperatura, la lectura se corrige automáticamente, por lo que debe informarse el resultado que aparece en la pantalla del equipo.

4.5 Evaluación de los Parámetros de desempeño.

- **Precisión:** Se compara la proximidad de concordancia entre 16 resultados tanto de pH y 16 resultados de conductividad, obtenido bajo condiciones estipuladas según plan de muestreo. Obteniendo una desviación estándar de los resultados por cada muestreo con la siguiente formula:

-

$$S = \sqrt{\frac{(n(\sum X^2)) - (\sum X)^2}{n(n-1)}} \qquad CV = \frac{S}{\bar{x}} (100)$$

- La media aritmética (\bar{x})

- La desviación estándar (s)
- Coeficiente de variación (CV)
- **Exactitud:** Determinar la media de una serie de réplicas de una prueba para mediciones de pH y mediciones de conductividad. Aplicar un estándar de referencia para determinar el sesgo mediante la siguiente formula:

$$\%E = ((\overline{pH} - pH_0) / pH_0)$$

- La media aritmética de las lecturas (pH_0)
- Valor de referencia. (\overline{pH})
- Exactitud ($\%E$)

- Incertidumbre

Con base en un enfoque empírico, seguir un diseño experimental equilibrado aplicando el Método División o Duplicado que es replicar con doble división, con el fin de proporcionar estimaciones de la heterogeneidad en la masa de agua (entre la meta de variación y a lo largo del tiempo).

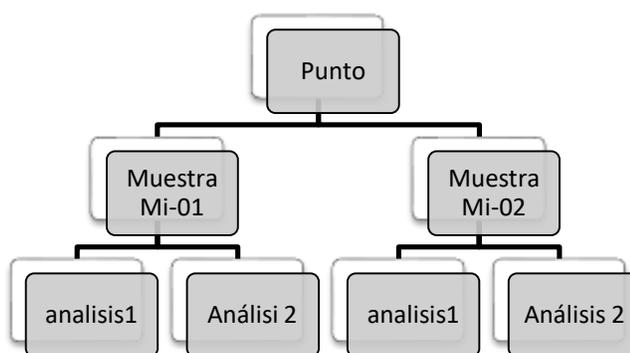


Figura N°5: Esquema del Método División o duplicado.

En el primer nivel (de abajo hacia arriba se evalúa la componente analítica, al restar entre análisis 1 y análisis 2 de la misma muestra y al comparar esa resta

de análisis entre las dos muestras del mismo punto se determina la varianza analítica, en el segundo nivel se evalúa la componente de heterogeneidad, se realiza la diferencia entre muestra una y muestra 2 de un mismo punto se termina la varianza por muestreo y heterogeneidad. Así se obtendrán dos datos para mostrar la incertidumbre de muestreo e incertidumbre analítica.

4.6 Elaboración de Documentos.

Se entregará al Laboratorio Físico Químico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia una recopilación de todos los documentos elaborados para la propuesta de validación del proceso de muestreo, entre estos:

- Protocolo de Validación del proceso de muestreo.
- Protocolo de procedimiento para la determinación de pH.
- Protocolo de procedimiento para la determinación de conductividad.
- Procedimiento Operativo Estandarizado (POES) para toma de muestras.
- Informe de validación del proceso de muestreo de agua potable

CAPITULO V
RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

5.0 RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 Planificación y creación de instrumentos.

Para el cumplimiento de objetivos fue necesario crear la documentación base para lograr ejecutar la parte experimental, iniciando con una guía de selección de puntos (ver anexo N°1) y el diseño del muestreo (ver anexo N°2) que es una matriz del muestreo, donde se estableció el objetivo del muestreo, los mesurando, el número de puntos, lugares que permitieran un recorrido amplio por todo el campus central de la UES y el método de muestreo a utilizar. Definidos los puntos de muestreo se elaboró un protocolo de validación para establecer procedimientos del muestreo, metodología analítica, reactivos, y parámetros a evaluar con su respectivo criterio de aceptación.

5.2 El proceso de muestreo.

Previo a salir al campo, se realizaron los controles de verificación de la lista de materiales, verificación de la limpieza, revisión del equipo de seguridad, verificación de la existencia de patrones y reactivos, documentación, medio de transporte, calibración del equipo (se realizó un día antes), el análisis inicial del de una solución buffer certificada de pH 5 (ver anexo N°14) y patrón de conductividad certificado de 447 $\mu\text{S}/\text{CM}$ (ver anexo 16) con el equipo electroquímico de mesa Orion Versa Star Pro (ver anexo N°15). Las soluciones de referencia de pH y conductividad se llevaron al recorrido del muestreo en frascos de polietileno como muestras control para evidenciar la existencia o no de cambios significativos en el método por la manipulación, recolección, transporte y almacenamiento de las muestras.

Se realizaron dos muestreos de agua potable, el primero se realizó el 22 de mayo y el segundo el 12 de junio ambos en el 2018. (ver anexo N°18)

El recorrido contempló 8 puntos de muestreo dentro del Campus Central de la Universidad de El Salvador previamente seleccionados El control de calidad fue diseñado para incluir muestras duplicadas de cada punto obteniendo así 16 frascos con muestras. En cada punto se documentaron las condiciones ambientales de humedad y temperatura. Las muestras fueron colectadas en frascos de polietileno, se tomó la temperatura de una muestra por punto y luego de etiquetar el frasco con la información completa fueron almacenadas en una hielera con frigoríficos la cual permaneció cerrada en la mayor parte del recorrido. Las muestras de agua fueron trasladadas e ingresadas en el Laboratorio Fisicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia

5.3 Análisis de las muestras

Para el ingreso de las muestras se completó una hoja de solicitud de análisis. Posterior a un periodo de tiempo para la estabilización de la temperatura de las muestras con la temperatura en el laboratorio se analizaron los parámetros de pH y Conductividad eléctrica utilizando el equipo de mesa electroquímico modelo Orion Versa Star Pro (ver anexo N° 15) este equipo permitió tomar ambas mediciones en una misma lectura. El análisis inicio con las muestras de referencia (controles), seguido de las 16 muestras de agua potable y su análisis duplicado por muestra.

Comparando los resultados de análisis de las soluciones de referencia previo muestreo y después del muestreo, se observa que las variaciones fueron mínimas

El número de mediciones es acorde al modelo doblemente dividido. De cuyo análisis se obtuvieron los siguientes datos:

Tabla N°1. Valores de pH obtenidos en el muestreo N°1 realizado el 22 de mayo del 2018.

PUNTO	MUESTRAS	pH, LECTURA 1	pH, LECTURA 2
1	M1-01	6.876	6.890
	M1-02	6.812	6.814
2	M2-01	6.852	6.850
	M2-02	6.832	6.840
3	M3-01	6.800	6.812
	M3-02	6.820	6.820
4	M4-01	6.787	6.790
	M4-02	6.799	6.804
5	M5-01	6.790	6.801
	M5-02	6.785	6.787
6	M6-01	6.916	6.920
	M6-02	6.911	6.913
7	M7-01	6.916	6.920
	M7-02	6.975	6.975
8	M8-01	6.769	6.770
	M8-02	6.765	6.766

Tabla N° 2. Valores de conductividad obtenidos del muestreo N°1, realizado el 22 de mayo de 2018

PUNTO	MUESTRAS	CONDUCTIVIDAD μ S/CM LECTURA 1	CONDUCTIVIDAD μ S/CM LECTURA 2
1	M1-01	758.8	758.0
	M1-02	750.6	751.1
2	M2-01	745.3	745.5
	M2-02	746.9	745.0

Tabla N°2. Continuación

3	M3-01	747.1	748.1
	M3-02	751.9	750.9
4	M4-01	752.5	753.0
	M4-02	751.9	750.3
5	M5-01	750.6	750.9
	M5-02	750.1	751.5
6	M6-01	754.4	755.2
	M6-02	751.1	751.1
7	M7-01	750.7	751.8
	M7-02	750.1	751.1
8	M8-01	749.9	749.9
	M8-02	749.6	749.2

Tabla N°3: Valores de pH y conductividad de las soluciones estándar en muestreo N°1 antes y después de someterse a las condiciones del proceso de muestreo.

SOLUCIÓN ESTANDAR	PREVIO A MUESTREAR	DESPUES DE MUESTREAR
pH	5.019	5.019
CONDUCTIVIDAD $\mu\text{S}/\text{cm}$	447.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$	453.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Tabla N° 4: Valores de pH obtenidos del muestreo N°2 realizado el 12 de junio del 2018.

PUNTO	MUESTRAS	pH LECTURA 1	pH LECTURA 2
1	M1-01	6.791	6.808
	M1-02	6.819	6.819
2	M2-01	6.894	6.902
	M2-02	6.899	6.909
3	M3-01	6.897	6.905
	M3-02	6.908	6.935
4	M4-01	6.815	6.836
	M4-02	6.837	6.843

Tabla N° 4 (Continuación)

5	M5-01	6.823	6.823
	M5-02	6.817	6.820
6	M6-01	6.985	6.994
	M6-02	6.983	6.993
7	M7-01	6.974	6.981
	M7-02	6.979	6.985
8	M8-01	6.824	6.832
	M8-02	6.820	6.829

Tabla N° 5. Valores de Conductividad obtenidos del muestreo N°2 realizado el 12 de junio del 2018.

PUNTO	MUESTRA	CONDUCTIVIDAD μS/CM LECTURA 1	CONDUCTIVIDAD μS/CM LECTURA 2
1	M1-01	735.8	737.5
	M1-02	735.7	734.6
2	M2-01	737.1	737.0
	M2-02	740.9	741.0
3	M3-01	739.9	740.0
	M3-02	740.5	739.0
4	M4-01	737.8	738.5
	M4-02	733.2	732.8
5	M5-01	730.3	731.9
	M5-02	733.8	735.8
6	M6-01	703.9	703.1
	M6-02	703.0	703.8
7	M7-01	733.4	735.4
	M7-02	735.8	735.0
8	M8-01	736.6	735.4
	M8-02	733.2	735.1

Tabla N°6: Valores de pH y conductividad de las soluciones estándar en muestreo N°2 antes y después de someterse a las condiciones del proceso de muestreo.

SOLUCION ESTANDAR	PREVIO A MUESTREAR	DESPUES DE MUESTREAR
pH	5.046	5.042
CONDUCTIVIDAD $\mu\text{S/cm}$	460.0 $\mu\text{S/cm}$	460.5 $\mu\text{S/cm}$

5.4 Parámetros de desempeño.

Se evaluaron los parámetros de desempeño precisión, exactitud e incertidumbre analizando datos por muestreo.

- Incertidumbre.

Para cada réplica de un punto de muestreo, se tomaron dos muestras y cada muestra se dividió en dos submuestras para su análisis obteniendo así 32 lecturas por muestreo.

Cálculos

Se desarrolló el método rango relativo en una hoja de cálculo de Excel para calcular:

Componente analítica: Se calculó la diferencia entre lectura 1 y lectura 2 de la muestra 1-01 hasta la muestra 8-0, de estas diferencias se obtuvo un promedio \bar{D}_{i1} , para la muestra 1-02 hasta muestra 8-02 se realizó el mismo calculo obteniendo un promedio \bar{D}_{i2} , La diferencia entre \bar{D}_{i1} y \bar{D}_{i2} se divide entre el factor 1.128 para obtener la desviación estándar del proceso de análisis ($S_{analisis}$)

Componente de medición: Se calculó el promedio de lectura 1 y lectura 2 desde

la muestra 1-01 hasta la muestra 8-01, de estos promedios se obtuvo \bar{X}_{i1} . Para la muestra 1-02 hasta muestra 8-02 se realizó el mismo cálculo obteniendo un promedio \bar{X}_{i2} . La diferencia entre \bar{X}_{i1} y \bar{X}_{i2} se divide entre el factor 1.128 para obtener la desviación estándar del proceso de medición ($S_{medicion}$).

Este tratamiento estadístico se aplicó a cada conjunto de datos de lecturas de pH y conductividad eléctrica, Se calculó la desviación estándar del análisis, la desviación estándar de la medición y la desviación estándar del proceso de muestreo obteniendo así 4 hojas de cálculo:

1. Datos de Medición de pH del muestreo N°1. (ver tabla N°7)
2. Datos de Medición de pH del muestreo N°2 (ver tabla N°8)
3. Datos de Medición de Conductividad del muestreo N°1 (ver tabla N°9)
4. Datos de Medición de Conductividad del muestreo N°2 (ver tabla N°10)

Tabla N°7. Procedimiento en hoja de cálculo Excel aplicando estadística de rango relativo para lecturas de pH del muestreo N°1.

	Mi-01					Mi-02				
Punto	Lectura 1	Lectura 2	D _{i1}	\bar{X}_{i1}		Lectura 1	Lectura 2	D _{i2}	\bar{X}_{i2}	D _{medicion}
1	6.876	6.890	0.014	6.883		6.812	6.814	0.002	6.813	0.0700
2	6.852	6.850	0.002	6.851		6.832	6.840	0.008	6.836	0.0150
3	6.800	6.812	0.012	6.806		6.820	6.820	0	6.820	0.0140
4	6.787	6.790	0.003	6.789		6.799	6.804	0.005	6.802	0.0130
5	6.790	6.801	0.011	6.796		6.785	6.787	0.002	6.786	0.0095
6	6.916	6.920	0.004	6.918		6.911	6.913	0.002	6.912	0.0060
7	6.916	6.920	0.004	6.918		6.975	6.975	0	6.975	0.0570
8	6.769	6.770	0.001	6.770		6.765	6.766	0.001	6.766	0.0040
	$\bar{D}_{i1} =$		0.006			\bar{D}_{i2}		0.003	$\bar{D}_{medicion}$	0.0236
	$D_{analisis} = 0.0039$					$S_{medicion} = 0.209$				
	$S_{analisis} = 0.0034$					Desviación Estándar del muestreo 0.0209 → 0.02%				
$\bar{X}_{i1} = (A1 - i) + (A2 - i)]/2$ $\bar{X}_{i2} = (A1 - i) + (A2 - i)]/2$			$\bar{D}_{analisis} = \bar{D}_{i1} - \bar{D}_{i2} $ $S_{analisis} = \frac{\bar{D}_{analisis}}{1.128}$		$D_{medicion} = \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i2} $ $S_{medicion} = \frac{\bar{D}_{medicion}}{1.128}$ $S_{muestreo} = \sqrt{(S_{medicion})^2 - 2(S_{analisis}/\sqrt{2})}$					

Tabla N°8. Procedimiento en hoja de cálculo Excel aplicando estadística de rango relativo para lecturas de pH del muestreo N°2.

	Mi-01					Mi-02				
Punto	Lectura 1	Lectura 2	D _{i1}	\bar{X}_{i1}		Lectura 1	Lectura 2	D _{i2}	\bar{X}_{i2}	D _{mediccion}
1	6.791	6.808	0.017	6.800		6.819	6.819	0.002	0	6.819
2	6.894	6.902	0.008	6.898		6.899	6.909	0.008	0.01	6.904
3	6.897	6.905	0.008	6.901		6.908	6.935	0	0.027	6.922
4	6.815	6.836	0.021	6.826		6.837	6.843	0.005	0.006	6.840
5	6.823	6.823	0.000	6.823		6.817	6.82	0.002	0.003	6.819
6	6.985	6.994	0.009	6.990		6.983	6.993	0.002	0.01	6.988
7	6.974	6.981	0.007	6.978		6.979	6.985	0	0.006	6.982
8	6.824	6.832	0.008	6.828		6.820	6.829	0.001	0.009	6.825
	$\bar{D}_{i1} =$		0.010			\bar{D}_{i2}		0.009	$\bar{D}_{mediccion}$	0.0093
	$D_{analysis} = 0.0009$					$S_{mediccion} = 0.0083$				
	$S_{analysis} = 0.0008$					Desviación Estándar del muestreo 0.008 → 0.01%				
$\bar{X}_{i1} = (A1 - i) + (A2 - i)]/2$ $\bar{X}_{i2} = (A1 - i) + (A2 - i)]/2$			$\bar{D}_{analysis} = \bar{D}_{i1} - \bar{D}_{i2} $ $S_{analysis} = \frac{\bar{D}_{analysis}}{1.128}$		$D_{mediccion} = \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i2} $ $S_{mediccion} = \frac{\bar{D}_{mediccion}}{1.128}$ $S_{muestreo} = \sqrt{(S_{mediccion})^2 - 2(S_{analysis}/\sqrt{2})}$					

Tabla N°9. Procedimiento en hoja de cálculo Excel aplicando estadística de rango relativo para lecturas de Conductividad del muestreo N°1.

	Mi-01					Mi-02				
Punto	Lectura 1	Lectura 2	D _{i1}	\bar{X}_{i1}		Lectura 1	Lectura 2	D _{i2}	\bar{X}_{i2}	D _{medicion}
	758.8	758.0	0.80	758.40		750.6	751.1	0.50	750.85	7.55
2	745.3	745.5	0.20	745.40		746.9	745.0	1.90	745.95	0.55
3	747.1	748.1	1.00	747.60		751.9	750.9	1.00	751.40	3.80
4	752.5	753.0	0.50	752.75		751.9	750.3	1.60	751.10	1.65
5	750.6	750.9	0.30	750.75		750.1	751.5	1.40	750.80	0.05
6	754.4	755.2	0.80	754.80		751.1	751.1	0.00	751.10	3.70
7	750.7	751.8	1.10	751.25		750.1	751.1	1.00	750.60	0.65
8	749.9	749.9	0.00	749.90		749.6	749.2	0.40	749.40	0.50
	$\bar{D}_{i1} =$		0.587			\bar{D}_{i2}		0.975	$\bar{D}_{medicion}$	2.306
	$D_{analysis} = 0.388$					$S_{medicion} = 2.045$				
	$S_{analysis} = 0.0034$					Desviación Estándar del muestreo 2.045 → 2%				
$\bar{X}_{i1} = (A1 - i) + (A2 - i)]/2$ $\bar{X}_{i2} = (A1 - i) + (A2 - i)]/2$			$\bar{D}_{analysis} = \bar{D}_{i1} - \bar{D}_{i2} $ $S_{analysis} = \frac{\bar{D}_{analysis}}{1.128}$		$D_{medicion} = \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i2} $ $S_{medicion} = \frac{\bar{D}_{medicion}}{1.128}$ $S_{muestreo} = \sqrt{(S_{medicion})^2 - 2(S_{analysis}/\sqrt{2})}$					

Tabla N°10. Procedimiento en hoja de cálculo Excel aplicando estadística de rango relativo para lecturas de conductividad del muestreo N°2.

	Mi-01					Mi-02				
Punto	Lectura 1	Lectura 2	D _{i1}	\bar{X}_{i1}		Lectura 1	Lectura 2	D _{i2}	\bar{X}_{i2}	D _{mediccion}
1	735.8	737.5	1.70	736.65		735.7	734.6	1.10	735.15	1.50
2	737.1	737	0.10	737.05		740.9	741	0.10	740.95	3.90
3	739.9	740	0.10	739.95		740.5	739	1.50	739.75	0.20
4	737.8	738.5	0.70	738.15		733.2	732.8	0.40	733.00	5.15
5	730.3	731.9	1.60	731.10		733.8	735.8	2.00	734.80	3.70
6	703.9	703.1	0.80	703.50		703	703.8	0.80	703.40	0.10
7	733.4	735.4	2.00	734.40		735.8	735	0.80	735.40	1.00
8	736.6	735.4	1.20	736.00		733.2	735.1	1.90	734.15	1.85
	$\bar{D}_{i1} =$		0.006			\bar{D}_{i2}		0.003	$\bar{D}_{mediccion}$	2.175
	$D_{analysis} = 0.050$					$S_{mediccion} = 1.928$				
	$S_{analysis} = 0.044$					Desviación Estándar del muestreo 1.928 → 1.9%				
$\bar{X}_{i1} = (A1 - i) + (A2 - i)]/2$ $\bar{X}_{i2} = (A1 - i) + (A2 - i)]/2$			$\bar{D}_{analysis} = \bar{D}_{i1} - \bar{D}_{i2} $ $S_{analysis} = \frac{\bar{D}_{analysis}}{1.128}$		$D_{mediccion} = \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i2} $ $S_{mediccion} = \frac{\bar{D}_{mediccion}}{1.128}$ $S_{muestreo} = \sqrt{(S_{mediccion})^2 - 2(S_{analysis}/\sqrt{2})}$					

Tabla N° 11. Desviaciones estándar, calculadas con el método Rango relativo para valores de pH.

RESULTADOS DESVIACION ESTANDAR	MUESTREO N°1	MUESTREO N°2
	pH	pH
S análisis	0.0034	0.0008
S medición	0.0209	0.0083
S muestreo	0.02%	0.01%

Tabla N° 12. Desviaciones estándar, calculadas con el método Rango relativo para valores de Conductividad.

RESULTADOS DESVIACIÓN ESTÁNDAR	MUESTREO N°1	MUESTREO N°2
	Conductividad	Conductividad
S análisis	0.3447	0.044
S medición	2.045	1.928
S muestreo	2.00%	1.9%

Cuadro N°1. Resultados de los parámetros exactitud, precisión e incertidumbre para medición de pH y conductividad en el muestreo N°1 y N°2. (29)

PARÁMETRO	CRITERIO	RESULTADO MUESTREO N°1	RESULTADO MUESTREO N°2
pH			
Exactitud	CV≤3%	0.375%	0.880%
Precisión	CV≤1.5%	0.260%	0.269%
Incertidumbre Analítica	A reportar	0.0034	0.0008
Incertidumbre Expandida	A reportar	0.02%	0.01%

Cuadro N°1. Continuación

CONDUCTIVIDAD			
Exactitud	CV≤3%	0.76%	0.76%
Precisión	CV≤1.5%	0.107%	0.405%
Incertidumbre Analítica	A reportar	0.344	0.044
Incertidumbre Expandida	A reportar	2.030%	1.928%

El método es exacto porque no sobrepasa el 3% del criterio de aceptación. Los valores experimentales obtenidos están muy cercanos al de referencia ⁽³⁾ (29)

El método es preciso, no sobrepasa el 1.5 % del criterio de aceptación lo cual nos indica que los resultados no son lejanos entre si proporcionando valores repetibles ().

En el muestreo N°1 el método cumple con los criterios de aceptación para los parámetros analizados. Se observa que el mayor aporte en la incertidumbre pertenece a la medición en el proceso de muestreo.

En el muestreo N°2 el método cumple con los criterios de aceptación para los parámetros analizados. Se observa que el mayor aporte en la incertidumbre pertenece a la medición en el proceso de muestreo

Toda la documentación del proceso de validación se recopiló y entregó al Laboratorio Físicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia. La cual consta de:

- Protocolo de Validación del proceso de muestreo.
- Protocolo de procedimiento para la determinación de pH.
- Protocolo de procedimiento para la determinación de conductividad.
- Procedimiento Operativo Estandarizado (POES) para toma de muestras
- Informe de validación del proceso de muestreo de agua potable

PROCOLO DE VALIDACION DEL PROCESO DE MUESTREO.

	PROTOCOLO DE VALIDACIÓN DEL PROCESO DE MUESTREO DE AGUA POTABLE	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		

_____ EDICION	
FECHA	FIRMA
ELABORADO POR: <u>Brenda Estefani Montano Ramírez</u>	_____
Responsable	
ELABORADO POR: <u>Gabriela Alejandra flores Reyes</u>	_____
Responsable	
REVISADO POR: _____	_____
Responsable de Control de Calidad	
1. OBJETIVOS	
a. Establecer el plan de muestreo y los parámetros de calidad necesarios para la validación del método y brindar evidencia objetiva de su cumplimiento.	
b. La validación se llevará a cabo el 22 de mayo al 12 de junio del 2018.	
2. PARÁMETROS A ESTUDIAR	
- pH	
- Conductividad	
- Incertidumbre expandida	
3. MATRIZ Y CONSERVACION	
- Matriz: agua potable extraída de grifos	
- Conservación: con frigoríficos.	
4. MUESTRAS	
El agua será colectada de ocho puntos de muestreo seleccionados según guía y monitoreo, se preservarán con frigoríficos en una hielera hasta ingresar al laboratorio.	

5. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

El muestreo se llevará a cabo según Nordtest manual para planificadores de muestreo, en aseguramiento de la calidad de muestreo y estimación de la incertidumbre. Basado en la guía internacional de Eurachem “estimación de la incertidumbre de medición derivados de muestreo. El diseño de toma de muestra obedece al procedimiento propuesto por (IBNORCA: Instituto Boliviano de Normalización y Calidad. (2005). Agua Potable - Toma de Muestras Norma Boliviana NB 496 – 05. Bolivia y Norma ISO 5667-3:2012 para la calidad del agua y muestreo, Conservación y manipulación de las muestras de agua.)

La medición del pH se llevará a cabo con un buffer de referencia Marca Fisher Chemical de 4.99 – 5.01 Unidades de pH según Métodos Normalizados para el análisis de agua potable y Residuales.

6. DETERMINACIÓN DE PH

6.1 REACTIVOS

- Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2.
- Soluciones de limpieza, llenado y almacenamiento de electrodos.
Nota: Considerar el uso de aquellas recomendadas por el fabricante del electrodo.
- Solución estándar de pH 5.

Nota: Utilizar estándares comerciales de calidad comprobada (MRC, buffers en solución, polvo o tabletas). Tomar en estricta consideración las indicaciones sobre la variación del pH de las soluciones estándares con la temperatura, según fabricante.

6.2 INSTRUMENTOS

- Agitador, de preferencia magnética con barras de TFE (teflón o equivalentes). Como alternativa agitadores mecánicos con paletas plásticas inertes.
- Un electrodo de vidrio, un electrodo de referencia y un dispositivo compensador de temperatura. El equipo debe contar con precisión y reproducibilidad de 0,1 unidades de pH en el rango de 0 a 14.
- Vasos de precipitado, matraces. frasco lavador.

6.3 EQUIPO

Equipo de mesa, medidor de electroquímica Thermo Scientific™ Orion™ versa star Pro

6.4 PROCEDIMIENTO

6.4.1 Ensayo de calibración del equipo

- Ajuste y calibración del pH metro.
- Verificar calibración del equipo siempre antes de cada uso.
- Seleccionar buffers, cuidando que se encuentren entre 1 y 2 unidades respecto del pH a medir en las muestras.
- Confirmar la temperatura de estándares y muestras.

6.4.2 Ensayo para el análisis de las muestras

- Enjuagar los electrodos con agua destilada y secar con un paño suave, evitando la fricción.
- Introducir los electrodos en un vaso de precipitado con la muestra problema, manteniendo una agitación constante.

- Registrar el valor de pH y temperatura marcado por el equipo, cuando se alcance una lectura estable.

6.4.3. Control de calidad del método de ensayo

- Control de verificación del instrumento
- Seguir estrictamente las instrucciones indicadas por el fabricante, tanto para la verificación, calibración y ajuste del instrumento, como para el cuidado y almacenamiento de los electrodos.
- Al verificar la calibración del instrumento la lectura obtenida debe estar dentro de $\pm 0,1$ unidades de pH respecto del valor del buffer probado. Si la diferencia observada es mayor revisar los electrodos y/o el potenciómetro.
- Control de calidad analítica.

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

- Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.
- Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

6.5 Informe de lecturas

- Informar el valor de pH registrado, y la temperatura a la cual se realizó la medición.

7. DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD

7.1 REACTIVOS

- Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2.
- Soluciones de limpieza, llenado y almacenamiento de electrodos.
- Solución estándar de conductividad de 447 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Nota: Con el fin de obtener mayor exactitud, se recomienda calibrar los equipos con soluciones cuya conductividad se encuentre en el mismo intervalo que el esperado para las muestras. Soluciones de trabajo de concentración conocida: se estandarizan con el equipo previamente calibrado respecto a KCl 0.01 M y sirven para verificar su correcto funcionamiento.

7.2 INSTRUMENTOS

- Agitador, de preferencia magnética con barras de TFE (teflón o equivalentes). Como alternativa agitadores mecánicos con paletas plásticas inertes.
- Vasos de precipitado, matraces. frasco lavador.

7.3 EQUIPO

Equipo de mesa, medidor de electroquímica Thermo Scientific™ Orion™ versa star Pro

7.4 PROCEDIMIENTO

7.4.1. Ensayo para el análisis de las muestras

- Dejar que previamente adquieran la temperatura ambiental del laboratorio.
- Enjuagar los electrodos con agua destilada y secar con un paño suave, evitando la fricción.

- Introducir los electrodos en un vaso de precipitado con la muestra problema, manteniendo una agitación constante.
- Registrar el valor de la conductividad y temperatura marcado por el equipo, cuando se alcance una lectura estable.

Nota: Para aguas residuales, donde la probabilidad de contaminar el electrodo puede ser importante, debe verificarse el funcionamiento del equipo mediante lectura frecuente de la solución de KCl.

7.4.2 Informe de lecturas

Informar el valor de conductividad registrado, y la temperatura a la cual se realizó la medición.

8. PROCESO DE MUESTREO

8.1 TOMA DE MUESTRAS.

- Preparar en el laboratorio el equipo de muestreo con base a lista de verificación.
- Preparar el frasco boca ancha de polietileno con capacidad para 1L, verificando que el frasco esté perfectamente limpio, libre de cualquier residuo y en condiciones óptimas.
- Codificar el frasco de muestreo colocando la etiqueta de identificación de la muestra correspondiente.
- Verificar las condiciones del grifo que sea según sitio y que cumpla las características específicas según el plan de muestreo.

Nota: es una opción según criterio del analista el limpiar el grifo mediante una pinza con una torunda de algodón empapada con alcohol, descartando este material.

- Abrir el grifo para dejar salir agua de 1 min a 3 min, eliminando impurezas y agua estancada en la tubería, para asegurar que la muestra es representativa del agua de la red de suministro y no agua estancada.
- Enjuagar el frasco y tapón dos (2) a tres (3) veces con la misma muestra de agua.
- Llenar completamente el frasco con agua hasta desbordar, asegurándose de extraer todo el aire o burbujas de aire y que el recipiente no tenga contacto directo con el grifo.
Nota: se debe de examinar cuidadosamente las muestras para determinar la presencia de partículas grandes, tales como hojas o detritos. Si se observan, se descarta la muestra y se recolecta una nueva.
- Tapar inmediatamente el frasco con sumo cuidado para evitar contaminación en su interior.
- En un frasco aparte, determinar la temperatura del agua y descartar.
- Registrar en la bitácora del muestreador, la fecha, hora, temperatura, responsable de la toma de muestra y otros datos que puedan influir en las determinaciones analíticas, según formato de cadena de custodia.
- Verificar que el frasco tenga completa la información de la etiqueta.
- Guardar el frasco en el equipo termoestable (hielera) evitando la contaminación externa de los recipientes de muestra particularmente cuellos y tapones.

- Transportar las muestras evitando la agitación innecesaria o exposición a la luz de los recipientes de muestra.
- Al finalizar se describe, cada lugar de muestreo, ya sea que existan variaciones tales como, condiciones del clima u observaciones inusuales.

8.1.2 RECEPCIÓN DE LA MUESTRA EN EL LABORATORIO.

- Registrar: la temperatura final, fecha, hora y responsable del muestreo y la firma contra entrega de las muestras al laboratorio, así como del encargado de recepción de las muestras.
- Introducir las muestras, según el sistema de gestión de la calidad implementado en el laboratorio.

8.1.2.1 PARÁMETROS EN ESTUDIO Y CRITERIOS DE ACEPTACIÓN

PARÁMETRO	EVALUACIÓN	CRITERIO DE ACEPTACIÓN
Incertidumbre	A reportar	A reportar
Exactitud	A reportar	El coeficiente de variación o desviación estándar, no es mayor del 3%
Precisión	A reportar	El coeficiente de variación, es menor o igual de 1.5%

9. REFERENCIAS

- APHA. AWWA. WEF. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Part. 4500-H +-B: Electrometric Method. (21th ed.).
- Norma Técnica Ecuatoriana Calidad del agua, determinación del pH primera edición (NTE, INEN ISO 10523).
- Norma Española Calidad del agua, determinación de la conductividad eléctrica. (ISO 7888; 1985).
- OSA. Organismo salvadoreño de Acreditación (OSA), (2016). Sistema de gestión de calidad, PO 9.1 Política de trazabilidad de las mediciones, Versión 1, Revisión 3.
- Christian Grøn, J. B. (2007). Uncertainty from sampling-A NORDTEST handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertain

**PROTOCOLO DE PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE
pH**

	PROTOCOLO DE PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE pH	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		

	____ EDICION	
FECHA		FIRMA
ELABORADO POR: _____ Responsible		_____
REVISADO POR: _____ Responsible de Control de Calidad		_____
AUTORIZADO POR: _____ Gestor de Calidad		_____
<p>1. PROPOSITO Medida de la actividad de los iones hidrógeno en solución.</p> <p>2. ALCANCE La determinación del valor de pH se basa en la medida de la diferencia de potencial de una célula electroquímica utilizando un pH-metro adecuado.</p> <p>El pH de una muestra depende también de la temperatura debido al equilibrio de disociación. Por lo tanto, se indica siempre la temperatura de la muestra junto con la medida del pH. El <u>pH</u> indica el grado de acidez o basicidad de una solución, éste se mide por la concentración del ión hidrógeno; los valores de pH están comprendidos en una escala de 0 a 14, el valor medio es 7; el cual corresponde a solución neutra por ejemplo agua, los valores que se encuentran por debajo de 7 indican soluciones ácidas y valores por encima de 7 corresponde a soluciones básicas o alcalinas.</p> <p>Las desviaciones en las medidas están originadas por voltajes adicionales en el electrodo de pH, especialmente en la membrana, en el diafragma y en la solución de medida, resultando en</p>		

la obtención de medidas incorrectas estas desviaciones son menores si el calibrado/ajuste y la medida se llevan a cabo bajo condiciones similares (por ejemplo, temperatura, características de flujo, fuerza iónica).

3. RESPONSABLES

Analista titular:

Analista suplente:

Gerente de calidad:

4. PARAMETROS A ESTUDIAR

Análisis fisicoquímicos de pH y conductividad utilizados como resultados para la determinación de parámetros de desempeño como: precisión, exactitud e incertidumbre que se pretende evaluar en el método (proceso de la toma de muestra de agua potable).

4.1. EQUIPOS INVOLUCRADOS

Equipo de mesa, medidor de electroquímica Thermo Scientific™ Orion™ versa star Pro.

5. DESCRIPCION DEL METODO ANALITICO

5.1. REACTIVOS

- Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2.
- Soluciones de limpieza, llenado y almacenamiento de electrodos.

5.2. ESTANDARES

- Buffer 5.00, de 4.99 – 5.01 Marca Fisher Chemical. .

5.3. MATERIALES

- Frascos de polietileno de boca ancha con capacidad de 1L
- Caja de guantes de látex
- Carrete de Cinta adhesiva
- Tablas de campo
- Hojas de campo
- Etiquetas para identificación de muestras
- Bitácora del muestreador
- Bolsas de Polietileno

- Hielera con frigoríficos
- Carretilla.

5.4. INSTRUMENTACION

- Dispositivo móvil con GPS
- Termómetro ambiental
- Termómetro digital.

6. CONDICIONES AMBIENTALES

Condiciones ambientales realizadas a temperaturas no menor a los 25°C y no mayor a los 40°C.

7. MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA EL USO DE REACTIVOS

- Gabacha blanca manga larga.
- Zapatos cerrados, cómodos
- Lentes
- Guantes de látex
- Gorro
- Mascarilla

7.1. PREPARACION DEL ESTANDAR

Si aplica

7.2. PREPARACION DE LA MUESTRA

Si aplica

8. PROCEDIMIENTO

- Asegurar el funcionamiento del electrodo de pH mediante el mantenimiento y ensayos periódicos.
- Se preparan las soluciones tampón de calibrado.
- Se eligen las soluciones tampón de modo que la medida esperada para la muestra se encuentre entre los valores de pH de las dos soluciones tampón.
- Se sumerge un sensor de temperatura en la solución a ensayar.
- Se prepara el electrodo de vidrio o de referencia o el electrodo combinado de pH.

- Se enciende el instrumento de medida.
- Se mide la temperatura de las soluciones tampón y de las muestras.
- Las soluciones tampón y las muestras deberán tener la misma temperatura.
- Se ajusta el dispositivo para la temperatura de medida.
- Se utilizan los valores de pH de las soluciones tampón indicado en sus respectivos certificados, según la temperatura existente.

8.1. CALCULOS

Si aplica

9. PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS A EVALUAR

Se determinaron los parámetros de desempeño de exactitud, precisión e incertidumbre aplicando el método en Excel estadística de rango relativo.

10. REFERENCIAS

- APHA. AWWA. WEF. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Part. 4500-H +-B: Electrometric Method. (21th ed.).
- Esquema para elaboración de protocolos en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.
- Norma Técnica Ecuatoriana Calidad del agua, determinación del pH primera edición (NTE, INEN ISO 10523).

**PROTOCOLO DE PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE
CONDUCTIVIDAD**

	PROTOCOLO DE PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		

_____ EDICION	
FECHA	FIRMA
ELABORADO POR: _____ Responsable	_____
REVISADO POR: _____ Responsable de Control de Calidad	_____
AUTORIZADO POR: _____ Gestor de Calidad	_____
1. PROPOSITO “Determinación de la conductividad eléctrica”. Que es una medida de la corriente conducida por lo iones presentes en el agua, (fenómeno de conductores de segunda especie), y depende de: <ul style="list-style-type: none"> - La concentración de los iones - La naturaleza de los iones - La temperatura de la solución - La viscosidad de la solución. 	
2. ALCANCE La conductividad es la inversa de la resistividad (símbolo ρ); su unidad es el S/m (siemens por metro) o $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$. El agua pura, como resultado de su propia disociación, tiene una conductividad eléctrica a 25°C de 5,483 $\mu S/m$.	

La conductividad eléctrica puede utilizarse como indicador de la calidad eléctrica de:

- Aguas superficiales
- Aguas de proceso en abastecimiento de agua y plantas de tratamiento
- Aguas residuales

3. RESPONSABLES

Analista titular:

Analista suplente:

Gerente de calidad:

4. PARAMETROS A ESTUDIAR

Análisis fisicoquímicos de pH y conductividad utilizados como resultados para la determinación de parámetros de desempeño como: precisión, exactitud e incertidumbre que se pretende evaluar en el método (proceso de la toma de muestra de agua potable). Para propiciar que el método del proceso de muestreo sea validado.

4.1. EQUIPOS INVOLUCRADOS

Equipo de mesa, medidor de electroquímica Thermo Scientific™ Orion™ versa star Pro.

5. DESCRIPCION DEL METODO ANALITICO.

5.1. REACTIVOS

- Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2.
- Soluciones de limpieza, llenado y almacenamiento de electrodos.

5.2. ESTANDARES

- Solución estándar a 25°C conductividad de 447 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- Buffer 5.00, de 4.99 – 5.01 Marca Fisher Chemical.

5.3. MATERIALES

- Frascos de polietileno de boca ancha con capacidad de 1L
- Caja de guantes de látex
- Carrete de Cinta adhesiva
- Tablas de campo
- Hojas de campo

- Etiquetas para identificación de muestras
- Bitácora del muestreado
- Bolsas de polietileno
- Hielera con frigoríficos
- Carretilla

5.4. INSTRUMENTACION

- Dispositivo móvil con GPS
- Termómetro ambiental
- Termómetro digital

6. CONDICIONES AMBIENTALES

Condiciones ambientales realizadas a temperaturas no menor a los 25°C y no mayor a los 40°C.

7. MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA EL USO DE REACTIVOS

- Gabacha blanca manga larga.
- Zapatos cerrados, cómodos
- Lentes
- Guantes de látex
- Gorro
- Mascarilla

7.1. PREPARACION DEL ESTANDAR

Si aplica

7.2. PREPARACION DE LA MUESTRA

Si aplica

8. PROCEDIMIENTO

- Asegurarse que la célula del electrodo incorporado posee una constante de célula apropiada para el rango de medida deseado.
- El volumen de ensayo es función del equipo utilizado.

- Utilizar soluciones patrón de cloruro potásico apropiadas a cada rango deseado de medidas.
- Se comprueba la constante de la célula, al menos una vez cada seis meses.
- Instrumentos incorporan la corrección de la constante de la célula como una función integrada y por lo tanto, se obtiene una lectura directa de la conductividad eléctrica.

8.1. CALCULOS

Si aplica

1. PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS A EVALUAR

Se determinaron los parámetros de desempeño de exactitud, precisión e incertidumbre aplicando el método en Excel estadística de rango relativo.

11. REFERENCIAS

- APHA-AWWA-WEF. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (21th Edition ed.). New York.
- Esquema para elaboración de protocolos en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.
- Norma Española Calidad del agua, determinación de la conductividad eléctrica. (ISO 7888; 1985).

**PROCEDIMIENTOS OPERATIVOS ESTANDARIZADOS DE TOMA DE
MUESTRA**

 <p>LABORATORIO FÍSICOQUÍMICO DE AGUAS</p>	GUIA POES PROCEDIMIENTOS OPERATIVOS ESTANDARIZADOS DE TOMA DE MUESTRA	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		

____ EDICION	
FECHA	FIRMA
ELABORADO POR: _____	_____
Responsable	
ELABORADO POR: _____	_____
Responsable	
REVISADO POR: _____	_____
Responsable de Control de Calidad	
 1.0 INTRODUCCION:	
<p>Es fundamental cuando se planifica un muestreo precisar claramente cuál es el objetivo del mismo (análisis físico-químico y/o microbiológico para consumo humano, para abrevado animal, para riego, otro), ya que la Norma ISO 5667-3 define los elementos requeridos y las condiciones en que se realizará (envase, procedimiento y cuidados para la toma de la muestra, condiciones de traslado y conservación, etc.) que se deberá consensuar previamente con el Laboratorio con el cual se planifica realizar el análisis.</p>	

El muestreo es el primer paso para la determinación de la calidad de una fuente de agua, por lo que la persona que recoge una muestra y la lleva al laboratorio es corresponsable de la validez de los resultados. En este sentido debe asegurarse que la muestra sea representativa de la fuente cuya calidad se desea evaluar, y que no se deteriore, ni se contamine antes de llegar al laboratorio, ya que la calidad de los resultados, depende de la integridad de las muestras que ingresan al mismo.

Por esto se recalca que la toma de la muestra debe realizarse con sumo cuidado, a fin de garantizar que el resultado analítico represente la composición real de la fuente de origen, y que antes de iniciar el muestreo se debe consultar al laboratorio sobre las condiciones en que éste debe desarrollarse y la información mínima requerida.

Se debe aclarar que de nada vale un excelente análisis, con equipos sofisticados, si la muestra no es representativa.

2.0 PROCEDIMIENTO

2.1 Identificación del sitio de la toma de muestra:

Debe hacerse de manera unívoca. Si se dispone de GPS posicionar satelitalmente la ubicación, de lo contrario especificar el lugar de la manera más concreta posible.

2.2 Información requerida:

Al momento del muestreo es necesario recabar, como mínimo, la siguiente información:

- Identificación unívoca de la muestra (nombre, código, etc.)
- Identificación del sitio de muestreo (georreferenciación: latitud, longitud)
- Tipo de fuente y características de la misma (pozo calzado, perforación, canal, río, represa, aljibe, profundidad del nivel estático y total si fuera pozo o perforación, diámetro de la perforación o pozo, cercanía a pozos negros o industrias, existencia de pozos abandonados, etc.).
- Destino (consumo humano, animal, riego, etc.).
- Información acerca del establecimiento y nombre del propietario o encargado (con datos de dirección, e-mail y/o TE) donde se ha muestreado e información adicional acerca de problemas

que detecta el personal que puede atribuirse al agua, volumen diario que se extrae normalmente o algún dato indirecto que permita el cálculo (cantidad de personas, cantidad y tipo de animales que abrevan, superficie de riego).

- Condiciones de muestreo (fecha, hora, ambiente).
- Nombre de quien realizó el muestreo.
- Tipo de análisis a efectuar (físico-químico y/o microbiológico).
- Reactivo empleado para su preservación, en caso de ser utilizado.
- Cualquier otra observación que se considere de importancia.

Parámetros.

- pH
- Conductividad Eléctrica
- Temperatura del agua al momento de la toma.

Toda esta información se registrará en un formato de custodia prevista al efecto, la que deberá completarse en el momento del muestreo.

3.0 MATERIAL DE CAMPO

Indispensable:

- Envases para el muestreo (rotulados o bien envases y elementos para rotular cinta o etiqueta autoadhesiva y tinta indeleble).
- Planillas de registro "o" formatos de custodia, cuaderno y lápiz o birome.

Opcional:

De ser necesario (según objetivo y condiciones del muestreo):

- Equipo hermetico con hielo o refrigerantes.
- Gotero o elementos para incorporar soluciones conservantes a las muestras que lo requieran.

- Jabalina o dispositivo necesario para la toma de la muestra.
- Otros elementos requeridos en función del objetivo del muestreo (por ejemplo, para análisis microbiológico).

De ser posible:

- GPS
- Medidor de pH portátil.
- Conductímetro portátil.
- Termómetro.
- Agua destilada para la limpieza de los electrodos y sondas.

4.0 ENVASE

Según los análisis que vayan a realizarse se definirá el tipo de envase a utilizar. El mismo estará en función de la cantidad de muestra a tomar y de la necesidad de dejar (en análisis microbiológicos) o no (en la mayoría de los análisis) una cámara de aire, o un espacio para mezclas o para el agregado de algún reactivo que permita la conservación de la muestra.

Para **análisis físico-químico** se utilizarán envases de plástico o vidrio, con buen cierre, y nuevos.

En todos los casos debe asegurarse que el envase se encuentre limpio, pero debe prestarse especial atención a no lavarlo con detergentes, hipoclorito de sodio u otros reactivos: el envase sólo puede ser enjuagado con agua. Se trate de un envase nuevo o reutilizado, previo a la toma de la muestra, deberá enjuagarse por lo menos tres veces con el agua a muestrear.

La cantidad de muestra necesaria para un análisis físico-químico es de aproximadamente **1000 ml (1 litro) como mínimo**. Si fuera necesario muestrear para algún análisis que requiriera del agregado de un reactivo específico para la conservación de la muestra, deberá preverse la toma en envases adicionales de menor capacidad.

5.0 ROTULADO DE LAS MUESTRAS:

Es conveniente rotular los envases antes de iniciar el muestreo, ya que se cuenta con mejores condiciones de higiene.

Es fundamental asegurarse que el rótulo sea seguro (que no se borre, se pierda o se destruya durante el traslado de la muestra), y que la identificación sea unívoca, para que no se confundan o se pierda la trazabilidad de las muestras, y lo más sencilla posible (recordar que toda la información requerida se volcará en el formato de custodia o Planilla de Registro).

6.0 REFERENCIAS

Descripciones elaboradas por las estudiantes de la facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.

- Brenda Estefani Montano Ramírez.
- Gabriela Alejandra Flores Reyes.

**CAPITULO VI
CONCLUSIONES**

6.0. CONCLUSIONES

1. La validación demuestra que el método de proceso de muestreo de agua potable propuesto es apto para el propósito previsto y que los resultados tienen una incertidumbre aceptable.
2. La mayor aportación en la incertidumbre del proceso de muestreo pertenece a la medición del muestreo con una desviación estándar de 0.0209 (muestreo 1), 0.0083 (muestreo 2) en lecturas de pH y 2.045 (muestreo1), 1.928 (muestreo2) en lecturas de conductividad y en menor significancia el proceso analítico en el laboratorio.
3. Con resultados de incertidumbre de medición del muestreo predominantes mayores demuestra que las determinaciones en el laboratorio están antecedidas a múltiples fuentes de error como en la toma de muestra, manejo y conservación de la misma, equipo, analistas que en su conjunto determinan la calidad del análisis.
4. La validación del proceso de muestreo brinda información favorable sobre la representatividad, repetibilidad y reproducibilidad del método, así como también sobre la influencia de los factores instrumentales, humanos y ambientales en la incerteza de los resultados.
5. El método es efectivo ya que los resultados de incertidumbre, precisión y exactitud brindan un margen de información que no sobrepasa los criterios de aceptación.

CAPITULO VII
RECOMENDACIONES

7.0. RECOMENDACIONES

Al laboratorio fisicoquímico de aguas de la Facultad de Química y Farmacia.

1. Para mantener la cadena de frío y evitar derrames de agua dentro del equipo termoestable es conveniente utilizar trozos de hielo cuadrados de aproximadamente 2cmx2cm y almacenarlos en bolsas de plástico con doble envoltura.
2. Emplear una carretilla para el traslado en la recolección de muestras, así se acortan tiempos en el proceso de muestreo y acelera la llegada al laboratorio en condiciones ambientales más favorables.
3. Realizar monitoreo de los puntos de toma de muestras al menos cada dos meses ya que en poco tiempo se evidenciaron cambios en las condiciones de los grifos o en el espacio físico cercano al ingreso del punto de muestreo.
4. Controlar cada etapa en el proceso de muestreo asegura la integridad de las muestras desde su toma hasta la emisión del informe.
5. No subestimar el método de muestreo y se realice una planificación como la ejecutada en este trabajo de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. APHA. AWWA. WEF. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Part. 4500-H +-B: Electrometric Method. (21th ed.).
2. APHA-AWWA-WEF. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (21th Edition ed.). New York.
3. B. Magnusson & U. Örnemark, e. (2014). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics (Second ed.).
4. Castro Galván Esther, centro nacional de metrología. (2000). "Cuantificación de la Incertidumbre en Mediciones Analíticas" (Primera en español ed.). Mexico.
5. (CAC/GL 59 -2006). (2011). Directrices sobre la estimación de la incertidumbre de los resultados". Basados en la Guía EURACHEM (2000) EURACHEM/CITAC. Guide to Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements (Guía para Cuantificar la Incertidumbre en las Mediciones Analíticas), 2a ed. Y International Vocabulary of basic and general terms in Metrology (Vocabulario Internacional de Términos Básicos y Generales de Metrología) 2008
6. Chang Raymond, College Williams, chemistry. "Definición de potencial de hidrogeno". décima. s.l. : McGraw Hill companies, Inc, 2010. pág. 86. Consultada [01/02/2017].

7. Chesniuk, G. (2016). Cálculo de la incertidumbre del muestreo. Obtenido de MetroQuímica.Net.
8. Christian Grøn, J. B. (2007). Uncertainty from sampling-A NORDTEST handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertain.
9. Codex Alimentarius Commission, FAO, OMS, (2010). Manual Codex Alimentarius 19º Ed. Roma.
10. Elsevier (Ed.). (1992). Sampling of Heterogeneous and Dynamic Material Systems: Theories of Heterogeneity, Sampling and Homogenizing.
11. Eurachem/CITAC. Guide Use of uncertainty in compliance assessment. 2007.
12. EURACHEM/CITAC. (2000). Traceability in Analytical Chemistry (CITAC), Guide CG4: Quantifying Uncertainty in Measurement (2nd ed.).
13. Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores. (2016). Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. (primera ed.).
14. Gy, P. (1992). Sampling of Heterogeneous and Dynamic Material Systems: Theories of Heterogeneity, Sampling and Homogenizing; de Data Handling in Science and Technology; editor Elsevier, 1992; página 11 (Vol. 10). (Elsevier, Ed.)

15. IBNORCA: Instituto Boliviano de Normalización y Calidad. (2005). Agua Potable - Toma de Muestras Norma Boliviana NB 496 – 05. Bolivia.
16. ISO/IEC. (2005). ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración. (Second edition ed.).
17. Instituto Nacional de Calidad, JCGM 200, (2012). Vocabulario Internacional de Metrología - Conceptos básicos y generales, y términos asociados (VIM) 3ª edición, Perú.
18. Julián, G. A. (2013). “Definición de agua” .
19. John A. Teoría electromagnética. “Definición de conductividad” 7a. ed. Buck/McGraw-Hill Consultada [07/02/2017].
20. M H Ramsey and S L R Ellison (eds.) Eurachem EUROLAB CITAC Nordtest/AMC. (2007). Guide Measurement uncertainty arising from Sampling: a guide of methods and approaches. ISBN.
21. Ministerio de salud pública y Asistencia social. (2008). Manual de procedimientos técnicos para la vigilancia de la calidad del agua para consumo humano. El Salvador.
22. Miller J., Miller J., (2005) Estadística y Quimiometría Para Química Analítica, cuarta edición, Pearson, España.

23. Mitra A. (2008). Fundamentals of quality control and improvement. Hoboken New Jersey: John Wiley & sons. Inc.
24. NECCA-CCA. (2010). manual de métodos de muestreo y preservación de muestras de las sustancias prioritarias para las matrices prioritarias del proname. Mexico.
25. Norma salvadoreña obligatoria, NSO 13.07.01:08. San Salvador : s.n., 2009
26. Norma (ISO 5667-3:2012) para la calidad del agua y muestreo, Conservación y manipulación de las muestras de agua.
27. Norma Técnica Ecuatoriana Calidad del agua, determinación del pH primera edición (NTE, INEN ISO 10523).
28. Norma Española Calidad del agua, determinación de la conductividad eléctrica. (ISO 7888; 1985).
29. Organismo salvadoreño de Acreditación (OSA), (2016). Sistema de gestión de calidad, PO 9.1 Política de trazabilidad de las mediciones, Versión 1, Revisión 3. [En línea] Disponibilidad en: <http://www.osa.gob.sv/descarga/po-9-1-politica-de-trazabilidad-de-las-mediciones/>.
30. Organismo Salvadoreño de Normalización OSN, NTS ISO/IEC 17025:2017, (2017). Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, El Salvador.

31. Soares, M. (2015). Control de calidad en muestreo.
32. Thompson, S. K. (2012). Sampling (Tercera ed.). (John Wiley & Sons, Ed.)
33. UNODC. (2010). Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicas. Nueva York.
34. VIM. (2007). International Vocabulary for Basic and General Terms in Metrology.
35. Vocabulario Internacional de Metrología (JCGM200) (2008). 1ª Edición en español

GLOSARIO

- **Adecuación al propósito:** Es el grado en que la aplicabilidad de un método se ajusta a los criterios o requerimientos acordados entre el analista y el usuario final (cliente) que hace uso de los informes o datos generados a través de un método de ensayo. Es decir, es la adaptación de un método para un fin previsto. ⁽⁹⁾

- **Analíto:** Sustancia (química, física o biológica) buscada o determinada en una muestra, que debe ser recuperada, detectada o cuantificada por el método. ⁽²⁹⁾

- **Aplicabilidad:** Los analitos, matrices y concentraciones para los cuales puede utilizarse satisfactoriamente un método de análisis con el fin de determinar su conformidad con una norma.
Nota: La declaración de aplicabilidad (ámbito o campo de aplicación), además de una declaración del margen de funcionamiento satisfactorio para cada factor, puede incluir también advertencias acerca de la interferencia conocida de otros analitos, o de la inaplicabilidad a determinadas matrices y situaciones. ⁽³³⁾

- **Blanco matriz:** Matriz que no contiene el analíto de interés u objetivo para el método seleccionado. ⁽²⁹⁾

- **Calibración:** Operación que, en condiciones especificadas, establece primero una relación entre los valores con incertidumbres de medición proporcionados por las normas de medición y las indicaciones correspondientes con las incertidumbres de medición asociadas, y utiliza

luego esta información para establecer una relación a fin de obtener un resultado de medición a partir de una indicación.

Nota1: La calibración se puede expresar por medio de una declaración, una función, un diagrama, una curva o una tabla. En algunos casos puede consistir en una corrección aditiva o multiplicativa de la indicación con la incertidumbre de medición asociada.

Nota 2: La calibración no debe confundirse con el ajuste de un sistema de medición que a menudo se denomina erróneamente "autocalibración", ni tampoco con la verificación de la calibración.

A menudo se percibe como calibración solamente la primera etapa mencionada en la definición anterior. Es decir, es un procedimiento de comparación entre lo que indica un instrumento y su "valor verdadero" de acuerdo a un patrón de referencia con valor conocido. ⁽³⁰⁾

- **Componente de la Incertidumbre:** Cada una de las contribuciones a la incertidumbre. ⁽²⁹⁾

- **Criterios de aceptabilidad:** Exigencias de una característica de funcionamiento o comportamiento en función de las cuales se puede determinar que un método analítico es adecuado para la finalidad perseguida y ofrece resultados confiables. ⁽²⁹⁾

- **Calibración:** Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación.

NOTAS:

Una calibración puede expresarse mediante una declaración, una función de calibración, un diagrama de calibración, una curva de calibración o una tabla de calibración. En algunos casos, puede consistir en una corrección aditiva o multiplicativa de la indicación con su incertidumbre correspondiente.

Conviene no confundir la calibración con el ajuste de un sistema de medida, a menudo llamado incorrectamente “autocalibración”, ni con una verificación de la calibración.

Frecuentemente se interpreta que únicamente la primera etapa de esta definición corresponde a la calibración. ⁽³⁰⁾

- **Certificado de un material de referencia:** Documento que acompaña a un material de referencia certificado, que indica uno o más valores de sus propiedades y sus incertidumbres, y confirma que se han realizado los procedimientos necesarios para asegurar su validación y trazabilidad. ⁽³⁰⁾

- **Documentación:** Cada paso de la cadena debe ser ejecutado de acuerdo con procedimientos documentados, generalmente reconocidos. Los resultados deben ser registrados de tal forma que puedan ser verificados. En el caso de laboratorios de ensayo, organismos de inspección y organismos de certificación deben tener registros identificados para evidenciar la trazabilidad de las mediciones que realice, y para el caso de los laboratorios de calibración, se deben tener dichos registros y además estar incluidos en los informes o certificados de calibración. ⁽²⁹⁾

- **Equipo Crítico:** Aquellos que resultan necesarios para realizar una medición de acuerdo con el alcance de acreditación, y que ejercen una influencia significativa en el resultado de la medición. ⁽³³⁾

- **Ensayo:** Operación técnica realizada de acuerdo a un procedimiento específico, que consiste en la determinación cualitativa y/o cuantificación de una o más características (propiedades o analítos) en un determinado producto, proceso o servicio. ⁽³⁰⁾

- **Error aleatorio:** Es aquel error inevitable que se produce por eventos únicos imposibles de controlar durante el proceso de medición. Se contrapone al concepto de error sistemático. Las fuentes de los errores aleatorios son difíciles de identificar o sus efectos no pueden corregirse del todo. Son numerosos y pequeños. Este error ocurre o está dado por el azar. Ejemplo: Errores de apreciación, tales como el paralaje, que depende del observador y su capacidad en cuanto al límite separador del ojo. ⁽²²⁾

- **Error Sistemático:** Es aquel que se produce de igual modo en todas las mediciones que se realizan de una magnitud. El error sistemático está condicionado por algún factor distinto al azar. Ejemplo: el error de las masas patrón del laboratorio se transfiere sistemáticamente al momento de calibrar la balanza.
Componente del error de medición que al reiterar las mediciones se mantiene constante o bien varía de manera predecible. ⁽²³⁾

- **Idoneidad para el fin previsto:** La medida en que los datos obtenidos en un proceso de medición permiten al usuario adoptar decisiones correctas, tanto desde el punto de vista técnico como administrativo, para alcanzar un fin establecido. ⁽²⁹⁾

- **Incertidumbre:** Parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando. ⁽²⁹⁾

La incertidumbre es el margen de duda que existe respecto al resultado de dicha medición, por lo que es necesario conocer, cuán grande es ese margen, determinando la cuantificación de la duda que se tiene sobre el resultado de la medición, que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando. (4)

- **Incertidumbre de la medición:** Parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de la cantidad de valores que se atribuyen a una mensurando, basándose en la información utilizada. (29)

Comprende, en general, muchos componentes. Algunos de estos pueden ser evaluados por un tipo de evaluación de la distribución estadística de la cantidad de valores de una serie de mediciones y se pueden caracterizar por las desviaciones. (33)

Nota: La incertidumbre de medición comprende, en general, muchos componentes. Algunos de estos pueden ser evaluados por tipo de una evaluación de: la distribución estadística de la cantidad de valores de una serie de mediciones y se pueden caracterizar por las desviaciones. (29)

- **Intervalo de trabajo:** Es el intervalo entre el nivel más bajo y más alto de concentración que ha sido demostrado que puede ser determinado con la precisión y exactitud requeridas para una determinada matriz. (30)
- **Intervalo de Calibración:** Las calibraciones se deberán repetir a intervalos apropiados cuya longitud dependerá de una serie de variables (por ejemplo, la incertidumbre requerida, la frecuencia de uso, la manera o forma de uso, la estabilidad de los equipos). (30)

- **Límite máximo permitido (LMP):** Nivel máximo o tolerancia establecida para un analito en una reglamentación. ⁽⁹⁾

- **Límite máximo Residual (LMR):** Concentración máxima de residuos de una sustancia (plaguicida o medicamento) que se permite legalmente su uso en la superficie o parte interna de un producto alimenticio. ⁽⁹⁾

- **Límite de determinación de un procedimiento analítico:** Es la menor concentración de un analito que se puede determinar cuantitativamente con una determinada probabilidad (p. ej. 99 %). ⁽⁹⁾

- **Matriz:** Es el tipo de sustancia compuesta (liquida, sólida, gaseosa) que puede o no contener al analito de interés, ejemplo: matriz de alimento, matriz ambiental, etc. ⁽³⁰⁾

- **Material de Referencia Certificado (MRC):** Material de referencia acompañado de documentación, emitida por un órgano autorizado, en la que se indican uno a más valores de propiedades especificadas, así como la incertidumbre y rastreabilidad asociadas, con el uso de procedimientos válidos.
 Es decir, es un material de referencia, al que se le ha asignado un contenido de analito especificado en un certificado a través de un método trazable. ⁽³⁰⁾

- **Material de referencia:** Material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas. NOTA 1 El examen de una propiedad cualitativa comprende la asignación de un valor a dicha propiedad y de una incertidumbre asociada. Esta incertidumbre no es una incertidumbre de medida.

NOTA 2 Los materiales de referencia con o sin valores asignados pueden servir para controlar la precisión de la medida, mientras que únicamente los materiales con valores asignados pueden utilizarse para la calibración o control de la veracidad de medida.

NOTA 3 Los materiales de referencia comprenden materiales que representan tanto magnitudes como propiedades cualitativas.

NOTA 4: Material homogéneo que tiene definidas sus propiedades, a través de un método validado que puede usarse para fines analíticas (calibración de equipos, comprobación de un método, etc.). (30)

- **Mensurando:** Cantidad destinada a la medida. (29)
Valor promedio que representa la composición de todo el objeto de muestreo y que es estimado a través de un proceso de muestreo y análisis. (4)
- **Método de ensayo validado:** Método de ensayo aceptado para el que se han llevado a cabo estudios de validación (desempeño) con el fin de determinar su precisión y fiabilidad para un propósito específico. (30)
- **Método oficial:** Es el método especificado por los organismos reglamentarios de un país, con fines de aplicaciones de normas (ejemplo; reglamento sanitario de alimentos) o estipulados por organizaciones comerciales. (30)
- **Método normalizado:** Método apropiado para el ensayo dentro de su alcance, publicado por organismos de normalización internacional, nacional o regional (ISO, EN, NM, ASTM, BS, DIN, IRAM, etc.) o por organizaciones reconocidas en diferentes ámbitos (AOAC, FIL-IDF, EPA, USP etc.) (30)
- **Método cualitativo:** Método que permite determinar la presencia o ausencia de un analíto en una muestra o matriz. (30)

- **Método cuantitativo:** Método que permite determinar la concentración de un analito presente en una muestra o matriz. ⁽³⁰⁾
- **Metrología:** Ciencia de la medición y su aplicación, es decir, es la ciencia de las mediciones o campo de los conocimientos relativos a las mediciones. Incluye cualquier tipo de medición del campo científico o tecnológico. ⁽²³⁾
- **Nivel:** Es la concentración de una sustancia de interés en una solución estándar o matriz, generalmente, se habla en términos de nivel de concentración. ⁽²²⁾
- **Plan de Validación:** Documento tipo protocolo en el cual se definen las pruebas o parámetros de validación necesarios y el diseño experimental a desarrollar en base a los requerimientos del método. ⁽³⁰⁾
- **Requerimiento del método:** Corresponde a aquellas características del método que son esenciales para poder aplicarlo para el fin previsto. Cuando no están establecidas por el cliente o usuario, debe definir las el responsable del ensayo de manera confiable y científica. ⁽³⁰⁾
- **Resultado de un ensayo (X):** El valor final notificado de una cantidad medida o calculada, tras aplicar un procedimiento de medición, incluidos todos los procedimientos secundarios y las evaluaciones. ⁽²³⁾
- **Sistema Internacional de Unidades (SI):** Sistema de unidades, basado en el Internacional Sistema de cantidades, sus nombres y símbolos, incluyendo una serie de prefijos y sus nombres y símbolos, así como las

normas para su uso, aprobada por la Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM). ⁽³³⁾

- **Sub-muestra:** Porción de una muestra para análisis. ⁽³³⁾

- **Testigo reactivo o blanco:** Es la solución que contiene todos los reactivos usados en los mismos volúmenes y concentraciones, que son utilizados en el procesamiento de la muestra. Este blanco debe seguir todos los pasos indicados en la técnica y ayuda a detectar trazas de contaminación provenientes del material o reactivos usados. ⁽³³⁾

- **Trazabilidad metrológica:** Propiedad de un resultado de medición, mediante el cual el resultado puede estar relacionado con una referencia a través de un cadena continua y documentada de calibraciones, cada que contribuyen a la incertidumbre de medición.
Propiedad del resultado de una medición o del valor con su incertidumbre, que puede a través de una cadena ininterrumpida de comparación relacionarse a una referencia establecida, generalmente patrones de referencia nacionales o internacionales.
Propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida. ⁽³⁰⁾

- **Validación:** Verificación de que los requisitos especificados son adecuados para un uso previsto, verificación de determinados parámetros de un método en la que los requisitos especificados para estos, demuestran que el método es idóneo para un uso previsto. ⁽³⁰⁾

- **Valor verdadero:** El grado de concordancia entre la media de un número infinito de valores reiterados de cantidad y un valor de cantidad de referencia. (30)
- **Veracidad:** El grado de concordancia entre la expectativa relativa al resultado de un ensayo o de una medición y el valor verdadero. (30)
- **Valor de Referencia:** Valor cuantitativo que se utiliza como base para la comparación con valores cuantitativos del mismo tipo. (30)
- **Verificación:** Suministro de prueba(s) objetiva(s) de que un elemento dado satisface el (los) requisito(s) especificado(s). Es decir, es la comprobación experimental de que un método establecido funciona de acuerdo con las especificaciones, en las condiciones disponibles en el laboratorio usuario. Se entiende como verificación a las pruebas realizadas por un laboratorio en la rutina de trabajo que permiten comprobar y documentar la aplicabilidad y uso adecuado del método por parte del laboratorio. (30)

ANEXOS

ANEXO N°1

GUÍA DE SELECCIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO.

GUIA DE SELECCIÓN DE LOS PUNTOS DE TOMA DE MUESTRA PROCEDIMIENTO DE MUESTREO DE AGUA POTABLE SEDE CENTRAL UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR			
Criterios de selección de puntos de muestreo:			
<ul style="list-style-type: none">- Frecuencia de uso. (alta)- Ubicación (distribuidas en todo el campus central de la UES)- Accesibilidad a los puntos de muestreo (rápido y seguro)- Estado del grifo (completo, con válvula que funcione)			
N°	LUGAR DE PUNTO DE MUESTREO	FECHA DE MONITOREO	
1	Facultad de Ciencias Económicas	21/02/2017	12/02/2018
2	Facultad de Ciencias y Humanidades	22/02/2017	12/02/2018
3	Facultad de Ciencias y Humanidades	22/02/2017	12/02/2018
4	Polideportivo UES	23/02/2017	12/02/2018
5	Cafetines UES	23/02/2017	12/02/2018
6	Facultad de Ingeniería y Arquitectura	24/02/2017	12/02/2018
7	Facultad de Ciencias Agronómicas	24/02/2017	12/02/2018
8	Facultad de Química y Farmacia	24/02/2017	12/02/2018

ANEXO N°2

DISEÑO DE MUESTREO CON DUPLICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN EN EL TIEMPO O EN EL ESPACIO.

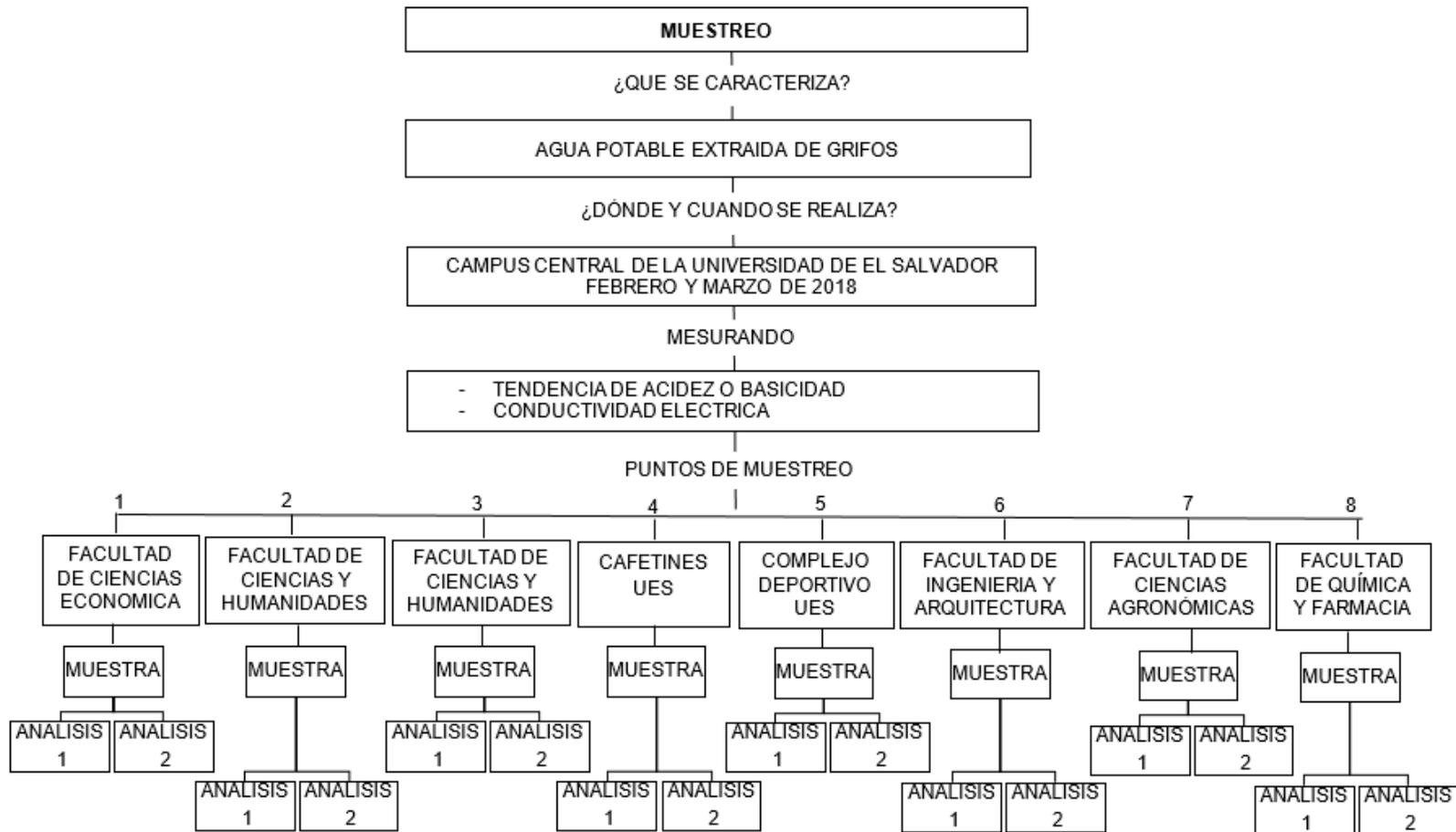


Figura. N° 6. Diseño de muestreo

ANEXO N°3

MAPA DE LA UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

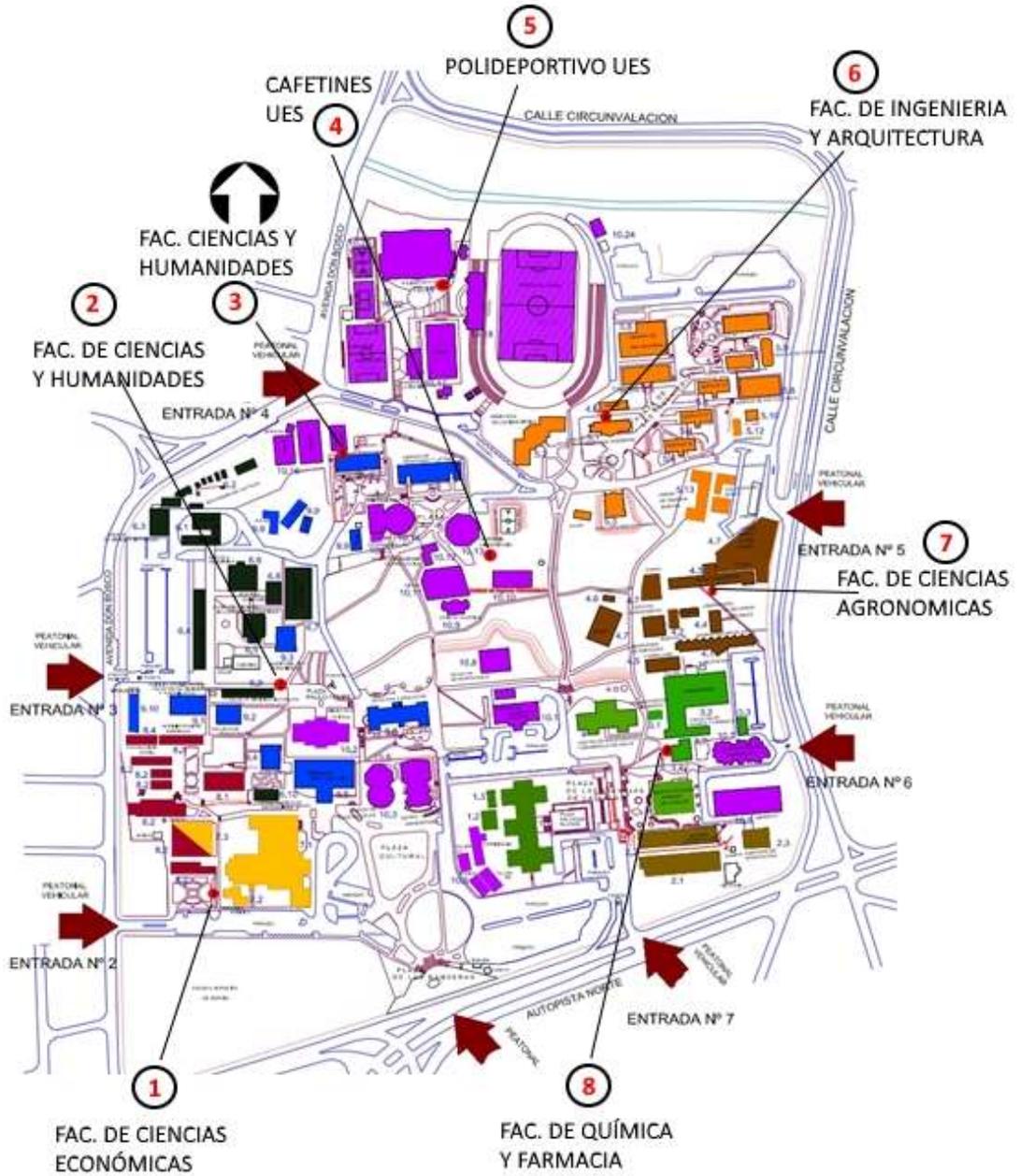


Figura. N° 7. Puntos de muestreo seleccionados (marcas rojas numerados del 1 al 8 en el mapa de la Universidad de El Salvador)

ANEXO N° 4

FOTOGRAFÍAS DE LOS OCHO PUNTOS DE MUESTREO SELECCIONADOS



Figura. N° 8. Puntos de muestreo seleccionados (grifos)

ANEXO 5
FOTOGRAFIAS DEL MONITOREO DE PUNTOS DE MUESTREO
REALIZADO EN FEBRERO DE 2017 Y FEBRERO DE 2018



Figura N°9. Fotografías de Monitoreos para seleccionar los puntos de muestreo.

ANEXO N°6

LISTA DE MATERIALES PARA EL MUESTREO

 <p>LABORATORIO FÍSICOQUÍMICO DE AGUAS</p>	LISTA DE MATERIALES PROCEDIMIENTO DE MUESTREO DE AGUA POTABLE	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		

N°	CANTIDAD	MATERIAL	SI/NO
1	12	Frascos de polietileno de boca ancha con capacidad de 1L.	
2	1	Caja de guantes de látex.	
3	1	Carrete de Cinta adhesiva.	
4	2	Tablas de campo.	
5	20	Hojas de campo.	
6	16	Etiquetas para identificación de muestras.	
7	16	Cadena de custodia.	
8	2	Bitácora del muestreador.	
9	2	Dispositivo móvil con GPS	
10	16	Bolsas de Polietileno.	
11	1	Hielera con frigoríficos.	
12	2	Bolígrafo tinta negra.	
13	2	Calculadora	
14	2	Plumones de tinta permanente.	
15	2	Frasco lavador con agua destilada.	
16	3	Toallas blancas.	
17	--	Documentos de información.	
18	1	Termómetro ambiental	

ANEXO N°7
LISTA DE EQUIPO DE SEGURIDAD.

 <p align="center">LABORATORIO FISICOQUÍMICO DE AGUAS</p>	<p align="center">LISTA DE EQUIPO DE SEGURIDAD PROCEDIMIENTO DE MUESTREO DE AGUA POTABLE UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR</p>	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		

N°	EQUIPO	SI	NO
1	Gabacha blanca manga larga.		
2	Zapatos cerrados, cómodos		
3	Lentes		
4	Guantes de látex		
5	Gorro		
6	Mascarilla		

ANEXO N° 8
CONTROLES PREVIOS AL MUESTREO.

 <p style="font-size: small;">LABORATORIO FÍSICOQUÍMICO DE AGUAS</p>	<p>CONTROLES PREVIOS PROCEDIMIENTO DE MUESTREO DE AGUA POTABLE</p>	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		

N°	CONTROL	SI	NO
1	Verificación de lista de materiales.		
2	Verificación de la limpieza.		
3	Revisión del equipo de seguridad.		
4	Verificación de existencia de patrones y reactivos.		
5	Planos de ubicación (en bitácora, hoja de campo, etiqueta de muestra y cadena de custodia).		
6	Transporte para las muestras al lugar del muestreo y laboratorio.		
7	Calibrar el equipo en el laboratorio.		

ANEXO N° 9
DESCRIPCIÓN DEL FRASCO PARA LA TOMA DE MUESTRAS.

DESCRIPCION	
Frasco	M1
Ancho y altura	14.0 cm x 25.0 cm
Material	Plástico (PVC)
Parámetros	- pH - Conductividad
Volumen	1L
Lavado	Normal
Preservación	Muestra con frigoríficos



ANEXO N°10
ETIQUETA DE MUESTRA

<p>UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA LABORATORIO FISICOQUIMICO DE AGUAS</p> <p>ETIQUETA IDENTIFICACION DE MUESTRA</p>	
MUESTRA	
FECHA	
HORA	
LUGAR	
RESPONSABLE	

Figura N° 10. Formato de Etiqueta de Identificación de muestras

ANEXO N° 11

FORMULARIO DE INFORMACIÓN BÁSICA DE MUESTREO

 <p>LABORATORIO FÍSICOQUÍMICO DE AGUAS</p>	FORMULARIO DE INFORMACIÓN BASICA. PROCEDIMIENTO DE MUESTREO DE AGUA POTABLE	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		
TEMPERATURA DEL AMBIENTE:		
CÓDIGO DE MUESTREO:		
HORA DE MUESTREO:		
LOCALIDAD:		
DIRECCION PUNTO DE MUESTREO:		
MATERIAL DE ENVASE EMPLEADO PARA EL MUESTREO:		
VOLUMEN DE MUESTRA EXTRAIDA:		
TEMPERATURA DE MUESTRA:		
TIEMPO REQUERIDO DESDE LA TOMA DE LA MUESTRA HASTA EL LABORATORIO:		
TIPO DE CONSERVACIÓN DE LA MUESTRA:		
CROQUIS DEL LUGAR		
RESPONSABLE DEL MUESTREO:>		
FIRMA:		
FECHA DEL MUESTREO:		

ANEXO N° 12

FORMATO CADENA DE CUSTODIA DE LAS MUESTRAS.

 <p style="font-size: small;">LABORATORIO FÍSICOQUÍMICO DE AGUAS</p>	<p>TOMA Y TRASLADO DE MUESTRAS PROCEDIMIENTO DE MUESTREO DE AGUA POTABLE CADENA DE CUSTODIA</p>	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
<p>Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador</p>		

N° DE REFERENCIA _____		
TOMA DE MUESTRA		
LUGAR Y DIRECCIÓN:		
FUENTE:		
DISTRIBUCIÓN:		
FECHA:		HORA:
IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA	ANÁLISIS REQUERIDOS	
	FÍSICOQUÍMICOS	
	pH	CONDUCTIVIDAD
OBSERVACIONES		
COLECTADO POR:	USO DEL LABORATORIO	
ENVIADO POR:	RECIBIDO POR:	
FIRMA:	FECHA: _____ HORA: _____	
	COMENTARIOS: FIRMA:	

ANEXO N° 13 REACTIVOS

 <p style="font-size: small; text-align: center;">LABORATORIO FISICOQUIMICO DE AGUAS</p>	<p>LISTA DE REACTIVOS</p> <p>PROCEDIMIENTO DE MUESTREO DE</p> <p>AGUA POTABLE</p>	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		
REACTIVOS PARA DETERMINACION DE pH		
<ul style="list-style-type: none"> - Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2 - Soluciones de limpieza, llenado y almacenamiento de electrodos. Nota: Considerar el uso de aquellas recomendadas por el fabricante del electrodo - Soluciones estándares de pH. Utilizar estándares comerciales de calidad comprobada (MRC, buffers en solución, polvo o tabletas) (ver anexo N°17). Tomar en estricta consideración las indicaciones sobre la variación del pH de las soluciones estándares con la temperatura, según fabricante. 		
REACTIVOS PARA DETERMINACION DE CONDUCTIVIDAD		
<ul style="list-style-type: none"> - Soluciones de limpieza, llenado y almacenamiento de electrodos. Nota: Considerar el uso de aquellas recomendadas por el fabricante del electrodo. - Solución estándar a 25°C posee una conductividad de 447 $\mu\text{S}/\text{cm}$. (ver anexo N°18) Puede adquirirse comercialmente o prepararse mediante disolución de 745.6 mg de KCl en agua desionizada y envase a 1 L en matraz aforado y guardar en frasco plástico o de vidrio. - Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2. 		

ANEXO N°14

CERTIFICADO DE CALIDAD DEL LA SOLUCION BUFFER PH 5

 <p style="font-size: small;">LABORATORIO FISICOQUÍMICO DE AGUAS</p>	<p style="font-weight: bold; font-size: large;">CERTIFICADO DE CALIDAD DEL LA SOLUCION BUFFER PH 5</p>	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° ___ de ___
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		



1 Reagent Lane
Fair Lawn, NJ 07410
201.798.7100 tel
201.798.1329 fax

Certificate of Analysis

Fisher Scientific's Quality System has been found to conform to Quality Management System Standard ISO9001:2008 standard by SAI Global Certificate Number CERT - 0090918

This is to certify that units of the lot number below were tested and found to comply with the specifications of the grade listed. Certain data have been supplied by third parties. Fisher Scientific expressly disclaims all warranties, expressed or implied, including the implied warranties of merchantability and fitness for a particular purpose. Certain products (USP/FCC/NF/EP/JP grades) are sold for use in food, drug, or medical device manufacturing. Fisher does not claim regulatory coverage under 21 CFR nor maintain DMF's with the FDA. The following are the actual analytical results obtained:

Catalog Number	SB102	Quality Test / Release Date	2/10/2017
Lot Number	170278	Expiration Date	Feb/19
Description	BUFFER SOLUTION, PH 5.00, CERTIFIED		
Country of Origin	United States		
Chemical Origin	Organic - non animal		
BSE/TSE Comment	No animal products are used as starting raw material ingredients, or used in processing, including lubricants, processing aids, or any other material that might migrate to the finished product.		

Result name	Units	Specifications	Test Value
APPEARANCE		REPORT	CLEAR, COLORLESS LIQUID
COLOR	APHA	<= 5	<5
IDENTIFICATION	PASS/FAIL	= PASS TEST	PASS TEST
NIST STD USED: pH 4	POT HYDROGEN PHTHAL	= LOT 185I	LOT 185I
NIST STD USED: pH 7a	POT DIHYDRO PHOS	= LOT 186IG	LOT 186IG
NIST STD USED: pH 7b	DISOD HYDRO PHOS	= LOT 186IIG	LOT 186IIG
PH AT 25 DEGREES C		Inclusive Between 4.99 - 5.01	5.01
TRACEABLE TO NIST	PASS/FAIL	= PASS TEST	PASS TEST

ANEXO N°15

EQUIPO PARA DETERMINACION DE pH Y CONDUCTIVIDAD



Figura N°11: Equipo de mesa, medidor de electroquímica thermo scientific™ orion™ versa star pro.

Descripción y especificaciones	
pH Rango	-2.000 a 20.000
Resolución	0.1, 0.01, 0.001
Precisión	± 0.002
mv/Rmv	± 2000.0 mV
Resolución	0.1
Precisión	± 0,2 mV o ± 0,05%
Rango de temperatura	-5 o 105 °C, 23 o 221 °F
Resolución	0,1
Precisión	± 0,1 ° C
Conductividad Rango	0.001 µS to 3000 mS
Resolución	0.001 µS mínimo; 4 cifras significativas como mínimo
Precisión	0,5% de lectura ± 1 dígito

ANEXO N°16

CERTIFICADO DE CALIDAD DEL LA SOLUCION CONDUCTIVIDAD 447 US/CM.

 <p>LABORATORIO FÍSICOQUÍMICO DE AGUAS</p>	CERTIFICADO DE CALIDAD DEL LA SOLUCION CONDUCTIVIDAD 447 US/CM.	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° ___ de ___
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		

 <p>The world leader in serving science</p>		
<hr/> Certificate Of Analysis <hr/>		
Product Information		
Part Number:	35653-10	
Description:	OAKTON 447uS/CM COND POUCHES, 20 PACK	
Lot Number:	TQ2A	
Expiration Date:	10/31/2017	
Method Of Analysis:	CONDUCTIVITY	
<hr/>		
Actual Analysis		
Acceptance Range	Results	Unit Of Measure
447 US/CM +/- 5 US/CM AT 25 C	448	US/CM AT 25 C
<hr/>		
Traceability		
N.I.S.T Chemical	SRM#	
POTASSIUM CHLORIDE	918b	

ANEXO N°17

EQUIPOS E INSTRUMENTOS MEDICION DE pH Y CONDUCTIVIDAD

 <p>LABORATORIO FISICOQUIMICO DE AGUAS</p>	LISTA DE EQUIPOS E INSTRUMENTOS PROCEDIMIENTO DE MUESTREO DE AGUA POTABLE UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		
<ul style="list-style-type: none">- Vasos de precipitado- Frasco lavador- Agitador, de preferencia magnéticos con barras de TFE (teflón o equivalentes). Como alternativa agitadores mecánicos con paletas plásticas inertes.- Hot plate- Medidor de electroquímica		

ANEXO N° 18

FOTOGRAFIAS DE MUESTREO N°1



Figura N°12. Toma de muestras en punto N°1, Facultad de Ciencias Económicas.



Figura N°13. Toma de muestras en punto N°2, Facultad de Ciencias y Humanidades.



Figura N°14. Toma de muestras en punto N°3, Facultad de Ciencias y Humanidades.



Figura N°15. Toma de muestras en punto N°4, Cafetines UES.



Figura N°16. Toma de muestras en punto N°5, Polideportivo UES.



Figura N°17. Toma de muestras en punto N°6, Facultad de Ingeniería y Arquitectura.



Figura N°18. Toma de muestras en punto N°7, Facultad de Ciencias Agronómicas.



Figura N°19. Toma de muestras en punto N°8, Facultad de Ciencias Química y Farmacia



Figura N°20. Ingreso de las muestras al Laboratorio Físicoquímico de aguas, Facultad de Química y Farmacia.

ANEXO N° 19
FORMATO DE PROTOCOLOS EN EL LABORATORIO
FISICOQUÍMICO DE AGUAS

	NOMBRE DEL PROTOCOLO	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador		

	_____ EDICION	
	FECHA	FIRMA
ELABORADO POR: _____		_____
	Lic. xxx Responsable	
REVISADO POR: _____		_____
	Lic. xxxxxx Responsable de Control de Calidad	
AUTORIZADO POR: _____		_____
	Lic. xxxxxx Gestor de Calidad	
<p>1. PROPOSITO Establecimiento de la finalidad del estudio</p> <p>2. ALCANCE La declaración de la cobertura se efectuará en muestras y rangos declarados</p> <p>3. RESPONSABLES Analista titular: Analista suplente: Gerente de calidad:</p> <p>4. PARAMETROS A ESTUDIAR Descripción de las pruebas a desarrollar en el estudio</p> <p>5. MUESTRAS Las matrices de muestras de agua aplicables</p> <p>6. EQUIPOS INVOLUCRADOS Descripción de equipos a utilizar</p> <p>7. DESCRIPCION DEL METODO ANALITICO</p> <p>7.1. REACTIVOS</p>		

Listado y calidad de los reactivos a utilizar

7.2. ESTANDARES

Listado de los materiales de referencia a utilizar

7.3. MATERIALES

Listado de materiales a utilizar

7.4. INSTRUMENTACION

Listado de los equipos involucrados en el estudio

7.5. CONDICIONES AMBIENTALES

Referencia de las condiciones ambientales en que se realizara el estudio

7.6. MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA EL USO DE REACTIVOS

Según referencia del método

7.7. PREPARACION DEL ESTANDAR

Si aplica

7.8. PREPARACION DE LA MUESTRA

Si aplica

7.9. PROCEDIMIENTO

Seguir procedimiento descrito en referencia del método

7.10. CALCULOS

N/A

8. PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS A EVALUAR

Descripción detallada de las pruebas a realizar

9. CRITERIOS DE ACEPTACION

Resumen de los criterios del estudio y una declaración de aplicabilidad

10. REFERENCIAS

Literatura de referencia utilizada