

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA



Universidad de El Salvador
Hacia la libertad por la cultura

VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CROMATOGRAFÍA IÓNICA DE LOS
ANIONES FLUORURO, CLORURO, NITRATO, NITRITO, BROMURO,
FOSFATO, SULFATO Y BROMATOS EN MUESTRAS DE AGUA.

TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:
MARIA LUISA RIVERA PACAS.

16 DE FEBRERO
DE 1841
PARA OPTAR AL GRADO DE
LICENCIATURA EN QUÍMICA Y FARMACIA

JUNIO 2007

SAN SALVADOR, EL SALVADOR CENTRO AMERICA.



©2004, DERECHOS RESERVADOS

Prohibida la reproducción total o parcial de este documento,
sin la autorización escrita de la Universidad de El Salvador

<http://virtual.ues.edu.sv/>

SISTEMA BIBLIOTECARIO, UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

Rectora.

Dra. María Isabel Rodríguez

Secretaria General

Licda. Alicia Margarita Rivas de Recinos.

FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA

Decano

Lic. Salvador Castillo Arévalo

Secretaria

MSc. Miriam del Carmen Ramos de Aguilar.

COMITÉ DE TRABAJOS DE GRADUACION

Coordinadora General:

Licda. Maria Concepción Odette Rauda Acevedo.

Asesoras de Área de Control de Calidad de Productos Farmacéuticos,

Cosméticos y Veterinarios:

MSc. Rocío Ruano de Sandoval.

Licda. Zenia Ivonne Arévalo de Márquez

Docentes Directores:

Lic. Roberto Enrique Renderos Pacheco.

Lic. Henry Hernández Contreras.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento especial a la empresa La GEO S.A. DE C.V. Por los materiales y recursos necesarios para los ensayos; en especial al personal que labora en el laboratorio geoquímico por su sincero apoyo.

A los Licenciados Jaime Alberto Hernández y Roberto Enrique Renderos, por su capacitación, apoyo y experiencia brindados, para la realización del presente trabajo.

A mis Docentes Directores que en todo momento estuvieron dispuestos a brindar su colaboración y orientación a lo largo del desarrollo del trabajo de graduación.

DEDICATORIA.

En Primer Lugar y ante todo a Dios todopoderoso, que nunca me ha dejado sola a lo largo de mi vida y mi carrera; dándome su sabiduría, fuerza y amor junto a la intercesión de Maria Santísima.

A mis Padres y Hermanos, quienes me han mostrado su amor y apoyo incondicional.

A mis familiares y amigos, con los que siempre he contado en especial a mi estrella quien ahora esta desde el cielo bendiciéndome.

INDICE.

	Pág.
Resumen.	
Capitulo	
I. Introducción	x
Generalidades	xi
II. Objetivos	13
Objetivo General	
Objetivos Específicos	
III. Marco Teórico	
Principio del Método de Cromatografía Iónica	14
Validación de Métodos	16
Materiales de Referencia	19
Documentación	21
Diferentes Formas de Contaminación del Agua	25
Iones y su importancia en Estudios de	31
Exploración Geotérmica	
IV. Diseño metodológico	39
V. Resultados y Discusión de Resultados	48
VI. Conclusiones	114
VII. Recomendaciones	116
Bibliografía	
Anexos	

Índice Anexos.

ANEXO N°

1. Resultados Obtenidos de Linealidad
2. Resultados obtenidos en la determinación de Límite de Detección y Cuantificación.
3. Resultados de Exactitud.
4. Resultados de Precisión como Repetibilidad y Reproducibilidad,
5. Resultados Obtenidos de Identidad, Selectividad, Especificidad.
6. Resultados Obtenidos en Robustez.

RESUMEN.

El presente trabajo de graduación, muestra los resultados de la validación por el método de Cromatografía Iónica para los aniones fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato, sulfato y bromatos; en muestras de agua fortificadas, preparadas a partir de aguas naturales, aguas envasadas y aguas potables utilizando patrones de referencia certificados en solución.

En el proceso de validación de dicha metodología, se demostró que el método cumple los niveles de rendimiento establecidos para los parámetros de determinación de linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud; precisión, como repetibilidad y reproducibilidad, Identificación, selectividad, especificidad y robustez, realizados en las instalaciones del laboratorio geoquímico de La GEO S.A. de C.V., el cual proporcionó materiales y recursos necesarios para el proceso de validación en el periodo comprendido de agosto a diciembre del año 2006.

Con los resultados de la validación y la documentación presentada, se han obtuvieron resultados confiables que dan una mayor credibilidad al análisis de cada uno de los aniones estudiados; así mismo, constituye un paso que permitirá ampliar el alcance actual de la acreditación del laboratorio bajo la NORMA SALVADOREÑA ISO/ IEC: 17025:2005. Ante el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad el Laboratorio Geoquímico realiza su trabajo de acuerdo al sistema de gestión de la calidad basado en la norma NRS ISO / IEC 17025:2005, que ha permitido mejorar la administración de los recursos y adquirir una mejor eficiencia de las operaciones que se desarrollan.

De este sistema de gestión, surgió la importancia de demostrar que los métodos analíticos con que cuenta dicho laboratorio, proporcionan resultados fiables y adecuados para su finalidad y/o propósito perseguido; debido a que muchas de las decisiones que se toman están basadas en la información que éstos resultados proporcionan.

Por lo que la validación de las metodologías, junto a otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar al laboratorio la confiabilidad de los resultados que se genera a través de sus metodologías de análisis.

Además, se realizó el protocolo de validación que permitió obtener los pasos necesarios para la ejecución de la validación del método de análisis de Aniones por Cromatografía Iónica, tomando como referencia el método oficial que aparece

en: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Edition, 1998, APHA-AWWA-WEF.

Los aniones incluidos en el método son: fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato, sulfato, y bromatos. Los parámetros de desempeño evaluados fueron: Exactitud, Repetibilidad, Reproducibilidad, Límite de Detección, Límite de Cuantificación, Linealidad, Identificación, Selectividad, Especificidad, Robustez, los cuáles se detallaron en el protocolo de validación, tomando como referencia las guías Internacionales: Europea EURACHEM "The Fitness for Purpose of Analytical Methods a Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics", y la Guía Mexicana "Validación de métodos Analíticos editada por el Colegio de Químicos Farmacéuticos Biólogos".

La validación del método de ensayo se realizó en muestras de aguas preparadas utilizando materiales de referencias certificados de concentración conocida a muestras de agua provenientes de agua de fuente, agua envasada, y agua potable.

Cabe destacar que para la realización del análisis se utilizó el Cromatógrafo de Iones Dionex DX-320, que es propiedad de la empresa La Geo S.A. de C.V., dando confiabilidad a los resultados presentados a lo largo del presente trabajo, y obtenido por dicho método de análisis.

II. OBJETIVOS.

2.1 OBJETIVO GENERAL.

Validar el método por Cromatografía Iónica de los aniones fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato, sulfato y bromatos en muestras de Agua.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- 2.2.1 Elaborar el Protocolo de Validación a seguir para la validación del método de análisis de fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato, sulfato y bromatos, por medio de Cromatografía Iónica.
- 2.2.2 Evaluar cada uno de los parámetros Exactitud, Repetibilidad, Reproducibilidad, Límite de Detección, Límite de Cuantificación, Linealidad, Identificación, Selectividad, Especificidad, Robustez para la validación del método.
- 2.2.3 Interpretar los resultados obtenidos de la validación de los parámetros seleccionados a través del análisis estadístico de los datos.

2.2.4 Presentar el Procedimiento de Análisis de Aniones por Cromatografía Iónica, la Instrucción Técnica de Operación, y la Instrucción Técnica de Mantenimiento del Equipo Dionex DX- 320.

III. MARCO TEORICO

3.1 Principio del Método de Cromatografía Iónica (1)

La Cromatografía Iónica está basada en la diferencia de afinidades de los iones por la fase móvil y la fase estacionaria del sistema cromatográfico.

La muestra de agua se inyecta en una corriente de eluente carbonato-bicarbonato y se hace pasar a través de una combinación de pre-columna y columna de intercambio iónico (resina catiónica con aminas cuaternarias). Los aniones de interés se separan de acuerdo a sus afinidades relativas y pasan a través de una membrana supresora en la que circula constantemente una solución regenerante de H_2SO_4 diluido. Allí, los aniones separados se convierten a sus formas ácidas muy conductivas y el eluente de carbonato-bicarbonato se convierte al ácido carbónico conductivo débil. Después de la membrana supresora la mezcla ya separada pasa al detector de conductividad, el cual mide la habilidad de los iones en solución para conducir electricidad.

La figura N° 1 muestra el diagrama en bloque de un cromatógrafo de Iones típico.

La conductancia de la solución es proporcional a la concentración iónica, lo que permite identificar cada anión en base a su tiempo de retención y cuantificarlo relacionando el área del pico de la muestra con el área del pico de un estándar.

Debido a que la conductividad de una solución es directamente afectada por la temperatura, los cambios en la temperatura producen una oscilación regular en la línea base, afectando la reproducibilidad y la linealidad de la determinación.

En el cromatógrafo de iones, la supresión de la conductividad eléctrica del eluente reduce los efectos de las pequeñas variaciones en la temperatura.

Con el Cromatógrafo de Iones Dionex DX-320 se puede separar, detectar, identificar y cuantificar múltiples aniones presentes en muestras de agua de baja y media salinidad previo tratamiento de cada uno de las muestras siguiendo el procedimiento de análisis de aniones por el método de cromatografía iónica.

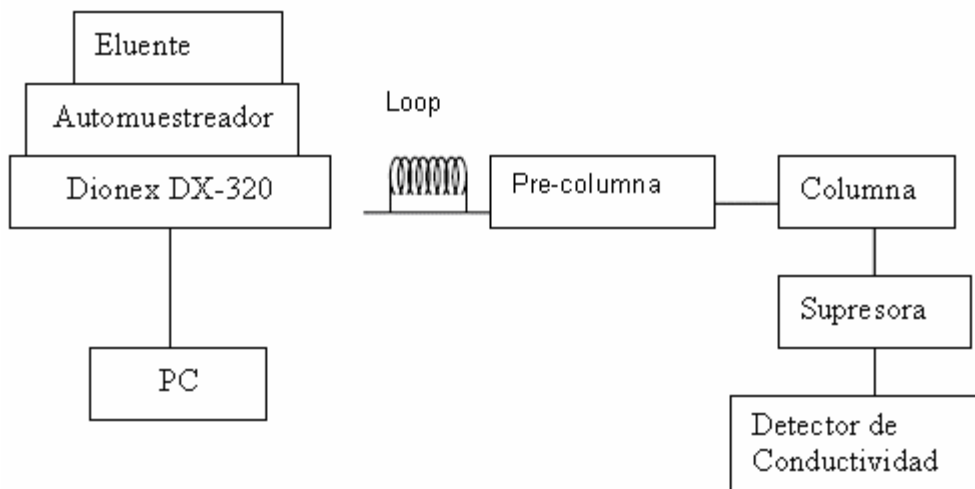


Fig. N° 1 Diagrama en Bloque de Cromatógrafo de Iones Según Nota de Aplicación 149 de Dionex.

3.2 Validación de Métodos:

(3)

La validación es la confirmación por verificación, y la presentación de la evidencia objetiva de que los requerimientos particulares para un uso específico previsto son cumplidos.

Los laboratorios validarán los métodos no estandarizados, los diseñados/ desarrollados por el laboratorio, métodos estándar usados fuera de su alcance planeado, ampliaciones y modificaciones de método estándar, para confirmar que los métodos son convenientes para su uso previsto. La validación será tan extensa como sea necesario para cumplir las necesidades de aplicación dadas

o el campo de aplicación. El laboratorio registrará los resultados obtenidos, el procedimiento usado para la validación y una declaración de si el método es el conveniente para su previsto uso.

La validación puede incluir procedimientos para el muestreo, manejo y transporte (si aplica).

Es conveniente utilizar una o varias de las técnicas siguientes para la determinación del desempeño de un método:

- Calibración usando patrones de referencia o materiales de referencia;
- Comparación de resultados obtenidos con otros métodos;
- Comparaciones inter- laboratorios (si aplica)
- Evaluación sistemática de los factores que influyen en los resultados;
- Evaluación de incertidumbre de los resultados basándose en el conocimiento científico de los principios teóricos del método y la experiencia práctica.

Cuando algunos cambios son hechos en los métodos no estandarizados después de su validación, la influencia de dichos cambios deberá ser documentada y si es apropiado, una nueva validación deberá ser realizada.

El rango y certeza de los valores obtenidos de métodos validados (ej. La incertidumbre de los resultados, límite de detección, selectividad del método

linealidad, límite de repetibilidad y/o reproducibilidad, robustez frente a influencias externas y/o sensibilidad cruzada frente a interferencia de la matriz de muestra /objeto de ensayo) que se hayan evaluado para el uso previsto deben ser acordes a las necesidades del cliente.

La validación incluye la especificación de los requisitos, la determinación de las características de los métodos, la verificación de que los requisitos pueden ser cumplidos por el método usado y una declaración de la validación.

A medida que el método es desarrollado, se deberían realizar revisiones regulares para verificar que las necesidades del cliente estén siendo cumplidas. Cualquier cambio en los requisitos que requiera modificaciones al plan de desarrollo debe ser aprobado y autorizado.

La validación es siempre un balance entre costos, riesgos y posibilidades técnicas. Existen muchos casos en los que el rango e incertidumbre de los valores (ej. Exactitud, Límite de Detección, Selectividad, Linealidad, Repetibilidad, Robustez y Sensibilidad) pueden ser dados de manera simplificada debido a la carencia de información.

3.3 Material de Referencia:

(2)

Las sustancias de referencias ó material de referencia son importantes en las validación de métodos analíticos, ya que constituyen un componente propio del método y una herramienta en la evaluación de los parámetros de desempeño, lo que permite establecer la confiabilidad de la metodología.

Para la selección y adquisición de las sustancias de referencia se debe contar con procedimientos acordes para su manejo adecuado y aplicación dentro del laboratorio que va a llevar acabo las actividades de validación de los métodos. Así mismo, se debe contar con registros del uso y con la documentación que avale una buena práctica en el manejo de dichas sustancias.

Los Materiales de Referencia Certificados CRM se preparan en general en lotes en los que los valores de sus propiedades se determinan, dentro de los límites de incertidumbre indicados, por medio de mediciones sobre muestras representativas del lote entero.

Todos los Materiales de Referencia Certificados (CRM) responden a la definición de “patrones” dada en el “Vocabulario internacional de términos básicos y generales de metrología (VIM)”.

Ciertos Materiales de Referencia o (MR) y Materiales de Referencia Certificados (CRM) tienen propiedades que, bien porque no pueden ser referidos a una estructura química establecida o por otras razones, no pueden ser determinados por métodos de medida físicos y químicos exactamente definidos. Tales materiales comprenden ciertos materiales biológicos como las vacunas, para las que ha sido atribuida una unidad internacional por la Organización Mundial de la Salud.

Para cumplir su propósito, cada sustancia de referencia debe almacenarse, y utilizarse de acuerdo a las especificaciones correspondientes. Generalmente deben almacenarse en su contenedor original, alejadas del calor y protegidas de la luz. Debe evitarse lugares húmedos. Cualquier indicación sobre condiciones especiales debe incluirse en el certificado analítico.

Todo Material de Referencia debe contar con su identificación y registro. La información mínima para identificar las sustancias de referencias es:

- Nombre de las sustancias.
- Cantidad.
- Lote del Producto.
- Clave (para uso interno del laboratorio).
- Fecha de adquisición.
- Pureza (potencia).

- Riesgo potencial de Manejo.
- Indicaciones especiales.

Cualquier tratamiento previo al que debe someterse la sustancia de referencia debe ser contemplado en la propia metodología.

Por lo cual para la validación del método se cuenta con soluciones de referencias para fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato y sulfato, certificadas marca MERCK, y sal de bromato de potasio certificada sobre la cual se preparara la solución de referencia.

3.4 Documentación:

(2)

Las actividades de la validación de un método analítico, deben ser sustentadas por los siguientes documentos:

Protocolo: El contenido sugerido que debe contener un protocolo es:

- Título del método a validar.
- Propósito u Objetivos de la validación.
- Plan de prueba. En este se deben describir los parámetros de desempeño que permita verificar la aplicación analítica deseada.

-Criterios de aceptación para cada parámetro (si aplica).

-Formato de registro de resultados.

Reporte: Cuyo contenido mínimo debe de ser:

-Titulo del método a validar

-Resultados obtenidos en las pruebas de validación.

-Procesamiento de datos ya sea de forma manual, en una hoja de Excel o por medio de algún software.

-Análisis de resultados obtenidos en la Prueba de Validación de acuerdo a criterios de aceptación (si aplica).

-Conclusión de los parámetros evaluados.

Es crítico documentar los registros analíticos. La documentación debe de estar ordenada y disponible, bajo la responsabilidad del área de calidad.

Pasos previos para iniciar determinaciones metodológicas de validación son:

-Calificación del Instrumental: La calificación del instrumental es una herramienta necesaria para poder validar. Es la comprobación formal sistemática y documentada de que el equipo es el más adecuado para los fines previstos.

Para llevar a cabo la misma se procede a la calibración del equipo y a la comprobación de métodos y sistemas. La validación de equipo de cromatografía iónica es en esencia la verificación del rendimiento del instrumento elegido para una técnica analítica en particular, así como el software y el hardware que lo controla.

Los posibles parámetros a evaluar para sistemas cromatográficos se describen a continuación:

Bomba: Reproducibilidad, presión de gradiente, que es importante para la reproducibilidad del método.

Inyector: Residuo de muestras para precisión de resultados, exactitud y precisión de resultados.

Detector: Ruido, relación señal/ruido, que es importante para la sensibilidad y la linealidad para la precisión de resultados.

Columna: Forma de pico, asimetría del pico, tiempo de retención que es importante para el proceso de datos, identificación y reproducibilidad.

Calificación de la Instalación: Se cuenta con la verificación documentada de todos los aspectos claves de las instalaciones que están de acuerdo con todos los aspectos del fabricante y corresponden a las especificaciones aprobadas por el diseño.



3.5 DIFERENTES FORMAS DE CONTAMINACION DEL AGUA

(11, 13,14)

En el concepto de contaminación se incluye a todo proceso que genere un deterioro apreciable en la calidad física, química y/o biológica del agua.

Natural: Es común la salinización del agua por contacto con sedimentos marinos y salinos, o la incorporación de sustancias que forman los yacimientos metalíferos: (Pb, Hg, Zn y Cu), no metalíferos, radiactivos y petrolíferos y la disolución de oligoelementos como F y As, a partir de sedimentos de origen volcánico

Artificial directa: Es la más frecuente y se la puede clasificar de acuerdo al sitio donde se produce (urbana y rural) o a la actividad que la genera (doméstica, industrial, agropecuaria).

Urbana: vertidos domésticos; residuos de los escapes de los motores; pérdidas en las redes cloacales; lixiviados de basurales; humos y desechos líquidos, sólidos y semisólidos de la industria.

Rural: empleo de fertilizantes y plaguicidas, desechos humanos y animales.

Doméstica: vertido de jabones, detergentes, materia orgánica (alimentos, fecal, basura en general). Cuando no se dispone de desagües cloacales, el resultado es la generación de ambientes propicios para la reproducción bacteriana y la formación de amoníaco, nitrato y nitrito.

Industrial: Contaminación de la atmósfera por la eliminación de humos y otros compuestos gaseosos y del suelo y el agua, por vertidos líquidos, sólidos y semisólidos. Además por la infiltración de los contaminantes atmosféricos que caen solos o arrastrados por la lluvia.

Agropecuaria: Se origina por el empleo de plaguicidas y fertilizantes para mejorar la productividad. Los primeros (organoclorados y organofosforados), son altamente tóxicos. Los fertilizantes más comunes son: materia orgánica y nitrogenada, fósforo y potasio. La materia nitrogenada se oxida a Nitratos que son muy solubles, estables y móviles, mientras que el Fosforo y el potasio, y sus derivados, son fijados con facilidad por las partículas arcillosas del suelo. El comportamiento del contaminante, en relación a su solubilidad, movilidad y degradabilidad, condicionan su permanencia y perdurabilidad en el medio.

TABLA N°1 EPA ESTÁNDARES DEL REGLAMENTO NACIONAL PRIMARIO DE AGUA POTABLE.

Contaminante	MNMC ¹ (mg/l) ⁴	NMC ² o TT ³ (mg/l) ⁴	Posibles efectos sobre la salud por exposición que supere el NMC	Fuentes de contaminación comunes en agua potable
Químicos Inorgánicos				
Flúor	4.0	4.0	Enfermedades óseas (dolor y fragilidad ósea) Los niños podrían sufrir de dientes manchados	Aditivo para agua para tener dientes fuertes; erosión de depósitos naturales; efluentes de fábricas de fertilizantes y de aluminio.
Nitrato (medido como nitrógeno)	10	10	Los bebés de menos de seis meses que tomen agua que contenga mayor concentración de nitratos que el NMC, podrían enfermarse gravemente; si no se los tratara, podrían morir. Entre los síntomas se incluye dificultad respiratoria y síndrome de bebé cianótico (azul).	Aguas contaminadas por el uso de fertilizantes; percolado de tanques sépticos y de redes de alcantarillado; erosión de depósitos naturales.
Nitrito (medido como nitrógeno)		1	Los bebés de menos de seis meses que tomen agua que contenga mayor concentración de nitritos que el NMC, podrían enfermarse gravemente; si no se los tratara, podrían morir. Entre los síntomas se incluye dificultad respiratoria y síndrome de bebé cianótico (azul).	Aguas contaminadas por el uso de fertilizantes; percolado de tanques sépticos y de redes de alcantarillado; erosión de depósitos naturales.
Productos de Desinfección				
Bromato	Cero	0.010	Incrementa riesgo de cáncer	Subproducto de la desinfección del agua

NOTAS

1. Meta del Nivel Máximo del Contaminante (MNMC) Es el nivel de un contaminante en el agua potable por debajo del cual no se conocen o no se esperan riesgos para la salud. Los MNMC permiten contar con un margen de seguridad y no son objetivos de salud pública obligatorios.
2. Nivel Máximo del Contaminante (NMC) - Es el máximo nivel permitido de un contaminante en agua potable. Los NMC se establecen tan próximos a los MNMC como sea posible, usando para ello la mejor tecnología de tratamiento disponible y teniendo en cuenta también los costos. Los NMC son normas obligatorias.
3. Técnica de Tratamiento (TT) Proceso obligatorio, cuya finalidad es reducir el nivel de un contaminante dado en el agua potable.
4. Las unidades se expresan en miligramos por litro (mg/l) a menos que se indique otra cosa.
5. Los MNMC se establecieron luego de la Enmienda de 1986 a la Ley de Agua Potable Segura. El estándar para este contaminante se fijó antes de 1986. Por lo tanto, no hay MNMC para este contaminante.

**TABLA N°2 EPA ESTÁNDARES DEL REGLAMENTO NACIONAL
SECUNDARIO DE AGUA POTABLE.**

Contaminante	Estándar Secundario
Cloruro	250 ppm
Fluoruro	2.0 ppm
Sulfato	250 ppm

Los estándares Secundarios pueden causar efectos cosméticos (Como decoloramiento de la piel o dientes) o el aspecto estético del agua (sabor, olor, o color) Por lo que la EPA recomienda adoptarlas pero no exige cumplirlas pero sin embargo los Estados pueden optar por escogerlas.

3.6 VALORES ADMITIDOS.

(5)

3.6.1 Valores para sustancias Químicas.

El Ion Fluoruro posee un valor máximo admisible de 1.5 ppm en cuanto al Ion Sulfatos el valor recomendado es de 25.0 ppm, en cambio el valor máximo admisible es de 250.0 ppm

3.6.2 Valores para sustancias químicas de tipo inorgánico de alto riesgo para la salud.

El valor máximo admisible para el Ion Nitrato es de 45.00 ppm y el Nitrito (medido como Nitrógeno) 1.00 ppm.

3.7 SUSTANCIAS QUE SE ENCUENTRAN DISUELTAS EN UN AGUA NATURAL SUBTERRANEA. IONES FUNDAMENTALES Y MENORES.

(7)

En un agua subterránea natural, la mayoría de las sustancias disueltas se encuentran en estado iónico. Unos cuantos de estos iones se encuentran presentes casi siempre y su suma representa casi la totalidad de los iones presentes; estos son los iones fundamentales.

Estos iones fundamentales son aniones y cationes: Cloruro (Cl^-), Sodio (Na^+), Sulfato (SO_4^{2-}), Calcio (Ca^{++}), Bicarbonato (CO_3H^-), Magnesio (Mg^{++}). Es frecuente que los aniones nitrato (NO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}) y el catión potasio (K^+) se consideren dentro del grupo de iones fundamentales aun cuando en general su proporción es pequeña. Otras veces se incluye además el ion ferroso (Fe^{++}). El resto de iones y sustancias disueltas se encuentran por lo general en cantidades notablemente más pequeñas que los anteriores y se llaman iones menores a aquellos que se encuentran habitualmente formando menos del 1% del contenido iónico total y elementos traza a aquellos que aunque presentes están por lo general en cantidades difícilmente medibles por

medios químicos usuales. Los iones menores más importantes son, además de los ya citados NO_3^- , CO_3^- , K^+ y Fe^{++} , el NO_2^- , F^- , NH_4^+ y Sr^{++} . Suelen estar en concentraciones entre 0.01 y 10 ppm. En concentraciones entre 0.0001 y 0.1 ppm, suelen estar los iones menores: aniones: Br^- , S^- , PO_4^{-3} , BO_3H_2^- , NO_2^- , OH^- , I^- , etc.

Las aguas subterráneas llamadas dulces contienen como máximo 1000 o quizá 2000 ppm de sustancias disueltas.

3.8 IONES Y SU IMPORTANCIA EN ESTUDIOS DE EXPLORACIÓN GEOTÉRMICA .

(8)

Se efectúa en primer lugar una etapa de Reconocimiento y consiste en la realización de estudios con métodos superficiales a efectos de detectar las áreas de mejores posibilidades para continuar la exploración. Normalmente se explora en aguas y gases de origen geotérmico situadas sobre áreas de más de 10.000 km^2 . En donde la determinación de Ion sulfato, cloruro y fluoruro cobra gran importancia ya que su determinación analítica permite obtener la relación los iones y el potencial geotérmico que podría tener dicho campo de estudio.

3.9 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE LOS IONES Y SUSTANCIAS DISUELTAS MÁS IMPORTANTES.

Aniones y sustancias aniónicas

ION CLORURO, Cl^-

- Características químicas. Sales en general muy solubles. Muy estable en disolución y muy difícilmente precipitable. No se oxida ni reduce en aguas naturales.

- Concentraciones. Entre 10 y 250 ppm en aguas dulces. El agua de mar tiene entre 18000 y 21000 ppm. Las salmueras naturales pueden llegar a tener 220000 ppm (saturación). En aguas Geotermicas el promedio esta entre 3000-10000 ppm

-Nocividad y toxicidad. Más de 300 ppm comunican sabor salado al agua de bebida, pero no es perjudicial por lo menos hasta algunos miles de ppm. Es esencial para la vida. Contenidos elevados son perjudiciales para muchas plantas y comunican corrosividad al agua.

ION SULFATO, SO_4^{--}

-Características químicas. Sales moderadamente solubles a muy solubles, excepto las de Sr (60 ppm) y de Ba (2 ppm). Es difícilmente precipitable químicamente ya que las sales solubles de Sr y Ba son muy escasas en la naturaleza, pero puede separarse de la solución por concentración si existe un evaporación importante.

-Concentraciones. Entre 2 y 150 ppm en aguas dulces pudiendo llegar a 5000 ppm en aguas salinas si existe Ca y hasta 200000 si está asociado a Mg y Na en ciertas salmueras. El agua del mar contiene alrededor de 3000 ppm.

-Nocividad y toxicidad. Las aguas selenitosas (elevado contenido en sulfato) no quitan la sed y tienen sabor poco agradable y amargo. Por sí mismo o si va asociado a Mg o Na en cantidades importantes puede comunicar propiedades laxantes. En cantidades elevadas puede ser perjudicial a las plantas. Más de algunos centenares de ppm perjudican a la resistencia del hormigón y cemento.

.ION NITRATO, NO₃⁻

- Características químicas. Sales muy solubles y por lo tanto es muy difícilmente precipitable.

-Concentraciones. Normalmente entre 0.1 y 10 ppm pero en aguas polucionadas puede llegar a 200 ppm y en algún caso hasta 1000 ppm. El agua del mar tiene alrededor de 1 ppm o menos.

-Nocividad y toxicidad. Comunican corrosividad (oxidaciones) al agua y producen interferencias en fermentaciones.

Los Nitratos por su parte pueden mantenerse en solución en forma casi indefinida, salvo que sean reducidos a Nitritos, Amoniacó por actividad bacteriana, o por otro medio reductor. La contaminación con Nitratos se ha convertido en una de las causas principales de deterioro del agua subterránea, tanto en los países desarrollados como en los que se están desarrollando.

Los nitratos se convierten en nitritos en los intestinos. Una vez que hayan sido absorbidos en el torrente sanguíneo, los nitritos impiden que la hemoglobina transporte el oxígeno. (Los niños mayores tienen una enzima que restituye la hemoglobina). Los niveles excesivos de nitritos pueden causar el “síndrome del bebé azul,” el cual puede ser fatal sin la atención médica inmediata. Los bebés que corren el mayor riesgo para el síndrome del bebé azul son aquellos que ya están enfermos, y que mientras estén enfermos, consuman comida que sea alta en nitratos

ION NITRITO, NO_2^- ,

Aparecen en el agua tanto por la oxidación del amoníaco, como por la reducción de los nitratos. Su presencia se debe a contaminación reciente, aunque haya desaparecido el amoníaco.

La presencia de nitritos limita el uso del agua para consumo humano, su presencia indica polución, con la consecuente aparición de organismos patógenos.

ION FOSFATO PO_4^{-3} ,

Los fosfatos favorecen el proceso de eutrofización que resulta de la utilización de fosfatos y nitratos como fertilizantes en los cultivos agrícolas y de los detergentes hechos a base de fosfatos, que son arrastrados o arrojados a los ríos y lagos que son un problema muy grave para las aguas estancadas cerca de los centros urbanos o agrícolas. Durante las épocas cálidas la sobrecarga de estos productos químicos, que sirven de nutrientes, generan el crecimiento acelerado de vegetales como algas, cianobacterias, lirios acuáticos y lenteja de agua, las cuales al morir y ser descompuestas por las bacterias aeróbicas provocan el agotamiento del oxígeno disuelto en la capa superficial de agua y

causan la muerte de los diferentes tipos de organismos acuáticos que consumen oxígeno, en las aguas de los lagos y ríos.

FLUORURO, F⁻

-Características químicas. Solubilidad en general limitada y al parecer contribuye ligeramente a la alcalinidad del agua pues se hidroliza ligeramente.

-Concentraciones. Frecuentemente entre 0.1 y 1 ppm, pudiendo llegar a veces hasta 10 y raramente a 50 en aguas muy sódicas con muy poco Ca. El agua del mar tiene entre 0.6 y 0.7 ppm. Las aguas de zonas áridas pueden tener cantidades elevadas.

- Nocividad y toxicidad. Parece jugar un papel muy importante en la conservación de la dentadura, creando problemas cuando está tanto por exceso como por defecto.

BROMURO, Br⁻

-Características químicas. Su comportamiento es similar al del ion Cl⁻.

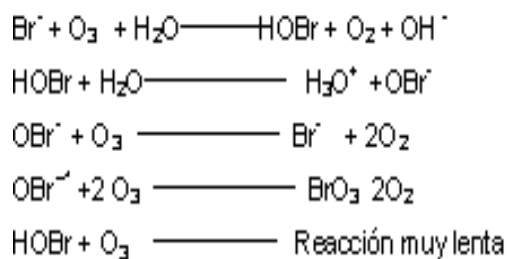
-Concentraciones. En general menos de 0.01 ppm en aguas dulces. El agua del mar tiene 65 ppm.

-Nocividad y toxicidad. En las concentraciones usuales no ocasiona ningún problema.

ION BROMATO BrO_3^- :

En el proceso de desinfección del agua pueden formarse subproductos tóxicos entre ellos el Ion bromato que tiene origen en la oxidación del Ion bromuro presente en forma natural en aguas sin tratamiento, este subproducto es de alta preocupación para organismos Internacionales como la EPA debido al carácter cancerígeno del mismo con niveles de concentración insignificantes

Estudios comprueban que la formación de bromato por procesos de ozonización es dada por la ausencia de captadores de radicales OH. y la incorporación del ozono en las reacciones siguientes



El bromato es un oxidante activo de los sistemas biológicos y se ha demostrado que provoca un aumento de la aparición de tumores renales, mesoteliomas peritoneales y tumores de las células foliculares tiroideas.

Por lo que es necesaria la implementación de su análisis por parte de los organismos encargados de la monitorización de calidad del agua que garantice el cumplimiento de los niveles establecidos como aceptables.

IV. DISEÑO METODOLOGICO.

Se realizó un estudio transversal prospectivo y experimental, ya que la investigación se efectuó en un periodo determinado de tiempo, que permitió resolver un problema analítico práctico particular, documentando y verificando la validez. Se inició realizando la investigación Bibliográfica y de campo sobre el tema, luego se procedió al desarrollo de la parte experimental.

4.1 PARTE EXPERIMENTAL

En primer lugar se verificó y documentó la Instrucción Técnica de Operación del Cromatógrafo de Iones Dionex DX -320 y el Procedimiento de Análisis de Aniones por cromatografía Iónica, posteriormente se documentó el protocolo de validación que especifican cada uno de los parámetros a evaluar durante la validación, y se prosiguió a la determinación experimental de cada uno de las características de desempeño a ser evaluadas facilitandose de esta forma, la evaluación de los parámetros de desempeño realizados en la validación del método, así como el desarrollo y control de calidad del análisis de aniones por Cromatografía Iónica.

4.2 CARACTERISTICAS DE DESMPEÑO DETERMINADAS.

Para cada uno de los analitos se evaluaron Exactitud, Repetibilidad, Reproducibilidad, Límite de Detección, Límite de Cuantificación, Linealidad, Identidad, Selectividad, Especificidad y Robustez, realizadas para los iones fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato, sulfato y bromatos realizándose su análisis en una sola corrida con un loop de 50 μ L a excepción del Ion bromato que se analizó en una corrida independiente, debido a que la determinación de este podría haberse visto afectada por la presencia del Ion cloruro ya que ambos presentan similitud en el tiempo de retención; a su vez, la cuantificación de este analito es necesaria en concentraciones mas bajas, para poder cumplir las especificaciones de las normas tanto Nacionales como Internacionales y este podría lograrse unicamente aumentando el volumen de inyección de la muestra por lo que se trabajó con un loop de 180 μ L.

4.2.1. LINEALIDAD DEL MÉTODO.

La linealidad del método se determinó analizando 6 concentraciones de soluciones estándar como muestras con concentraciones de los aniones fluoruro, cloruro, bromuro, nitrito, nitrato, sulfato, y fosfato de 5, 10, 20, 30, 40, 50, mg/L (ppm) analizados en una sola corrida y el Ion bromato analizado en una corrida independiente para lo cual las concentraciones fueron 0.05, 0.1, 0.5,

1.0, 2.0, 5.0 mg/L. Con los datos obtenidos se calculó: La grafica de la respuesta de la medición (eje y) contra la concentración (eje x), se examinó visualmente para identificar aproximadamente el ámbito lineal y se calculó la función del método y el coeficiente de correlación r^2 .

4.2.2. LÍMITE DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN.

Se desarrollaron según se presenta en Quimiometría de Ramis-Ramos, G. y García Álvarez-Coque.

En este sentido se definió la respuesta analítica de 10 blancos, obteniendo la relación de la señal/ruido de cada uno de estos, determinando así, el limite superior y el limite inferior a un intervalo de tiempo determinado para cada uno de los aniones en una corrida, a excepción de Ion bromato que se realizó de manera independiente; y luego con los resultados obtenidos se determinó el promedio aritmético, la desviación estándar (S) el Limite de Detección ($Y_b + 3.23 \times S$) y el Limite de Cuantificación (10 S) de la señal ruido promedio emitida para cada uno de los analitos.

4.2.3 EXACTITUD.

Para la determinación de la exactitud un mismo analista preparó diez muestras, a las que se les adicionó una cantidad conocida de analito necesaria para obtener una concentración de 20.0 mg/L para cada uno de los aniones a excepción del Ion bromato para el cual se preparó una solución de 0.5 mg/L. Estas preparaciones fueron independientes de las soluciones estándares para elaborar la curva de calibración cuyas concentraciones fueron de 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 mg/L (ppm) y de 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, mg/L, para el Ion bromato, y se procedió a analizar cada uno de los analitos en una misma corrida, a excepción del ión bromato que se analizo en una corrida independiente.

Posteriormente, se calculó el valor promedio del blanco y se le restó el valor medido del analito del material de referencia. Luego, se comparó con el valor real con el aceptado del material de referencia, dando una medida del sesgo del método. Se calculó el promedio aritmético, la desviación estándar, el coeficiente de variación para el porcentaje de recobro de la cantidad de material de referencia agregado a la solución estándar.

4.2.4. PRECISIÓN COMO REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD

- Como Repetibilidad:

Para la determinación de la precisión como repetibilidad, un mismo analista preparó un septuplicado de muestras a las que se les adicionó una cantidad conocida de analito, necesaria para obtener una concentración de 20.0 mg/L, y de 0.5 mg/L para el Ion bromato. Estas preparaciones fueron independientes de las soluciones estándares para elaborar la curva de calibración cuyas concentraciones fueron de 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 mg/L (ppm), a excepción del Ion bromato cuyas concentraciones fueron de 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, mg/L, y se prosiguió a medir las respuestas analíticas. Analizándose estas soluciones en una sola corrida a excepción de las soluciones que contenían el ión bromato que se analizaron en una corrida independiente.

Con los resultados obtenidos se calculó la desviación estándar(S) y el coeficiente de variación (CV) de la respuesta analítica para cada uno de los analitos a identificar.

- Como Reproducibilidad Intralaboratorio:

Dos analistas diferentes en dos días de trabajo diferentes prepararon cada uno diez muestras conteniendo cada uno de los aniones a las que se les adicionó

una cantidad conocida de analito, necesaria para obtener una concentración de 20.0 mg/L, y de 0.5 mg/L para el Ion bromato, estas preparaciones fueron independientes de las soluciones estándares para elaborar la curva de calibración cuyas concentraciones son de 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 mg/L (ppm), y 0.1, 0.5, 1.0 ,2.0 mg/L (ppm) para el Ion bromato, las cuales se analizaron en una sola corrida a excepción de las soluciones que contengan el ión bromato que se analizaron en una corrida independiente, y se prosiguió a medir las respuestas analíticas de ambos resultados calculándose, la desviación estándar (S) y el coeficiente de variación (CV) de la respuesta analítica para cada uno de los analitos a identificar.

4.2.5 IDENTIDAD, SELECTIVIDAD Y ESPECIFICIDAD

Se analizaron tres lecturas de muestras de agua de fuentes, envasadas y potable en una sola corrida para cada uno de los aniones a excepción del Ion bromato que se analizo agua envasada en una corrida independiente ya que este es un producto que se da en el proceso de ozonización del agua.

Posteriormente se prosiguió a fortificar cada una de estas muestras dependiendo de los resultados obtenidos de manera independiente de cada uno de los aniones a identificar y se prosiguió a analizar nuevamente 3 veces en una sola corrida, luego se examinó el efecto de las diferentes matrices si estas

aumentan o disminuyen la detección o cuantificación de cada uno de los analitos. Con los resultados, se calculó el valor promedio de la muestra y se le resto el valor medido del analito del material de referencia adicionado y se obtuvo el porcentaje de recobro para cada uno de los aniones.

4.2.6 ROBUSTEZ

En el laboratorio se cuenta con los datos de una muestra de agua de intercomparación del Organismo Argentino de Acreditación O.A.A. para aniones fluoruro, cloruro, nitrato y sulfato realizada con el mismo equipo pero con diferente columna, analista y intervalo de tiempo por lo que se prosiguió a cuantificar nuevamente dicha muestra que se encontraban en refrigeración para verificar si todos estos cambios podrían tener un efecto significativo en la exactitud y precisión del método comparando las diferentes condiciones de trabajo para ambas lecturas. Para dichas condiciones referirse a Tabla 3.

TABLA N° 3: CONDICIONES DE OPERACIÓN DE EQUIPO PARA ANALISIS DE ROBUSTEZ.

ANALITO	Condición 1	Condición 2
COLUMNA	IonPac AS3	IonPac AS9-HC
ELUENTE	Eluente: 3.5 Mm NaHCO ₃ + 2.8 Mm Na ₂ CO ₃	Eluente: 9Mm Na ₂ CO ₃ .
VOLUMEN DE INYECCION	100 µL	50 µL
TIEMPO DE CORRIDA	12 minutos	23 minutos
VELOCIDAD DE FLUJO:	Eluente : 2.0 ml / min Regenerante : 3.3 ml / min	Eluente : 1.1 ml / min Regenerante : 3.5 ml / min
ANALISTA	Analista 1	Analista 2

Para la corrida del Ion bromato se seleccionaron muestras de agua envasada que hayan sido tratadas con proceso de ozonización en el que podría formarse Ion bromato si existe presencia de Ion bromuro. Estas muestras fueron fortificadas con el Ion bromato y bromuro a un nivel de concentración de 0.5 ppm y posteriormente se preservaron con etilendiamina (45g/L) con el propósito de prevenir la formación de Hipobromito que posiblemente se encuentre presente en aguas ozonizadas, que con el tiempo podría trasformarse en bromato, alterando la concentración original de la muestra. Finalmente las muestras se pasaron a través por un filtro de plata (On Guard-AG) que retendría a los iones cloruro, para verificar si la presencia del Ion bromato en la muestra preservada tiene un efecto significativo en la exactitud y precisión del método.

V. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

5.1 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS DE ANIONES POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA.

5.1.1 Equipo y Materiales.

- Materiales

-Sistema de filtración por membrana 0.20 μ m.

-Pipeta volumétrica de 5 y 20 ml certificadas

-Balones volumétricos de 50,100, 200 y 250ml

-Jeringas de plástico de 5 ml. y 10 ml

-Frascos de polietileno alta densidad (HDPE), para almacenar las soluciones de trabajo.

-Estufa de secado

-Desecador

-Micropipetas 1ml y 5ml certificadas o microjeringas

5.1.2 Muestreo y Tratamiento de las muestras:

- La muestra utilizada para este análisis debe ser filtrada y sin acidificar. Con un volumen aproximado de 250mL a excepción de ion bromato que se necesita 1 litro de muestra. Es importante que la muestra que se reciba en el laboratorio

sea verdaderamente representativa y que no haya sufrido transformaciones o daños durante su transporte o almacenamiento El muestreo no forma parte del método.

Las muestras que se utilizarán par análisis de bromato deben ser preservadas con un mililitro de solución de etilendiamina para cada litro de muestra Para prevenir la formación de clorato y luego ser filtradas a través de un cartucho de plata. y retener los lones cloruros por medio de la plata evitando posibles interferencias en el proceso de análisis.

5.1. 3 Reactivos.

-Agua Desionizada. El agua a usar en este análisis debe tener resistividad no menor de 18 megohm-cm y debe estar libre de partículas mayores de 0.20 μm

- Carbonato de Sodio (Na_2CO_3).

- Acido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).99% de pureza. (grav.esp. 1.8)

-Gas Nitrógeno con 99.995% de pureza.

-Solución Concentrada de Carbonato de Sodio (9Mm Na_2CO_3).

(Disolver 94.5 g de Na_2CO_3 en agua desionizada y diluir a 1 L. Filtrar a través de filtro 0.2um.)

-Solución Eluente de Trabajo de Carbonato de Sodio (0.9Mm Na_2CO_3). (Diluir 20 ml de la Solución Concentrada de Carbonato de Sodio en 2 litros de agua desionizada).

-Solución Regenerante (H_2SO_4 0.05 N). (Diluir 5 ml de H_2SO_4 concentrado (grav.esp. 1.8) y con agua desionizada llevar a volumen a 4 L).

-Solución trazable a NIST certificada de Fluoruros (F^-) 1000 ppm

-Solución trazable a NIST certificada de Cloruros (Cl^-)1000 ppm .

-Solución trazable a NIST certificada de Bromuros (Br^-) 1000 ppm

-Solución trazable a NIST certificada de Nitratos (NO_3^-) 1000 ppm

-Solución Trazable a NIST certificada de Nitritos (NO_2^-) 1000 ppm

- Solución trazable a NIST certificada de Fosfatos (PO_4^{3-}) 1000 ppm

- Solución trazable certificada de Sulfatos (SO_4^{2-}) 1000 ppm

- Etilendiamina (45 g/L)(Diluyendo 10mL de etilendiamina al 99% en 200mL de agua desionizada)

-Bromato de Potasio CMR

-Solución Estándar de Bromato 1000 ppm (Disolver 1.31g de Bromato de Potasio KBrO_3 y llevar a volumen de 1L en agua desionizada)

5.14 Preparación de las soluciones estándar de trabajo.

Al momento del análisis podrán prepararse las siguientes soluciones estándar de trabajo conteniendo cada uno de los aniones fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito,

bromuro, fosfato y sulfato a excepción de Ion bromato diferentes rangos de concentración basándose en un dato previo de conductividad eléctrica.

-Solución estándar de trabajo para baja concentración 0.5, 1.0, 2.0 y 5.0ppm

-Solución estándar de trabajo de 5.0 10 20 y 30 ppm

-Soluciones estándar de trabajo de 20, 30 40 50 ppm

-Solución estándar de Trabajo de Ion bromato 0.05, 0.5, 1.0, y 2.0 ppm

5.1.5 Seguridad

-Toxicidad.

El ácido sulfúrico concentrado es altamente corrosivo y tóxico. Puede provocar graves quemaduras por contacto con la piel y mucosas.

Para mayor información referirse a las respectivas hojas de seguridad de los materiales (referirse a anexos)

-Equipo de protección.

Usar guantes de látex de calidad adecuada durante la manipulación del ácido concentrado.

Usar gafas de seguridad y mascarilla de calidad adecuada, en caso de ser requerido.

- Manejo de reactivos.

Manipular el ácido concentrado dentro de una cámara de extracción de gases.

Descartar los sobrantes de reactivos en los recipientes designados.

5.1.6 Desarrollo.

CONSIDERACIONES PREVIAS:

- Para las instrucciones de operación del equipo ver el documento INSTRUCCIÓN DE OPERACIÓN DEL CROMATÓGRAFO DE IONES DIONEX DX- 320.

- Para prevenir contaminación de la muestra, la jeringa de utilizada para la filtración debe enjuagarse con agua desionizada cuidadosamente antes y después de usar.

5.17 Sistema Cromatográfico.

- Equilibrar el sistema. Verificar en el equipo las condiciones de operación que se detallan a continuación y permitir que el sistema alcance el equilibrio. Para mejores resultados mantener el nivel de ruido al mínimo, con una línea base estable. En un sistema en equilibrio el valor de conductividad en la pantalla del detector debe estar entre 24 y 28 μS .

TABLA N° 4: MUESTRA LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL EQUIPO PARA EL ANALISIS DE FLUORURO CLORURO, NITRITO, BROMURO, NITRATO, FOSFATO Y SULFATO.

Volumen de inyección:	50 µl	
Presión de la bomba:	1700-3000 psi	
Compensación de Temperatura:	1.7°C.	
Rango de salida del detector	10 ó 30 µS	
Eluente:	Presión:aprox.4.0 psi Flujo:aprox. 1.1 ml/min	
Regenerante:	Presión: aprox. 5.0 psi Flujo:aprox. 3.5 ml/min	
Tiempo de corrida:	Aprox. 23 min.	
Tiempos de retención Aproximado ± 20%	Anión	Tiempo (min)
	Fluoruro	3.55
	Cloruro	6.78
	Nitrito	8.59
	Bromuro	11.60
	Nitrato	14.25
	Fosfato	17.5
	Sulfato	20.31

TABLA N° 5: MUESTRA LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL EQUIPO PARA EL ANALISIS DE ION BROMATO.

Volumen de inyección:	180 µl	
Presión de la bomba:	1700 -3000 psi	
Compensación deTemperatura:	1.7°C.	
Rango de salida del detector	10 ó 30 µS	
Eluente:	Presión: aprox. 4.0 psi Flujo: aprox. 1.1 ml/min	
Regenerante:	Presión: aprox. 5.0 psi Flujo: aprox. 3.5 ml/min	
Tiempo de corrida:	Aprox. 30 min.	
Tiempos de retencion Aproximado ± 20%	Anión	Tiempo (min)
	Bromato	5.79

Para ver cromatogramas referirse a Anexos

Verificar los flujos de eluente y regenerante.

5.1.8 Preparación y evaluación de las muestras.

-Colocar en el compartimiento del Automuestreador AS50 un vial con agua desionizada tomada directamente desde el desionizador (definir posición en secuencia de análisis de la precorrida), el cual será inyectado para verificar que no haya contaminación en el sistema.

-Colocar un vial con solución estándar de concentración conocida para verificar los tiempos de retención de los aniones. En caso los tiempos de retención sean diferentes a los establecidos en el programa fuentes y programa bromatos para la corrida de este, proceder a modificarlos con los tiempos detectados.

-Calibrar de tres a cuatro niveles de concentración dependiendo del rango de concentraciones de las muestras a evaluar.

-Verificar la calibración inyectando una solución estándar de trabajo como muestra. El porcentaje de error relativo no debe exceder un 5% respecto al valor teórico para cada uno de los aniones presente en la solución.

-Filtrar las muestras (aproximadamente 5 ml) a través de filtro de jeringa con membranas de filtración de 0.2µm y colocarlas claramente identificadas dentro del compartimiento del Automuestreador AS50.

-Verificar que las muestras se encuentren dentro del rango de trabajo para lo cual puede utilizarse el dato de Conductividad eléctrica. Diluir las muestras si es necesario, para evitar cargar excesivamente las columnas de separación.

5.1.9 Cálculos.

Calcular la concentración de aniones, en miligramos por el litro, presentes en la muestra, usando la curva de calibración previamente elaborada con los estándares de trabajo. Alternativamente, cuando se usa una calibración a un nivel, usar la fórmula:

$$\text{mg anión} / \text{L} = \frac{A_M}{A_S} \times C_S \times D$$

Ecuación (1)

Donde:

A_M : Área del pico de ión en la solución de la muestra.

A_S : Área del pico de ión en la solución del estándar.

C_S : Concentración de la solución estándar del anión, respectivamente.

D: Factor de dilución de la muestra.

NOTA: Cuando se utiliza el Cromatógrafo de Iones Dionex DX320, el equipo construye la curva de calibración y reporta directamente el resultado de mg/l de aniones presentes en la muestra. Multiplicar por el factor de dilución de la muestra cuando sea necesario.

5.1.10 Control de Calidad

-La curva de calibración calculada debe tener un coeficiente de correlación mayor o igual a 0.99. En caso contrario preparar otra curva de calibración.

-Inmediatamente después de generar la curva de calibración, leer la solución estándar intermedio de trabajo y calcular el % de error relativo, el cual no debe ser mayor del 5.0 %. En caso contrario preparar otra solución estándar y proceder a leer.

-Después de al menos 6 muestras y al final de toda la corrida inyectar como muestra una solución estándar de trabajo para verificar la calibración del sistema. El % de error relativo no debe exceder un 5% respecto al valor teórico.

-Todas las soluciones deben ser libres de partículas mayores de 0.2µm, para evitar la contaminación y oclusión de las columnas.

-Antes de iniciar y al finalizar la corrida inyectar un blanco para realizar la limpieza del sistema.

5.1.11 Documentación.

Reportar los parámetros de trabajo del equipo, concentración de soluciones estándar de referencia, concentración de soluciones estándar de trabajo y número de muestra procesadas, en el formulario REGISTRO DE RESULTADOS DE ANÁLISIS DE ANIONES. Los resultados de las muestras expresados en ppm (mg/l) se imprimen y se anexan al formulario anterior.

5.2 INSTRUCCIÓN DE OPERACIÓN DEL CROMATÓGRAFO DE IONES DIONEX DX-320

5.2.1 Propósito.

El propósito de esta instrucción técnica es describir el manejo básico del Cromatógrafo de Iones Dionex DX-320 para realizar análisis de rutina de aniones en muestras de agua.

5.2.2 Alcance.

Con el Cromatógrafo de Iones Dionex DX-320 se puede separar, detectar, identificar y cuantificar múltiples aniones presentes en muestras de agua de Baja salinidad (Conductividad Eléctrica menor de 1000 μ S). Para muestras de alta conductividad eléctrica podrá realizarse un factor de dilución de acuerdo al criterio de evaluación del analista

La presente instrucción técnica describe los pasos para elaborar curvas de calibración y con ellas estimar las concentraciones de las muestras. Para mayor información sobre las otras opciones disponibles referirse al Manual de Operación de Equipo.

5.2.3 Documentos de Referencia.

-American Public Health Association- American Water Works Association Water Environment Federation -(Apha-Awwa-Wef). 1998 Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater. 20th Ed. Washington, United States.
Capitulo 4110

-Procedimiento de Análisis de Iones Cloruro por Potenciometría

-Procedimiento de Análisis de Iones Sulfato por Colorimetría.

-Manual de Calidad.

-Procedimiento de Análisis de Aniones por Cromatografía Iónica.

-Instrucción Técnica de Reactivos del Área de Aguas.

5.2.4 Responsabilidades.

Son responsables de la aplicación de este procedimiento los analistas del laboratorio geoquímico que hayan sido previamente capacitados y autorizados, según se registra en el formulario AUTORIZACIÓN DE COMPETENCIAS DEL PERSONAL citado en el MANUAL DE CALIDAD, del Laboratorio Geoquímico LA GEO S.A. de C.V.

5.2.5 Generalidades del Equipo:

Sistema de Cromatografía Iónica con todos los accesorios requeridos:

- Columnas analíticas, gases comprimidos (N₂), bomba y un detector de conductividad.
- Columna separadora de aniones (IonPac AS9-HC (4 x 50 m) , producto No. 51786 o equivalente)
- Precolumna (IonPac AG9-HC (4 x 50 mm), producto número 51791 o equivalente)
- Membrana supresora (Dionex AMMS-III (4mm), producto número 56750 o equivalente).
- Automuestreador AS50 con compartimiento cromatográfico, producto número 56830.

5.2.6 Materiales

- Sistema de filtración por membrana 0.20 μ m diámetro 13mm.
- Pipeta volumétrica de 20 ml certificada
- Probeta de 5 y 10, ml
- Jeringa de 10 ml

5.2.7 Reactivos.

- Agua Desionizada. (El agua a usar en este análisis debe tener resistividad no menor de 18 megohm-cm y debe estar libre de partículas mayores de 0.20 μ m)
- Gas Nitrógeno con 99.995% de pureza.
- Solución Eluente. (9Mm Na_2CO_3). (Preparada Disolviendo 94.5 g de Na_2CO_3 en agua desionizada y diluir a 1 L. Filtrar a través de filtro 0.2 μ m).
- Solución Regenerante (H_2SO_4 0.05 N). (Preparada diluyendo 5 ml de H_2SO_4 concentrado (grav.esp. 1.8) en agua desionizada y llevar a volumen de 4 L).

5.2.8 Desarrollo

-Encendido:

-Activar el interruptor ubicado en la parte inferior izquierda del equipo de la bomba del regenerante.

-Encender el Automuestreador AS50 a la posición ON (posición baja). El equipo realizará la prueba de autodiagnóstico o SELF-TEST (duración aprox. 15-30 seg.).

-Posteriormente encender IC25 Ion Chromatograph en la posición ON

-Proceder a encender la computadora al final para que se de la conexión de los equipos.

-Verificar que las mangueras de los recipientes que contienen el regenerante y eluente estén completamente cerradas y hacer doble clic sobre el icono "Peak Net" que se encuentra en el escritorio. Aparecerá la siguiente pantalla

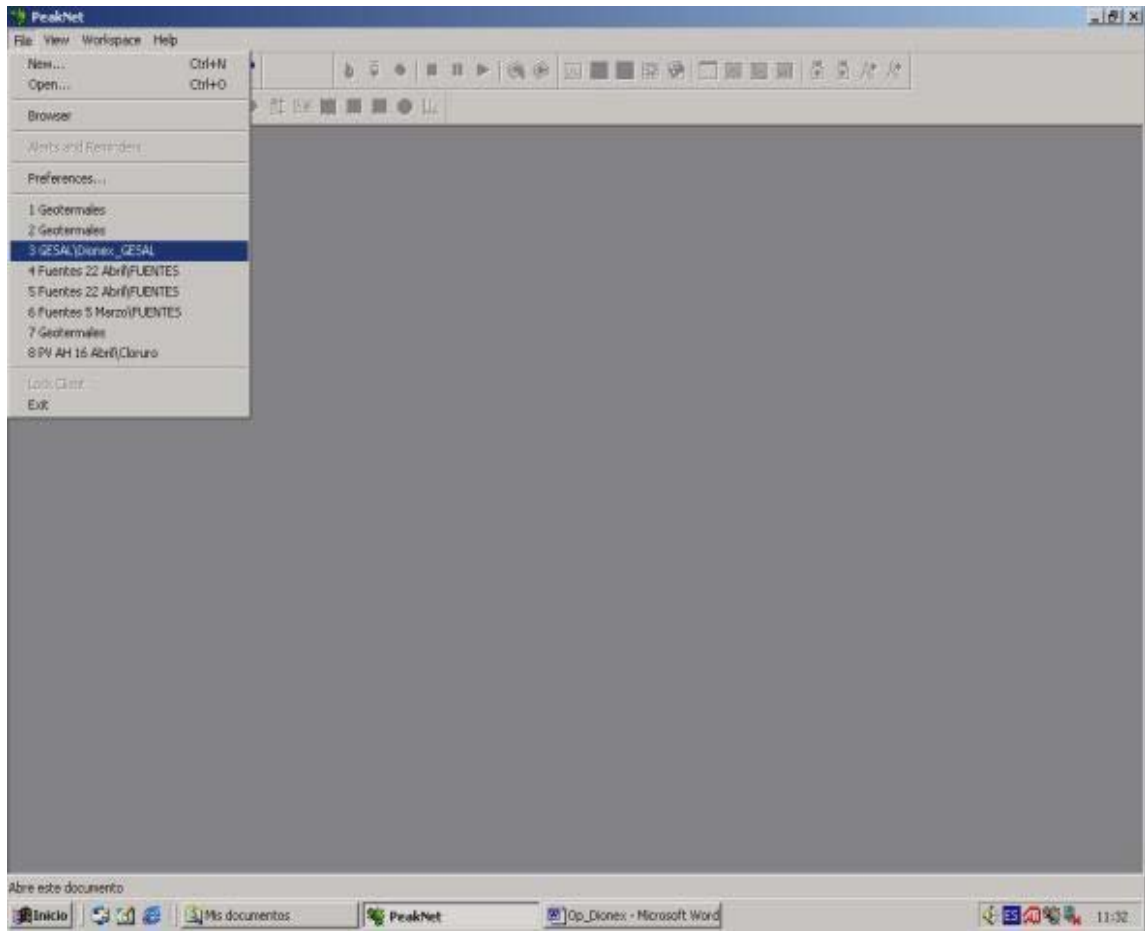


Fig. N° 2 Pantalla de inicialización del software.

-Abrir la pantalla principal del programa de trabajo: Menú, File, LAGEO/DIONEX_GESAL. Aparecerá la siguiente pantalla:

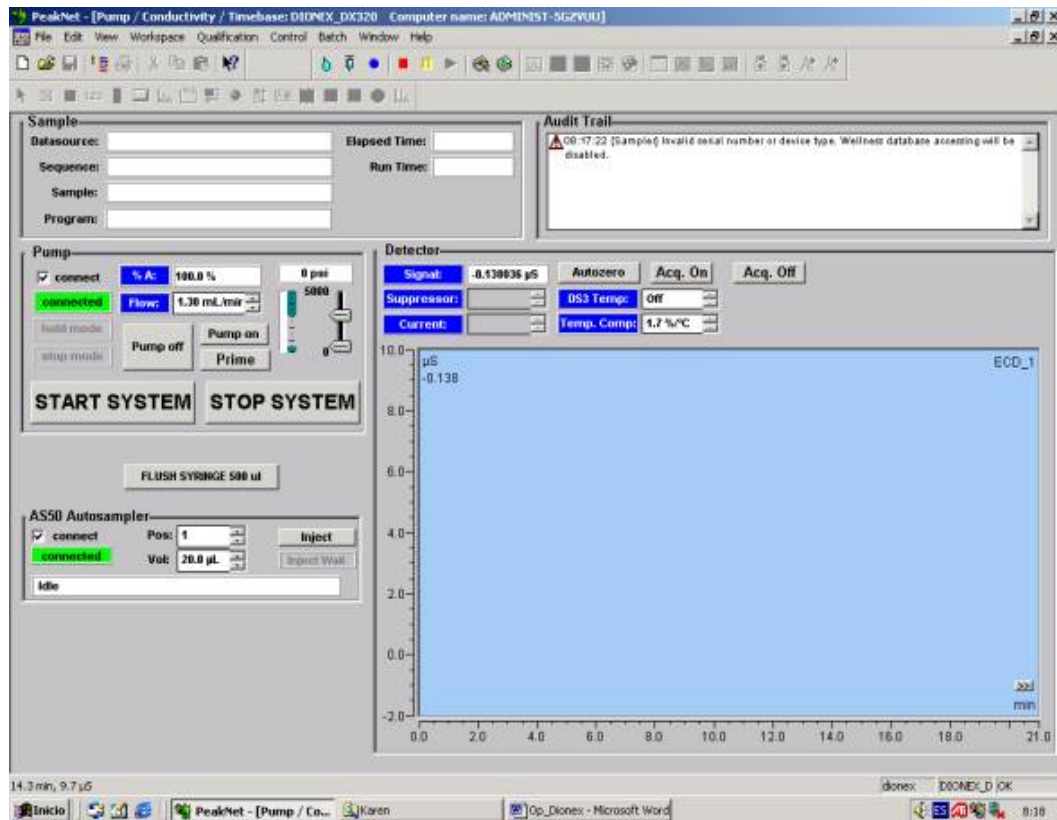


Fig. N° 3 Pantalla de trabajo del software

-Abrir la llave del cilindro de N₂ para permitir la presurización de los recipientes que contienen las soluciones del regenerante y eluyente. Verificando a su vez que la presión de trabajo sean entre el rango 3-6 psi en los manómetros ubicados en la parte superior del modulo IC25.

- Cuando se realice un cambio de eluente realizar un Flushing en la bomba. Para lo cual es necesario abrir completamente la válvula del transductor de la presión de la bomba girándolo contrario a las agujas del reloj y desconectando el IC25 del panel del control del software.

- En el modulo del IC 25 seleccionar MENU luego MAIN SCREEN y con el cursor mover hacia la posición ON y presionar la Tecla ENTER.

- Dejar que circule el eluente por un periodo de 5 minutos. En el IC 25 seleccionar MENU luego MAIN SCREEN y con el cursor mover hacia la posición OFF y presionar la Tecla ENTER.

- Cerrar la válvula del transductor completamente y conectar la válvula en el software PEAK NEAK .

-Verificar que exista conexión entre los módulos y la computadora. Deberá aparecer en color verde la conexión para la bomba y el automuestreador.

-Hacer click sobre el icono "START SYSTEM" y permitir la estabilización de la línea base (aproximadamente 30-60 minutos).

- Verificar que los flujos del regenerante y eluyente sean los óptimos de trabajo y que la cantidad de los mismos sea la suficiente para realizar toda la secuencia de análisis.

- Abrir la secuencia de análisis a utilizar: Menú, File, Open en la siguiente dirección "ADMINIST-5GZVUU_LOCAL / PRUEBAS / 2004 / PRECORRIDA seleccionar la carpeta con el nombre de la secuencia a utilizar y recuperar el archivo correspondiente.

NOTA: Cada secuencia de análisis tiene asociados los métodos de trabajo. Ver Anexo No. 1 para definición del método Fuentes.qnt. La pantalla que aparecerá será la siguiente:

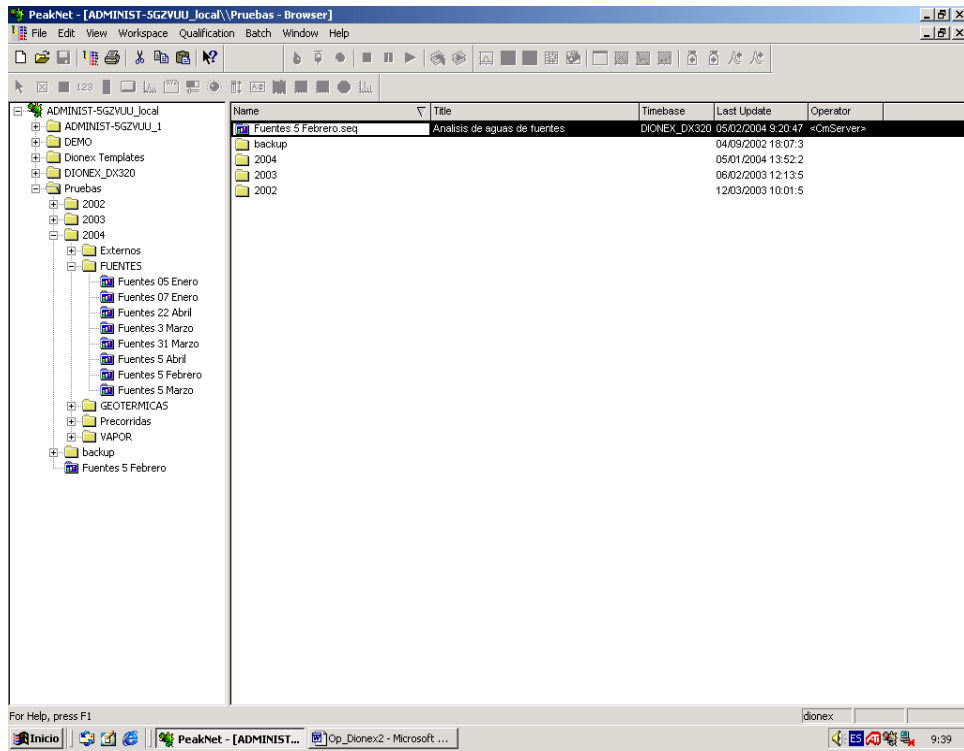


Fig. N° 4 Pantalla que muestra los archivos de secuencias

La secuencia de trabajo puede haber sido creado anteriormente o puede realizarse una copia de la última secuencia corrida en el equipo. Para hacer una copia de la secuencia, marcar la secuencia a copiar e irse a *Menu, File As*, como se muestra:

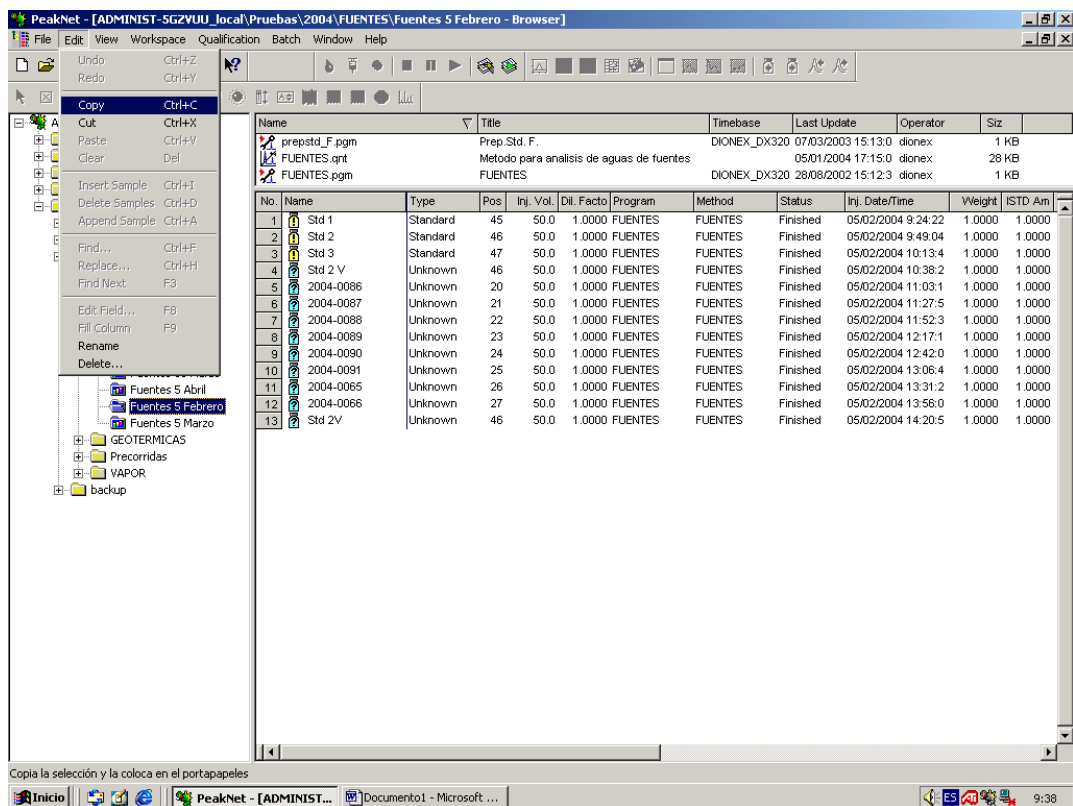


Fig. Nº 5 .Pantalla de copia de secuencia

-Modificar el nombre de la secuencia y cambiar los parámetros de: identificación de la muestra, la posición dentro del automuestreador AS50 y el estatus de la muestra a “single” y cuando aplique indicar el factor de dilución.

8.10 Regresar a la pantalla principal de trabajo como sigue: Hacer click sobre el botón *Menú*, Window, Pump/Conductivity/Timebase: Dionex_DX320.

-Abrir el automuestreador ingresando a la opción Module Setup presionando la tecla 5 y acceder la opción Interlock by pass presionando la Tecla 7 y proceder

a abrir la compuerta colocar las muestras en el orden correspondiente y regresar a la pantalla de trabajo en el software Peak Neat.

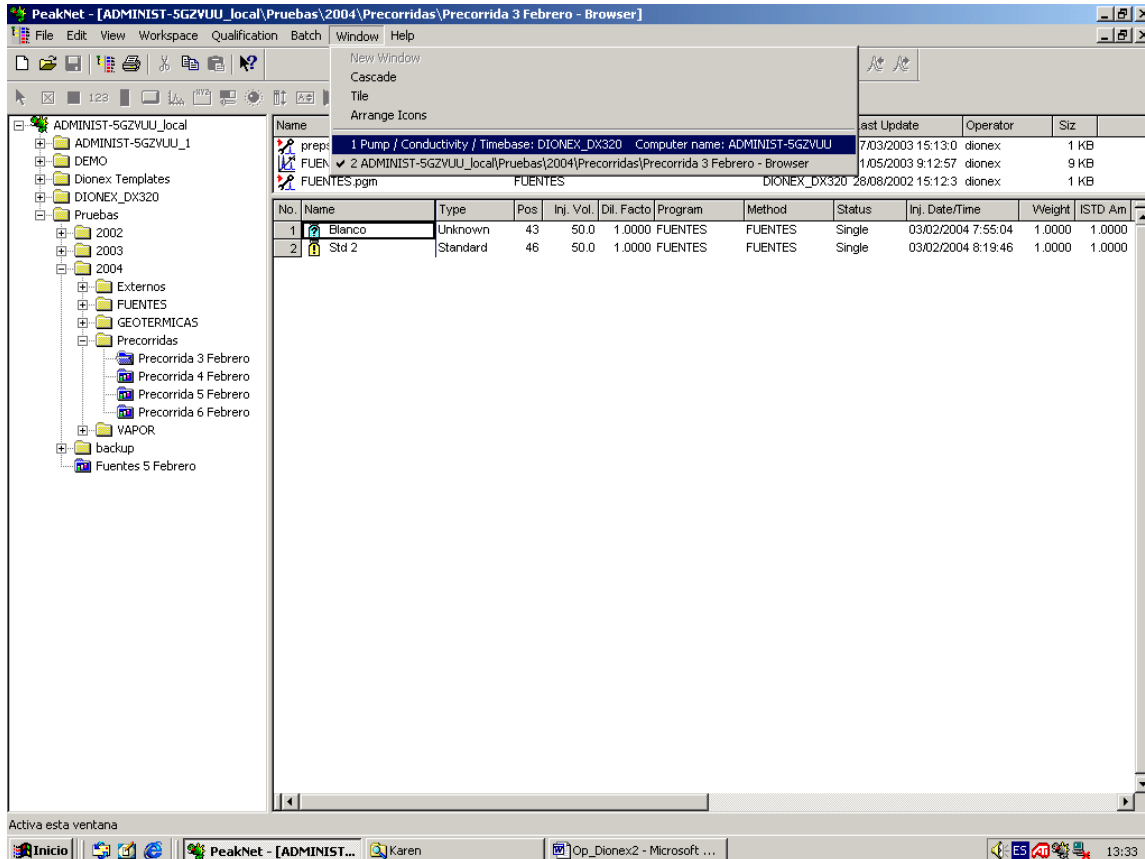


Fig.Nº6 Pantalla que muestra el regreso a la pantalla de trabajo.

-Si la línea base se encuentra estabilizada, hacer clic en “ACQ. OFF” y proceder a iniciar la precorrida como sigue: Hacer click sobre el botón *Menú, Batch, Start*.

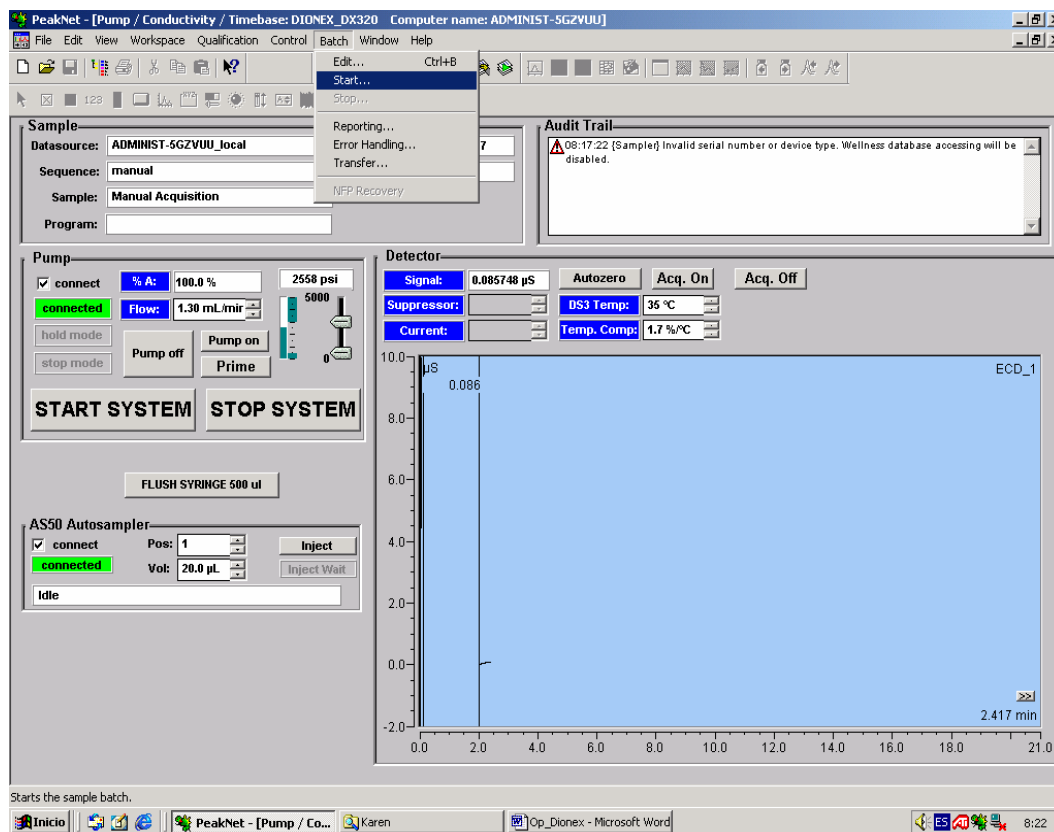


Fig. N°7 Pantalla de trabajo que muestra la estabilización de la línea base

Aparecerá la siguiente pantalla:

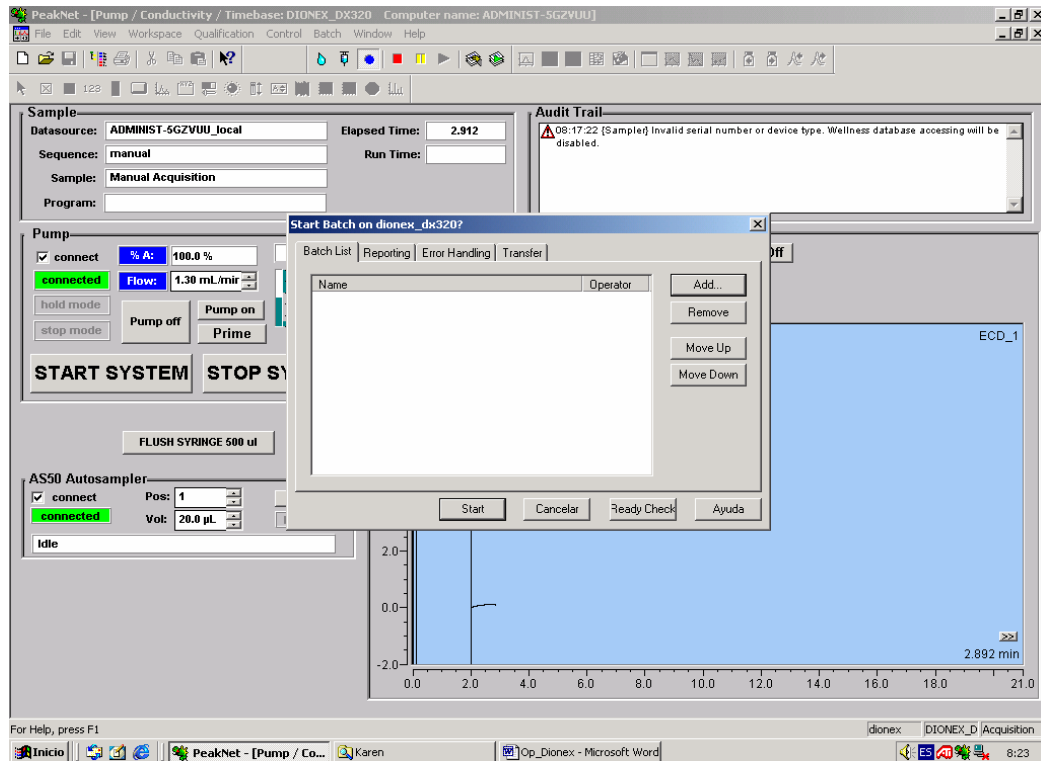


Fig. N° 8 Pantalla que muestra los pasos para inicialización de la corrida

Presionar el botón *ADD* y aparecerá un cuadro de diálogo en el cual aparecerá otro cuadro de diálogo donde se deberá buscar la ultima secuencia creada presionar *Open* y aparecerá la siguiente pantalla:

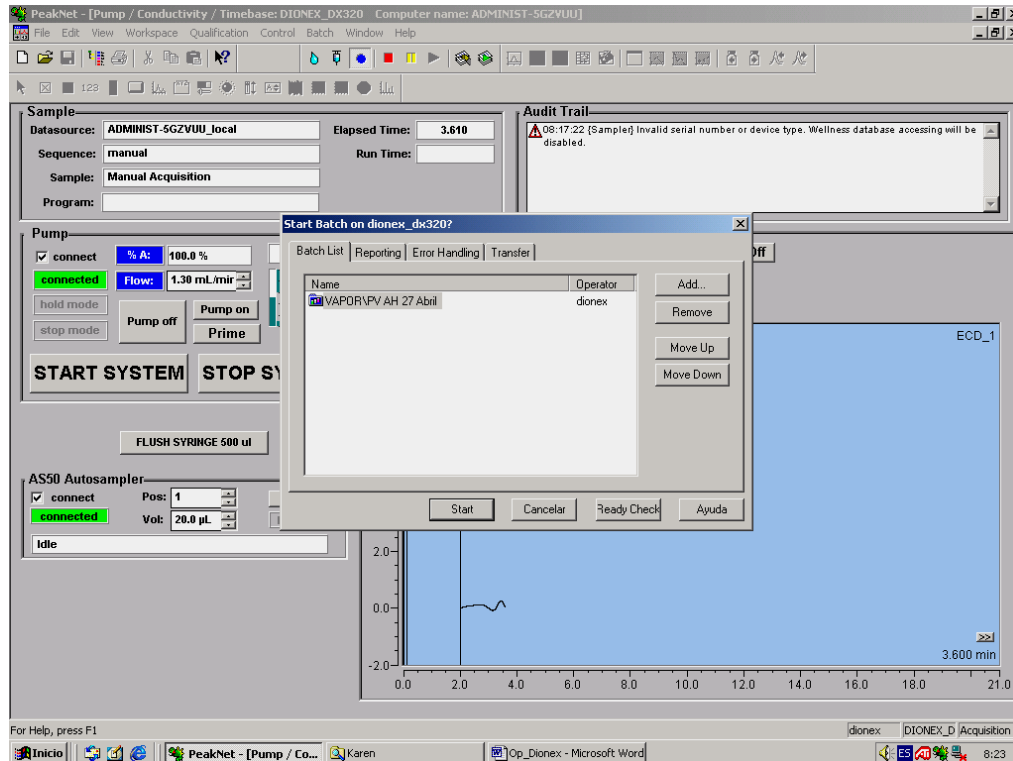


Fig. N° 9 Pantalla que muestra la secuencia de trabajo seleccionada

Presionar el botón READY CHECK y el programa mandará una caja con un pequeño diálogo. Hacer click sobre el botón <ACEPTAR> y luego <START> inmediatamente el software iniciará la secuencia del análisis.

-Cuando la precorrida haya finalizado, verificar los tiempos de retención de los diferentes aniones separados e identificados en el cromatograma y modificar en la secuencia de trabajo de ser necesario.

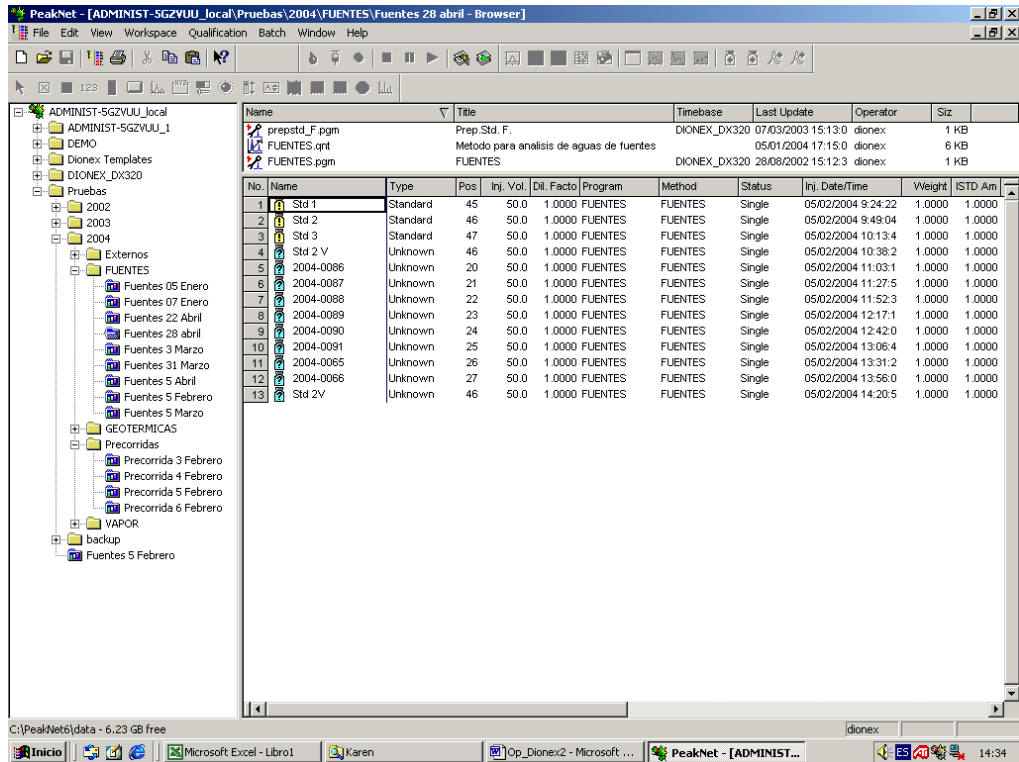


Fig. N° 10 Pantalla que muestra la secuencia de trabajo analizada.

-Para modificar los tiempos de retención hacer doble click sobre la muestra "STANDARD 1" de la secuencia de trabajo (creado anteriormente como en paso 8.9), en la siguiente pantalla. Al desplegarse la siguiente pantalla, hacer click sobre el icono de "QNT Editor"

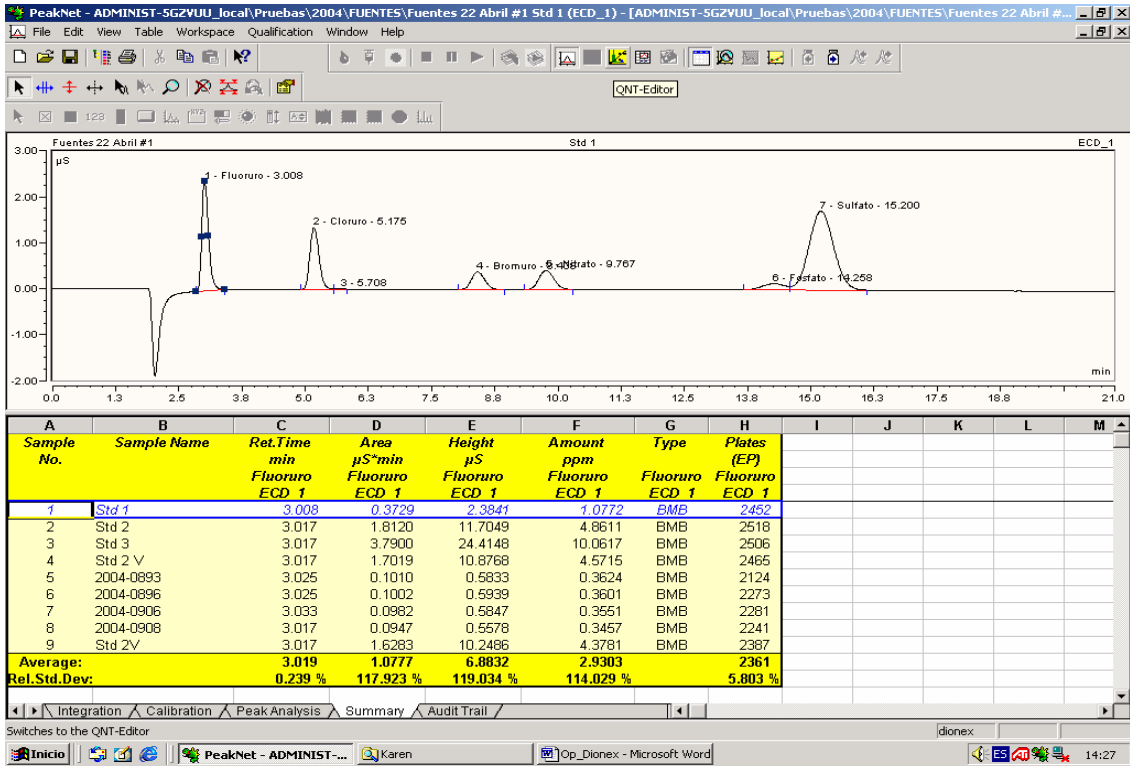


Fig. N° 11 Pantalla que muestra los cromatogramas de la secuencia seleccionada.

Proceder a cambiar los tiempos de retención en el método de trabajo para los diferentes aniones en la hoja denominada "AMOUNT TABLE" en la columna "Ret. Time" de la siguiente pantalla:

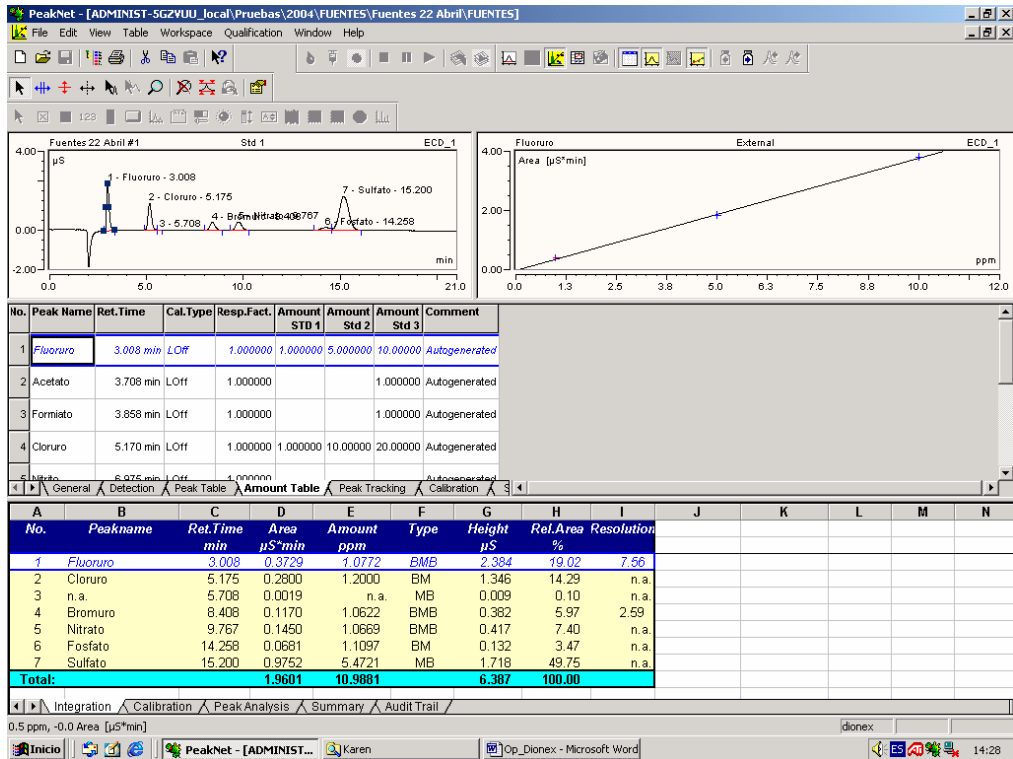


Fig. N° 12 Pantalla que muestra la modificación de los tiempos de retención.

Guardar los cambios y cerrar esta hoja. El programa volverá a la pantalla mostrada en literal 9.12

-Regresar a la pantalla principal del trabajo y proceder haciendo click sobre el botón Menú, Batch, Start. Además modificar en la secuencia de trabajo el factor de dilución en caso la muestra haya sido diluido. Al finalizar la secuencia de análisis deberá observarse para todas las muestras que el status es "FINALIZADO". La pantalla deberá mostrarse como sigue:

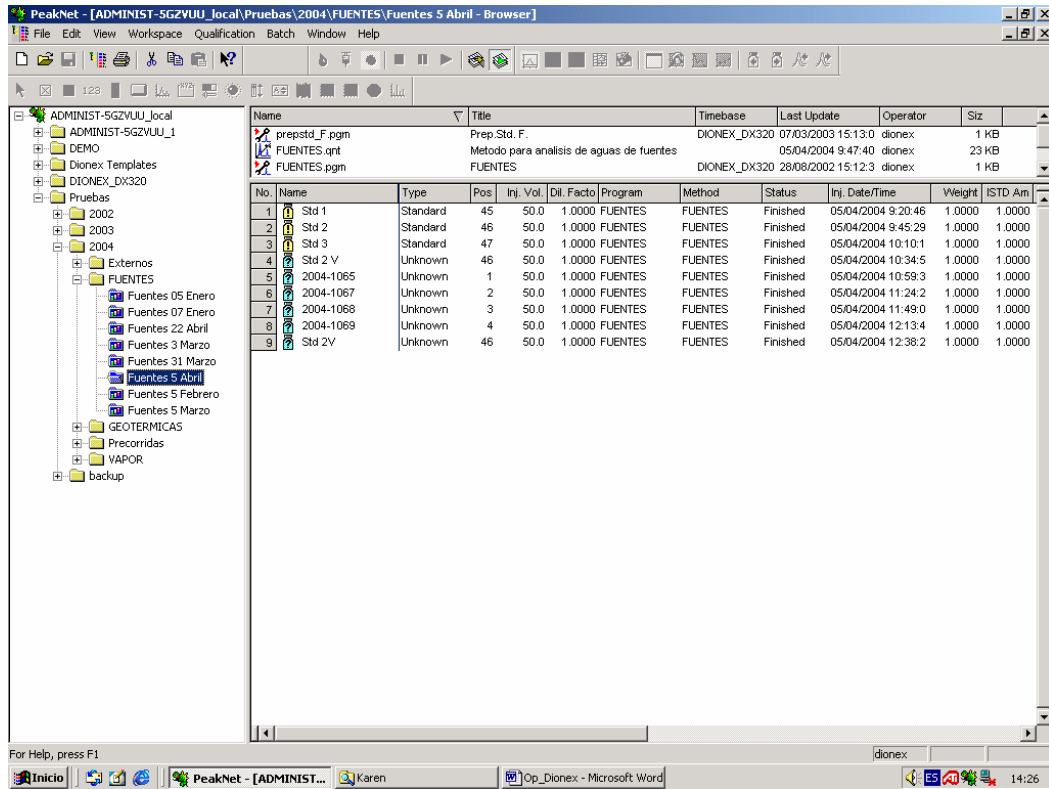


Fig N° 13 Pantalla que muestra la finalización de la corrida

- Para ver los resultados hacer doble click sobre el "STD 1", aparecerá la siguiente pantalla:

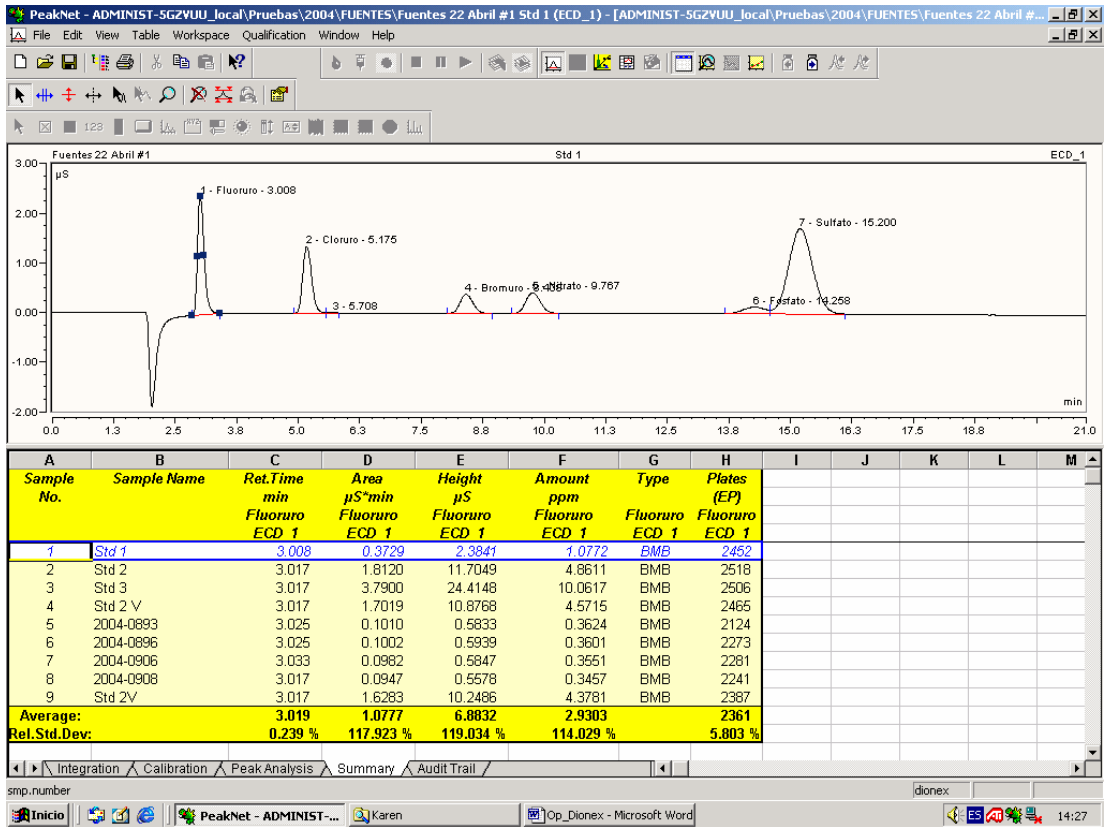


Fig. N° 14 Pantalla que muestra la finalización de la corrida.

- Hacer click en la hoja denominada "SUMMARY" y aparecerá la siguiente pantalla:

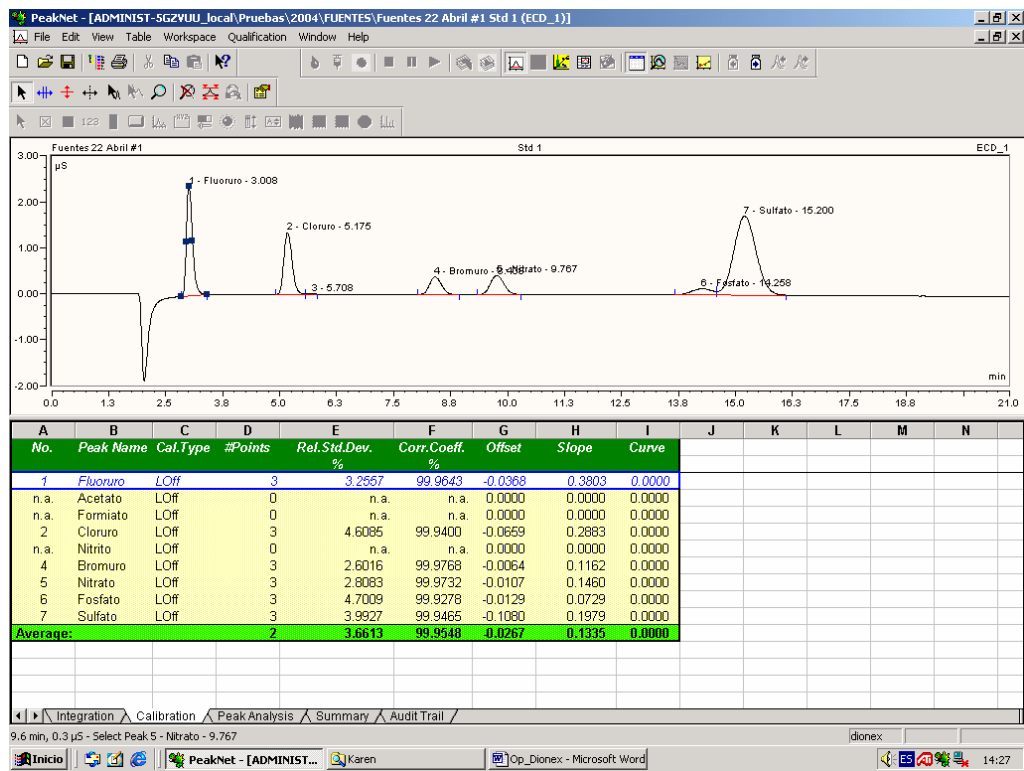


Fig. N° 15 Pantalla que muestra el resumen de la corrida

- En la columna "Amount ppm" el software despliega el valor para cada anión identificado y cuantificado en la corrida de análisis. Para cambiar de anión colocarse con el cursor en el pico del siguiente anión y hacer . El programa automáticamente despliega los resultados.

- Imprimir los resultados.

-Regresar a la pantalla principal de trabajo y presionar la tecla “STOP SYSTEM”, esperar hasta que la presión descienda hasta 54 psi aproximadamente. Posteriormente proceder a apagar el equipo en orden inverso: computadora, módulo del IC25 y finalmente el automuestrador AS50.

-Proceder a cerrar la llave de paso del cilindro de N₂ y despresurizar el sistema.

-Una vez apagado el módulo del IC25 realizar un enjuague con agua desionizada, para eliminar cualquier residuo que pueda haber quedado en la bomba. La figura que se presenta a continuación ilustra el orificio por donde se debe introducir la jeringa para realizar el lavado.

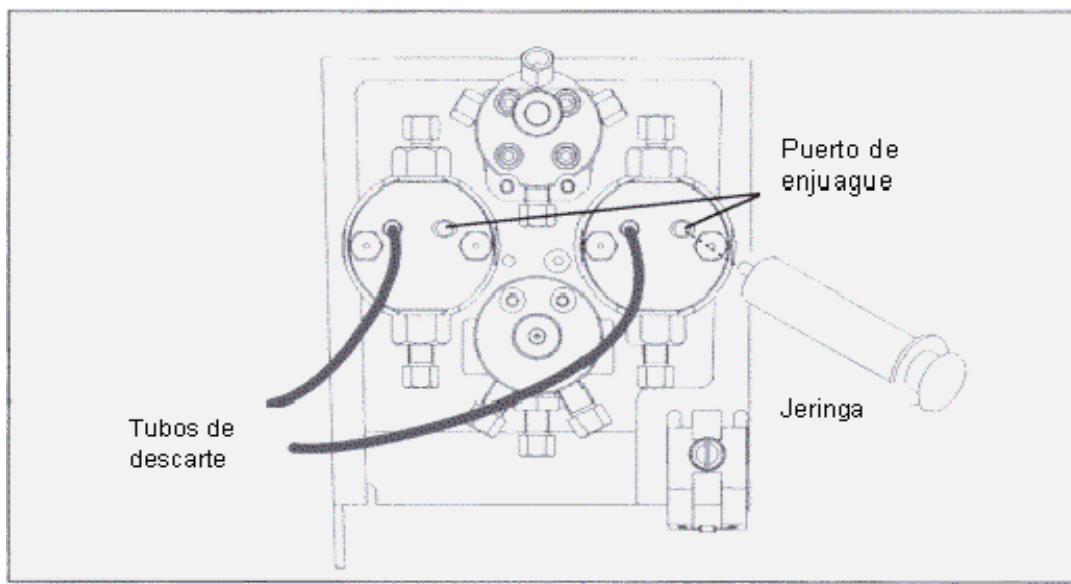


Fig. N° 16 Figura que muestra el punto de enjuague de la bomba

5.2.9 Registro de Resultados.

Reportar los parámetros de trabajo del equipo, concentración, marca y lote de soluciones estándar de referencia, concentración de soluciones estándar de trabajo y número de muestra procesadas, en el formulario REGISTRO DE RESULTADOS DE ANÁLISIS DE ANIONES.

5.3 PROTOCOLO DE VALIDACIÓN

5.3.1 Tipo de método: Cromatografico.

5.3.2 Tipo de ensayo: Cuantitativo y Cualitativo.

5.3.3 Condiciones de las mediciones: Ambiente de Temperatura controlada 20-25 ° C Humedad no mayor al 80 %

5.3.4 Materiales de referencia:

Solución Estándar Certificada de Sulfato 1000 mg/L en Agua marca Merck con número de Lote HC694884.

Solución Estándar Certificada de Nitrato 1000 mg/L en Agua marca Merck con número de Lote OC 337506.

Solución Estándar Certificada de Fosfato 1000 mg/L en Agua de 1000mg/L marca Merck con número de Lote OC 408107.

Solución Estándar Certificada de Cloruro 1000 mg/L en Agua de 1000mg/L marca Merck con número de Lote OC455189.

Solución Estándar Certificada de Bromuro 1000 mg/L en Agua marca Merck con número de Lote OC461964.

Solución Estándar Certificada de Nitrito 1000 mg/L en Agua marca Merck con número de Lote OC690580.

Solución Estándar Certificada de Fluoruro 1000 mg/L en Agua marca Merck con número de Lote OC475970.

Bromato de Potasio P.A. ACS, 100 g

5.3.5 Equipo de medición:

Cromatógrafo de Iones Dionex DX-320 con todos los accesorios requeridos:

- Columnas analíticas, gases comprimidos (N_2), bomba cuaternaria y un detector de conductividad.

- Columna separadora de aniones (IonPac AS9-HC (4 x 250 mm), producto No. 51786

- Precolumna (IonPac AG9-HC (4 x 50 mm), producto número 51791

- Membrana supresora (Dionex AMMS-III (4mm), producto número 56750

- Automuestreador AS50 con compartimiento cromatográfico, producto número 56830.

5.3.6 PARAMETROS A EVALUAR:

5.3.6.1 LINEALIDAD DEL MÉTODO

Analizar en una sola corrida 6 blancos más seis concentraciones de soluciones de referencia, conteniendo cada uno de los analitos a excepción del ión bromato, para el cual se prepara una solución de referencia independiente y se analiza en una sola corrida. Para cada analito se realizarán tres lecturas de cada concentración preparadas de manera independientes y en días diferentes.

Se calculará para cada analito:

- La gráfica de la respuesta de la medición (eje y) contra la concentración (eje x) se examinará visualmente para identificar aproximadamente el ámbito lineal y Calcular la función del método y el coeficiente r^2
- Calcular el coeficiente de variación de la respuesta del método.

Criterio de aceptación:

$$r^2 = \geq 0.98$$

5.3.6.2 LIMITE DE DETECCIÓN Y LIMITE DE CUANTIFICACIÓN.

Determinar la respuesta analítica de 10 blancos detectando la señal ruido a un intervalo de tiempo determinado para cada anion, para los cuales se determina un intervalo de tiempo y se prosigue a determinar el límite superior y el límite inferior de la señal ruido de tiempo de cada analito y luego con los resultados obtenidos se determinara el promedio aritmético y la desviación estándar (S) y el limite de Detección mediante la ecuación $(Y_b + 3.23 \times S)$ el Limite de Cuantificación (10 S) de la señal ruido emitida para cada uno de los blancos analizados.

5.3.6.3 EXACTITUD

Un mismo analista, bajo las mismas condiciones, inyectará 10 veces blancos de agua desionizada y solución de referencia a un intervalo de concentración conocida para cada uno de los analitos a identificar. Posteriormente, se calculará el valor promedio del blanco y se le restará el valor medido del analito del material de referencia. Luego, se comparará con el valor real con el aceptado del material de referencia, dando una medida del sesgo del método. Se calculará el promedio aritmético, la desviación estándar, el coeficiente de variación del porcentaje de recobro de la cantidad de material de referencia agregado a la solución estándar.

Criterio de Aceptación:

El promedio aritmético del porcentaje de recobro se incluirá en el intervalo del 98-102%. Y el coeficiente de variación del porcentaje de recobro no debe ser mayor del 2%. Cualquier otro criterio de aceptación debe ser justificado.

5.3.6.4 PRECISIÓN COMO REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD:

- Como Repetibilidad:

Un mismo analista, un mismo día, bajo las mismas condiciones, preparará un septuplicado de soluciones estándar de referencia de concentración dentro del rango establecido en la linealidad con cada uno de los analitos. Se medirán las respuestas analíticas.

Con los resultados obtenidos se calculará la Desviación Estándar(S) a cada concentración y el Coeficiente de Variación (CV) de la respuesta analítica para cada uno de los analitos a identificar.

Criterio de Aceptación:

$CV \leq 1.5\%$. Un valor superior debe ser justificado.

- Como Reproducibilidad Intralaboratorio:

Se analizará 10 veces soluciones estándar de referencia con concentración aproximada intermedia de linealidad con cada uno de los analitos. Estas soluciones son independiente de las utilizadas para la calibración de el equipo, posteriormente se medirán las respuestas analíticas bajo las mismas condiciones, en dos días diferentes y con dos analistas diferentes. Se analizarán estas soluciones en una sola corrida a excepción de las soluciones que contengan el ión bromato que se analizará en una corrida independiente.

Con los resultados obtenidos se calculará la Desviación Estándar (S) y el Coeficiente de Variación (CV) de la respuesta analítica para cada uno de los analitos a identificar.

Criterio de Aceptación:

$CV \leq 2\%$ Un valor superior debe ser justificado.

5.3.6.5 IDENTIDAD, SELECTIVIDAD, ESPECIFICIDAD:

Se analizarán 3 veces muestras de agua de fuentes agua envasada y agua potable para los aniones en estudio a excepción de Ion bromato para el cual se trabajará solo agua envasada. Posteriormente se fortificaran dichas muestras con estándares de cada uno de los aniones dependiendo del resultado de la lectura independiente, y se examinará el efecto de dichas interferencia si estas aumentan o disminuyen la detección o cuantificación del mensurado.

Posteriormente, se calculará el valor promedio de la muestra y se le restará el valor medido del analito del material de referencia adicionado y se obtendrá el porcentaje de recobro.

Criterio de Aceptación:

El promedio aritmético del porcentaje de recobro se incluye en el intervalo del 85-115 %.

5.6.6 ROBUSTEZ:

Se analizara con una muestra de ínter-comparación Muestra A1

BOTTLE N°: 008 del Organismo Argentino de Acreditación (O.A.A) con la cual se ha participado en pruebas interlaboratorio en el año 2006 y se tomarán en cuenta los resultados obtenidos en dichas pruebas (condición 1) y se analizarán nuevamente bajo los parámetros establecidos(condición 2) para ver dichos cambios referirse a tabla 3. Para los iones bromato se analizarán muestras previo tratamiento con etilendiamina y cartuchos de Plata y evaluando en la misma corrida al Ion bromuro para ver su adaptabilidad al método. Con cada uno de los resultados obtenidos se calculará el número de componentes de varianza ANOVA.

El tratamiento estadístico del análisis de varianza (ANOVA) de los resultados obtenidos, se analizará mediante la prueba F. De no existir diferencia significativa según la prueba F con un nivel de significación del 1%, se establece que el método es repetible en dichas condiciones de trabajo.

5.4 REGISTRO DE RESULTADOS.

El resultado de cada uno de los parámetros obtenidos se realizará en hojas de cálculo de Microsoft Excel año 2003 almacenándose una hoja de cálculo con cada uno de los parámetros presentándose los resultados de manera impresa para cada uno de los aniones.

5.4.1 PARAMETROS DE DESEMPEÑO

5.4.1.1 Linealidad

TABLA N° 6: RESULTADOS DEL ÁREA PARA LAS TRES RÉPLICAS DE LOS ESTÁNDARES DE CLORURO.

Concentración mg/L (ppm) (x)	Áreas 1 μs* min	Áreas 2 μs* min	Áreas 3 μs* min	Área promedio μs* min (y)
5	1.5698	1.7819	1.8902	1.7473
10	3.3243	3.8434	3.8401	3.6693
20	8.4832	8.4856	8.4343	8.4677
30	13.3830	13.4504	13.1435	13.3253
40	18.6423	18.4304	18.6176	18.5636
50	23.9729	24.1257	24.2588	24.1191

La Tabla 6 muestra los resultados de la determinación del análisis del Ion cloruro de 3 soluciones estándar analizadas como muestras que a concentraciones de 5, 10, 20, 30, 40, 50, mg/L (ppm)

El coeficiente de correlación (r^2) se calculó a través de la ecuación (3), el valor de 0.9982 para este parámetro indica que existe correlación entre la concentración de analito (x) y la absorbancia medida (y), en el rango de trabajo de 5.0 a 50.0 ppm. Los valores de m y b y su ejemplo de cálculo se muestran en la ecuación 1 y 2 son los reportados en la figura 2.1. Para los demás componentes referirse a los anexos.

Pendiente:

$$m = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad \text{Ecuación (2)}$$

En donde:

x es la Concentración mg/L (ppm)

y es el Área promedio μs por min.

m es la pendiente.

$$m = \frac{6 (2563.8415) - (155)(69.9123)}{6(5525) - (155)^2} = 0.4981$$

Ordenada de origen:

$$b_0 = \frac{\sum y - m \sum x}{n} \quad \text{Ecuación (3)}$$

En donde b_0 es la ordenada de origen

$$b_0 = \frac{(69.9123) - 0.4982(155)}{6} = -1.2181$$

Coefficiente de determinación:

Ecuación (4)

$$r^2 = \frac{(n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y))^2}{(n(\sum x^2) - (\sum x)^2)(n(\sum y^2) - (\sum y)^2)} =$$

En donde r^2 es el coeficiente de correlación

n es el numero de replicas.

$$r^2 = \frac{(6(2563.8415) - (155)(69.9123))^2}{(6(5525) - (1192.862)^2)(6(1192.862) - (699123)^2)} = 0.9982$$

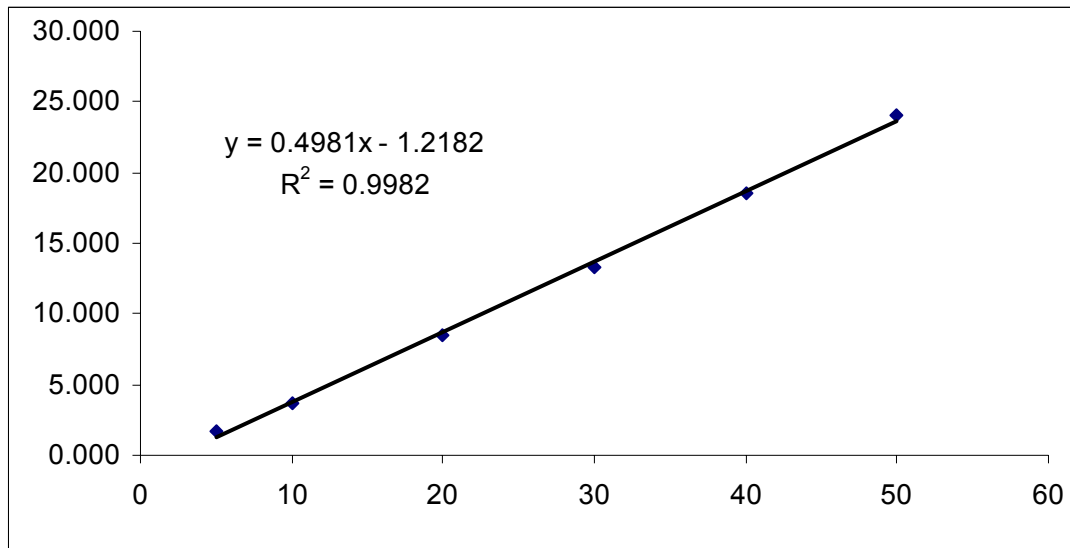


Fig. N° 17 Gráfica que representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 5 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre área promedio obtenido versus la concentración durante el análisis de cloruro por cromatografía iónica.

TABLA N° 59: RESUMEN DE LINEALIDAD DEL METODO

ANION	r^2
Cloruro	0.9982
Fluoruro	0.9970
Nitrato	0.9979
Bromuro	0.9981
Fosfato	0.9981
Sulfato	0.9990
Nitrito	0.9997
Bromato	0.9998

El coeficiente de correlación (r^2) calculado para cada uno de los aniones a través de la ecuación (3), nos muestra para cada uno de ellos un valor superior

a 0.99. Indicando que existe correlación entre la concentración de analito (x) y la absorbancia medida (y), en el rango de trabajo de 5.0 a 50.0 mg/L (ppm). Para los aniones fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato, sulfato realizados todos juntos en una sola corrida. Y de 0.05 a 2.0 mg/L (ppm). Para el Ion Bromato realizado en una corrida independiente.

De esta manera se cumple el criterio de aceptación establecido en el Protocolo de Validación para este parámetro que establece que $r^2 = \geq 0.98$

5.4.1.2 LIMITE DE DETECCION Y CUANTIFICACION

TABLA N° 14 RESULTADOS DE LIMITE DE CUANTIFICACIÓN Y
DETECCIÓN PARA EL ION CLORURO.

	Limite Inferior	Limite Superior	Promedio Yb
1	-0,0157	0,0137	-0,0010
2	-0,0134	0,0210	0,0038
3	-0,0075	0,0299	0,0112
4	-0,0042	0,0143	0,0050
5	-0,0020	0,0213	0,0096
6	-0,0020	-0,0008	-0,0014
7	-0,0033	-0,0004	-0,0019
8	0,0042	-0,0084	-0,0021
9	-0,0037	0,0116	0,0040
10	-0,0182	-0,0021	-0,0101
		Promedio Devia estan	0,0017 0,0063
		LDD	0.02208
		LDC	0.06307
	LD= Yb + 3.23S LD=0.0017+3.23(0.0063)=0.0208 LC= 10 S LC=(10) x (0.0063)		

En la Tabla N° 14, se muestra los resultados son los obtenidos de conductividad eléctrica de 10 lecturas blancos para un intervalo de tiempo de retención de 5-7 minutos para el Ion cloruro. Para los demás componentes referirse a Anexos.

Obteniéndose un Límite de Detección de 0.02208 y el Límite de Cuantificación de 0.06307 para el Ion Cloruro.

Los valores obtenidos de Límites de Detección nos dan un parámetro de la mínima de concentración de aniones que nos proporcionan una señal significativamente distintas de la medida de la señal ruido del blanco .Por lo tanto nos permite obtener una información que el analito existe a ese intervalo pero no se detecta por el equipo .

5.4.1.3 EXACTITUD DEL MÉTODO

A continuación se da un ejemplo del cálculo de porcentaje de recobro para una de las replicas:

$$\% \text{ Recobro} = \frac{\text{Concentración calculada}}{\text{Concentración original}} \times 100$$

Ecuación (5)

$$\% \text{ Recobro} = \frac{19.9517}{20} \times 100 = 99.7585$$

Media Aritmética:

$$\bar{X} = \frac{\sum x}{n}$$

Ecuación (6)

En donde

x es el % Recobro

n el numero de mediciones efectuadas

$$\bar{X} = \frac{993.2245}{10} = 99.3224$$

Desviación Estándar (S):

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

Ecuación (7)

$$S = \frac{\sqrt{10(98652.8315) - (993.2245)^2}}{10(10-1)}$$

Coeficiente de Variación (CV) :

$$CV = (S / \bar{x}) \times 100$$

Ecuación (8)

$$CV = (0.6099 / 99.3224) \times 100 = 0.6140$$

Los resultados obtenidos en el análisis de las 10 muestras de estándar de cloruro de concentración de 20.0.0 ppm se presentan a continuación. Para los demás componentes referirse a Anexos.

TABLA N° 61: RESUMEN DE LOS RESULTADOS DE EXACTITUD PARA CADA UNO DE LOS ANIONES.

ANION	% DE RECOBRO
Cloruro	99.3225
Fluoruro	101.6412
Nitrato	99.5986
Bromuro	99.6996
Fosfato	99.7948
Sulfato	99.5563
Nitrito	100.5663
Bromato	100.5360

El porcentaje de recobro obtenido en los blancos fortificados a 20.0 ppm para cada uno de los aniones fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato,

sulfato y 0.5 ppm para el Ion bromato realizados en una manera independiente se encuentra dentro del rango establecido y con un valor muy aceptable dentro del nivel de aceptación del Protocolo de Validación el cual establece que el promedio aritmético del porcentaje de recobro se incluya en el intervalo del 98-102%. y el coeficiente de variación del porcentaje de recobro no debe ser mayor del 2%.

Estableciéndose por lo tanto una concordancia entre el resultado de las mediciones y el valor de referencia de las soluciones estándares utilizadas y detalladas en el protocolo de validación.

5.4.1.4 PRECISIÓN COMO REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD:

TABLA N° 30 RESULTADOS DE PRECISON COMO REPETIBILIDAD PARA EL ION CLORURO

No.REPLICA	Concentración ppm (x)
1	20,464
2	20,2322
3	20,1163
4	20,2658
5	20,4247
6	20,2707
7	20,4295
Promedio =	20,3147
S =	0.1268
CV =	0.6293

La tabla muestra los resultados de repetibilidad realizados un mismo día y con un mismo analista de un septuplicado de soluciones estándar de referencia de concentración de 20 ppm mg/L del Ion cloruro.

Estas preparaciones fueron independientes de las soluciones estándares para elaborar la curva de calibración cuyas concentraciones son de 10, 20, 30, 40 mg/L (ppm) .

Se muestra el promedio Aritmético calculado, la desviación estándar (S) obtenida por medio de la ecuación (7) y el Coeficiente de Variación (CV) por

medio de la ecuación (8) de la respuesta analítica para el Ion cloruro. Para los demás componentes referirse a Anexos.

$$s = \frac{\sqrt{7(2888.9187) - (203.127)^2}}{10(10-1)} = 0.1268$$

$$CV = (0.1268 / 20.3147) \times 100 = 0.6293$$

TABLA N° 62: RESULTADOS DE REPETIBILIDAD DE CADA UNO DE LOS ANIONES

ANION	CV
Cloruro	0.6293
Fluoruro	0.6293
Nitrato	0.6264
Bromuro	0.3076
Fosfato	0.4672
Sulfato	1.2483
Nitrito	1.500
Bromato	1.1414

Los resultados obtenidos las respuestas analíticas del septuplicado de soluciones estándar de referencia de concentración a 20.0 ppm para los aniones fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato, sulfato realizados en una corrida y 0.5 ppm para el Ion bromato. Se encuentran dentro del rango establecido para el nivel de aceptación del Protocolo de Validación en el cual Coeficiente de Variación debe de ser menor o igual al 1.5%.

Estableciéndose así un grado de concordancia entre los resultados de las mediciones repetidas obtenidas de forma independiente bajo las condiciones de un mismo analista, método, equipo y día de trabajo, resultando el ión bromuro con mayor precisión en el método, mientras que el Ion nitrito dentro de menor precisión expresada como repetibilidad alcanzando el porcentaje máximo permitido de 1.5%.

- Como Reproducibilidad Intralaboratorio:

TABLA N° 38: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPRODUCIBILIDAD PARA EL ION CLORURO.

REPRODUCIBILIDAD	
ANALISTA 1	ANALISTA 2
19,9517	19,6969
19,9912	19,5350
19,9312	19,6829
19,9876	19,7686
20,0856	19,8865
19,8303	19,7899
19,7933	19,6973
19,9907	19,6072
19,7591	19,8024
19,7616	19,8936
Promedio	19,8221
S =	0,14262969
CV =	0,71954773

La Tabla muestra los resultados de la Desviación Estándar (S) y el Coeficiente de Variación (CV) de la respuesta analítica para el Ion cloruro del análisis de 10 replicas de soluciones estándar de referencia del Ion cloruro con concentración

de 20 ppm mg/L, realizadas bajo las mismas condiciones por dos analistas y días diferentes de trabajo. Estas soluciones fueron independientes de las utilizadas para la calibración del equipo, cuyas concentraciones son de 10, 20, 30, 40 mg/L (ppm)

TABLA N°: 63 RESULTADOS OBTENIDOS DE REPRODUCIBILIDAD

ANION	CV
Cloruro	0.7195
Fluoruro	0.7057
Nitrato	1.0061
Bromuro	1.0502
Fosfato	0.7143
Sulfato	0.8302
Nitrito	0.7329
Bromato	1.1458

Los resultados obtenidos las respuestas analíticas de 10 lecturas de soluciones estándar de referencia de concentración a 20.0 ppm para los aniones fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato, sulfato realizados en una corrida y 0.5 ppm para el Ion bromato realizado en una corrida independiente. se encuentran dentro del rango establecido para el nivel de aceptación del Protocolo de Validación en el cual el Coeficiente de Variación debe de ser menor o igual al 2%.

Estableciéndose así un grado de concordancia entre los resultados de las mediciones repetidas obtenidas de forma independiente bajo las condiciones de mismo método, diferentes analistas, y días de trabajo. Comprobándose a su vez que el método posee mayor reproducibilidad intralaboratorio para el Ion fluoruro.

5.4.1.5 IDENTIDAD, SELECTIVIDAD, ESPECIFICIDAD:

TABLA N° 46: RESULTADOS DE IDENTIDAD, SELECTIVIDAD, ESPECIFICIDAD PARA EL ION CLORURO.

LECTURAS	FUENTE		ENVASADA		POTABLE	
	FD	Lectura	FD	Lectura	FD	Lectura
Lectura 1	1	6.3213	1	4.3647	5	19.5917
Lectura 2	1	6.3041	1	4.3195	5	19.5931
Lectura 3	1	6.3193	1	4.3400	5	19.5884
Promedio(\bar{x})		6.3196		4.3414		19.5911
Lectura Fortificada 1	1	11.3578	1	9.3601	5	43.5232
Lectura Fortificada 2	1	11.3659	1	9.3613	5	43.5539
Lectura Fortificada 3	1	11.4048	1	9.3644	5	43.5016
Promedio(\bar{X})		11.3762		9.3619		43.5262
PORCENTAJE DE RECOBRO	101.13%		100.41%		95.74%	

La tabla N° 46 muestra los resultados del análisis de muestras de agua de fuentes envasada y potable para el Ion cloruro analizado en una corrida independiente posteriormente muestra el resultado de fortificación de dichas muestras con estándar de cloruro, calculándose el valor promedio de la muestra

y se le resta el valor medido del analito del material de referencia adicionado y se obtuvo el porcentaje de recobro para cada uno de los aniones.

A continuación se da un ejemplo del cálculo de porcentaje de recobro para un ion cloruro para los resultados de los otros componentes referirse a anexos:

$$\text{Cantidad Calculada} = \frac{\bar{x} \text{ de muestra fortificada} - \bar{x} \text{ de muestra}}{\text{Factor de Dilución}}$$

Ecuación (9)

$$\% \text{ Recobro} = \frac{\text{Concentración calculada}}{\text{Concentración original}} \times 100$$

Ecuación (5)

AGUA DE FUENTE

$$\text{Cantidad Calculada} = \frac{11.3762 - 6.3196}{1} = 5.0566$$

$$\% \text{ Recobro} = \frac{5.0566}{5.0} \times 100 = 100.132\%$$

AGUA ENVASADA

$$\text{Cantidad Calculada} = \frac{9.3619 - 4.3414}{1} = 5.0195$$

$$\% \text{ Recobro} = \frac{5.0195}{5.0} \times 100 = 100.41\%$$

AGUA POTABLE

$$\text{Cantidad Calculada} = \frac{43.5262 - 19.5911}{5} = 4.787$$

$$\% \text{ Recobro} = \frac{4.787}{5.0} \times 100 = 95.740\%$$

TABLA N° 64: RESUMEN DE RESULTADO DE % DE RECOBRO DE AGUAS

% DE RECOBRO			
ANION	FUENTE	ENVASADA	POTABLE
Cloruro	101.3	100.41	95.74
Fluoruro	92.14	97.82	114.00
Nitrato	99.71	98.14	99.74
Bromuro	99.08	99.56	94.14
Fosfato	103.36	106.56	95.2
Sulfato	89.06	91.86	85.2
Nitrito	100.70	97.78	86.16
Bromato	N.R	100,04	N.R

Nota N. R: No realizada

En los resultados obtenidos puede observarse que el promedio aritmético del porcentaje de recobro de las muestras fortificadas de cada uno de los aniones se incluye en el intervalo del 85-115 %. Por lo que existe grado de concordancia para determinar los aniones fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato, sulfato en agua potable, fuente y envasada realizados en una sola corrida y el ión bromato en agua envasada realizados en una corrida independiente lo que demuestra que durante la determinación de Iones no se observo interferencias por otros componentes dentro de la muestra. A su vez pudo verificarse que se obtienen mejores porcentajes de recobro de los aniones en agua envasada en cada uno de los aniones.

5.4.1.6 ROBUSTEZ:

TABLA N° 54: RESULTADOS DE ANALISIS DE VARIANZA OBTENIDOS PARA EL ION CLORURO EN EL DESSARROLLO DE PRUEBA DE ROBUSTEZ.

Cloruro	Sr	F(exp)	F (tab)	Conclusión
Condición 1 Concentración ppm	3.0047	1	21.2	F _{exp} < F _{tab}
57.41				
6.11				
56.23				
Condición 2 Concentración ppm	0.7184	7.36	21.2	F _{exp} < F _{tab}
62.93				
62.93				
57.72				

La tabla N° 54 muestra el resultado del análisis de varianza del Ion cloruro mediante la prueba de robustez de 3 repeticiones de la muestra de ínter comparación A1 BOTTLE N°: 008 del Organismo Argentino de Acreditación (O.A.A). En el cual se determinó que no existe diferencia significativa según la prueba F con un nivel de significancia del 1%, con lo que se establece que el método es repetible en el intervalo de concentraciones de trabajo.

Para ello se determino un valor experimental F que se determinado de la siguiente manera:

$$F = \frac{S_b}{S_w}$$

Ecuación (10)

En donde S_b es la Varianza Inter-muestras

(S_w) es la varianza Intra-muestras

La varianza Intra-muestras (S_w) se calculo de la siguiente manera

$$S_w = \frac{S_1 + S_2}{N \text{ de muestras}}$$

Ecuación (11)

y la Varianza Inter-muestras S_b

$$S_b = (n) \times S_{\bar{x}}$$

Ecuación (12)

en donde (S_x)es la varianza de los valores medios de las muestras

$$S_{\bar{x}} = \frac{\sum (X_i - \mu)^2}{K - 1}$$

Ecuación (13)

y μ el la media poblacional estimada promediando las dos medias muestrales

$$\mu = \frac{\bar{x}_1 + \bar{x}_2}{K}$$

Ecuación (14)

El valor de F experimental se comparo con el valor de F de la tabla de distribución F del apéndice (Ftab), que debe tener n1-2 grados de libertad en el numerador y n2-2 grados de libertad en el denominador y un nivel de significancia del 1%. Una vez que se tienen los valores de Fexp y Ftab se confirma una de las hipótesis que se establece a continuación.

- 1). Si $F_{exp} < F_{tab}$ se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre ambas condiciones de trabajo que se están comparando y el método cumple con la condición de robustez en las condiciones de trabajo.

- 2). Si $F_{exp} > F_{tab}$ se confirma la hipótesis alterna, es decir que existen diferencias estadísticas significativas entre las condiciones de trabajo que se están comparando y el método no cumple con la condición de robustez en las condiciones de trabajo.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para el Ion cloruro

$$S_w = \frac{(3.0047 + 0.7184)}{2} = 1.861$$

$$\mu = \frac{61.195 + 56.583}{2} = 58.89$$

$$S_x^- = \frac{(61.1949 - 58.89)^2}{1} = 10.633$$

$$S_b = 3(10.6335) = 31.900$$

$$F = \frac{31.9005}{1.8615} = 17.36$$

Confirmándose con los resultados la hipótesis nula, es decir, no existe diferencias estadísticamente significativas entre los resultados obtenidos en las muestra ínter laboratorios realizadas bajo las diferentes condiciones de trabajo.

Para los demás componentes referirse a anexos a excepción del ión bromato que pudo comprobarse que al analizar muestras previo tratamiento con etilendiamina y cartuchos de Ag y evaluando en la misma corrida al Ion bromuro este no era adaptable al método ya que el tiempo de retención del Ion

bromato que se obtenía en la curva de calibración era de 11.48 minutos y a la hora de preparación de fortificación y preparación de las muestras este tiempo era desplazado a 14 minutos aproximadamente.

Los resultados obtenidos del tratamiento estadístico del análisis de varianza (ANOVA) realizado a los aniones cloruro sulfato nitrato y fluoruro, mediante la prueba F en donde $F_{exp} < F_{tab}$ confirman la hipótesis nula. Demostrando que no existe diferencia significativa con las condiciones establecidas con un nivel de significación del 1%. Por lo que se establece que el método es repetible en dichas condiciones de trabajo y no es afectado en las condiciones reflejadas en el Protocolo de Validación proporcionando fiabilidad durante el uso en ambas condiciones de trabajo.

En cambio para las muestras utilizadas para determinar el Ion bromato previo tratamiento con etilendiamina y cartuchos de Ag y evaluando en la misma corrida al Ion bromuro pudo verificarse su falta de adaptabilidad al método en muestras de agua envasada ya que el tiempo de retención del Ion bromuro era desplazado al realizar el tratamiento de la muestra y no pudo cuantificarse en la curva de calibración establecida para este ya que en la preparación de las soluciones estándares no se trató previamente al igual que la muestra debido a que la etilendiamina disminuye el tiempo de vida útil de la columna cromatográfica. Por lo que se optó por la preparación exclusivamente de la

muestra no de las soluciones estándares utilizadas para la calibración del método.

En este sentido se recomienda analizar el Ion bromuro junto con los otros aniones y el Ion bromato de forma independiente.

5.5 PLAN DE MANTENIMIENTO PARA EL CROMATÓGRAFO DE IONES
DIONEX DX- 320.

El mantenimiento del equipo deberá realizarse dentro de un periodo que no exceda los 12 meses por personal que demuestre la competencia técnica para la realización de esta actividad y quien a su vez definirá las actividades a realizar encaminadas a prevenir, o en su caso corregir un mal funcionamiento del equipo dependiendo de las horas de uso y del estado de este. Las operaciones de mantenimiento preventivo del sistema podrá incluir cambio de los pistones de la bomba, sellos de los pistones, sellos de backup y conjunto de la aguja del inyector automático ,verificación de la señal ruido, Limpieza interna y todas aquellas revisiones, sustituciones, reposiciones de cualquiera de sus partes que deberá anotarse en la Ficha de Registro de Mantenimiento.

TABLA N° 58 MODELO DE FICHA DE MANTENIMIENTO PARA EL EQUIPO
DIONEX DX- 320.

EQUIPO:	OPERACIÓN		TIPO DE MANTENIIMIENTO:	
	1		PROCEDIMIENTO:	
	NUMERO DE SERIE:	2		
	MARCA:	3		
	MODELO:	4		
UBICACION:	5			
OBSERVACION :	FECHA DE MANTENIMIENTO:	FIRMA DEL RESPONSABLE	PROXIMO MANTENIMINETO	

VII. CONCLUSIONES

1. Los resultados de la validación, así como la documentación presentada permiten obtener resultados confiables que darán mayor credibilidad al análisis de cada uno de los aniones estudiados, así mismo, es un paso que permitirá obtener la acreditación de dicha técnica de análisis cumpliendo uno de los requisitos establecidos por la NORMA SALVADOREÑA ISO/ IEC: 17025:2005 (5.4.5 Validación de método).
2. Se ha demostrado que en las condiciones de trabajo empleadas y en los intervalos de concentración mostrados para cada analito en estudio, las pruebas de linealidad son satisfactorias tal y como lo establece el Protocolo de validación cual no debe ser menor o igual de 0.98.
3. Los límites de detección y de cuantificación, indican que son sensibles y cuantificables para los aniones establecidos como perjudiciales a la salud en aguas para consumo humano, como lo son Fluoruro, Nitrato, Nitrito. Según los criterios establecidos por la EPA y la Norma Salvadoreña a excepción de Ion bromato con el cual no pudo lograrse este nivel de cuantificación.

4. En la determinación de exactitud de la metodología, se obtuvo una concordancia entre el resultado y el valor de referencia debido a que el porcentaje de recobro se mantiene dentro del rango de 98-102% aceptado.
5. En la determinación de la precisión del método, donde se establecieron los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad, se establece que el método es igualmente preciso tanto cuando es aplicado por un analista como cuando se aplica por 2 analistas diferentes, en las mismas condiciones de laboratorio y en días diferentes de trabajo.
6. Para la determinación de Identidad Selectividad y especificidad se establece que existe grado de concordancia para determinar los aniones en las diferentes matrices analizadas cumpliendo que el promedio aritmético del porcentaje de recobro de las muestras fortificadas de cada uno de los aniones se incluye en el intervalo del 85-115 %.
7. Se determina que el método es robusto para las condiciones estudiadas de los aniones cloruro sulfato nitrato y fluoruro. A excepción de la del Ion bromato que indica que no es robusto en el análisis simultáneo de bromuro para la condición establecida.

VIII. RECOMENDACIONES

1. Cumplir con los otros requerimientos establecidos por la NORMA SALVADOREÑA ISO/ IEC: 17025:2005, para poder así acreditar dicha técnica de análisis en el menor tiempo posible.
2. Que para lograr el límite de detección del Ion bromato de 0.01 ppm se debe adquirir un loop y jeringa de inyección de mayor capacidad aumentando así el volumen de inyección de la muestra.
3. Realizar la lectura de 3 Blancos sucesivos después de las lecturas de muestras preparadas para el análisis de Ion bromato para evitar de alguna manera que la etilendiamina se acumule en la columna y esta pueda disminuir tiempo de vida útil.
4. Efectuar el análisis de Ion bromato de manera independiente al Ion bromuro con el loop de inyección establecido para este análisis de 180 μ L y realizar el análisis de Ion bromuro deberá realizarse en la corrida utilizando el loop de 50 μ L junto a los otros aniones evaluados en la validación.

5. Validar el método de Cromatografía Iónica para análisis de vapor geotérmico a bajas concentraciones para los aniones cloruro y sulfato ya que es un tipo de matriz que difiere de las incluidas en el presente estudio.

6. Determinar el periodo de tiempo en el que deberán evaluarse los parámetros de desempeño, es decir con que frecuencia o en que condiciones y determinar aquellos parámetros a repetir si se realiza cambio de columna, analista, etc.

7. Lavar los viales en autoclave utilizando agua destilada y posteriormente agua desionizada para evitar que se vea afectados por contaminación cruzada por algún tipo de material o jabón.

BIBLIOGRAFIA.

1. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation (APHA-AWWA-WEF). 1998 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington, United States. p.4.1-4.9.
2. Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México, A.C. 2002 Guía de Validación Métodos Analíticos. Edición 2002. p. 8-52.
3. CONACYT. (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) NSR ISO/ IEC 17025:2005. Norma Salvadoreña Requisitos Generales para la Competencia de Laboratorios de Prueba y Calibración. San salvador, El Salvador. Ed. CONACYT 2005. p.18-22
4. CONACYT. (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) NSO13.07.01:97 Compendio de Norma Técnica de Calidad de Agua Potable. El Salvador. Ed. CONACYT 1997. p.2-35.
5. MSPAS Ministerio de Salud Pública y Asistencia Social NSO 13.07.02:98 Agua, Agua Envasada Norma Salvadoreña Obligatoria. Republica de El Salvador 1998.p.3-8

6. Dionex Corporation. Fast Analysis of Anions in Drinking Water by Ion Chromatography (en línea). Consultado el 3 de Abril del 2006. Disponible en línea en [http://www1.dionex.com/en-us/webdocs/4083 AN133_V23.pdf](http://www1.dionex.com/en-us/webdocs/4083_AN133_V23.pdf).
7. Departament of Scientific and Industrial Research Petone, 1989 4th edition Collection and Analysis of Geothermal and Volcanic water and Gas Discharges p. 3-15
8. EURACHEM. 1998. The Fitness for Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, Primera Edición en Internet. p. 15-61.
9. Dionex Corporation. Trace Level Determination of Bromate in Ozonated Drinking Water Using Ion Chromatography (en línea). Consultado el 28 de noviembre del 2006. Disponible en línea en [http://www1.dionex.com/en-us/webdocs/4083 ANV101f](http://www1.dionex.com/en-us/webdocs/4083_ANV101f).
10. Ramis-Ramos, G. y García Álvarez-Coque, M.C. 2001 Quimiometría, Editorial Casa Síntesis S.A Madrid, España. p. 108-132.

11. EPA. U.S. Environmental Protection Agency, National Primary Drinking Water Regulations (en línea) consultado el 20 de agosto del año 2006. Disponible en E:\tesis\TODAS\Drinking Water Contaminants Safewater Water US EPA.htm

12. Química Nova. Validação do método de determinação simultânea dos íons brometo e bromato por cromatografia iônica em águas de consumo humano. (en línea) consultado el 20 de noviembre del año 2006. Disponible en http://www.scielo.br/php?scrip=arttex&pid=S01100-40422004000300024

13. EPA. Environmental Protection Agency Determination of bromate in drinking waters by ion chromatography inductively coupled plasma - mass spectrometry. (en línea) consultado en septiembre del 2006. Disponible en: http://www.epa.gov/nerlcwww/m_321_8pdf.

14. EPA. Environmental Protection Agency. El agua de grifo lo que usted debe saber (en línea) consultado en septiembre del 2006. www.book_waterontap_enespanol_full.pdf.

15. LA GEO S.A de C.V.El Salvador 2006 INTI – OAA – IAAC T 001

Programa de Ensayo de Aptitud “Análisis de Aguas” Formulario de
Resultados.

GLOSARIO.

Agua Envasada: Es aquella apta para el consumo humano, contenida en recipientes apropiados, aprobados por la autoridad competente y con cierre hermético inviolable, el cual deberá permanecer en tal condición hasta que llegue a manos del consumidor final.

Agua Potable: Es el agua apta para el consumo humano, la cual debe estar exenta de organismos capaces de provocar enfermedades y de elementos o sustancias que pueden producir efectos fisiológicos perjudiciales, cumpliendo con los requisitos de la Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 13.07.01:97 .

Calidad: Grado en el que un conjunto de características inherentes cumple con los requisitos.

Exactitud de la Medida: Grado de Concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado.

Nota: Cuando el termino exactitud se aplica a un conjunto de resultados de mediciones implica una combinación de los componentes aleatorios y un error sistemático común o componentes del sesgo.

Fuente aprobada: Cuando se usa en referencia al agua producto de la planta o al agua de operaciones, se refiere a la fuente de agua y al agua que

de ella se obtiene, ya sea esta un nacimiento, un pozo artesiano, un pozo perforado o agua suplida por la municipalidad o de cualquier otra fuente, la cual haya sido inspeccionada, muestreada, analizada y asegurada que tiene calidad sanitaria de acuerdo a las leyes y regulaciones del estado y agencias gubernamentales que tengan jurisdicción sobre ella. La presencia en la planta de certificados o notas de aceptación vigentes de las agencias del gobierno o de otras agencias que tengan jurisdicción, hacen constar que la fuente de agua ha sido aprobada.

Laboratorio Acreditado: Es el laboratorio que asegura resultados contables de acuerdo al laboratorio de referencia nacional.

Limite de Cuantificación: Es el límite mínimo o la cantidad mínima de sustancia que deberá estar presente antes que un método se considere capaz de entregar resultados cuantitativos. En otras palabras, es la concentración mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de desviación estándar relativa (RDS) del 10%.

Por convención IUPAC, define que este Límite de Cuantificación es igual a:
 $LDQ = 10 S$ en donde, S es la desviación estándar estimada al mínimo nivel de medición.

Limite de Detección: La menor concentración /cantidad del analito que puede ser detectado, pero no necesariamente cuantificado bajo las condiciones establecidas de las prueba. Por convección se acepta que este

límite de detección es igual a: $LDD = 3 S$ en donde, S es la desviación estándar estimada al mínimo nivel de medición.

Linealidad / función de respuesta: Es la relación entre la concentración del analito y la respuesta del método. Esta relación, denominada comúnmente curva patrón o curva de calibración, no tiene por que ser lineal para que el método sea eficaz. Cuando no sea posible la linealidad para un método, se deberá encontrar un algoritmo adecuado.

Material de referencia (MR): Sustancia ó mezcla de sustancias de composición conocida dentro de límites especificados y en la que una o más de sus propiedades están bien definidas para ser usadas en la calibración de un instrumento, la evaluación de un método de medición o la asignación de los valores a materiales.

Muestras adicionadas: Esta referencia es la que posee un nivel de trazabilidad menor ya que tiene la desventaja de que el analito adicionado puede tener un comportamiento diferente al que se encuentra en la muestra. No obstante, es una de las referencias más utilizadas ya que muchas veces no se dispone de referencias con un nivel de trazabilidad mayor.

Material de referencia certificado (MRC): Material de referencia acompañado de un certificado en el cual uno ó mas valores de sus propiedades están definidos en un procedimiento que establece su

trazabilidad con una realización exacta de la unidad en la que se expresan los valores de la propiedad para la cual cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con la indicación de un nivel de confianza.

Parámetros de Desempeño: Parámetro específico a estudiar en un protocolo de validación.

Precisión: Es el grado de concordancia entre resultado de mediciones obtenidas independientemente bajo condiciones establecidas.

La precisión depende sólo de la distribución de errores aleatorios y no tiene ninguna relación con el valor verdadero o el especificado.

La medida de precisión se expresa en términos de imprecisión y se calcula como la desviación estándar de los resultados de las mediciones. Una menor precisión se refleja por una mayor desviación estándar.

Resultados de ensayos independientes significan resultados obtenidos sin la influencia de un resultado precedente del mismo material o similar. Las medidas de precisión cuantificadas dependen de una manera crítica de las condiciones estipuladas.

Protocolo de Validación: Descripción de pruebas específicas para demostrar que un proceso da resultados que cumplen con los criterios preestablecidos de manera consistente.

Repetibilidad: Precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, con el operador, utilizando el mismo instrumento de medida y durante un corto intervalo de tiempo.

Reproducibilidad: Precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método sobre el mismo mensurado, con diferentes operadores, diferentes equipos de medida en diferentes laboratorios, etc.

Robustez: Medida de la capacidad de un procedimiento analítico para no ser afectado por variaciones pequeñas pero deliberadas en parámetros del método. La robustez proporciona una indicación de la fiabilidad del método durante su uso normal.

Selectividad / Especificidad: El grado por el cual un método puede determinar un analito particular dentro de una mezcla compleja, sin ser interferido por otros componentes de la mezcla.

Sensibilidad del método: Es la capacidad de respuesta del método a pequeñas variaciones en la concentración del analito.

Validación: Confirmación mediante el suministro de evidencia objetiva que se han cumplido requisitos para una utilización específica prevista.

ANEXOS N° 1

RESULTADOS OBTENIDOS DE LINEALIDAD.

TABLA N° 7: RESULTADOS DE LINEALIDAD PARA LAS TRES REPLICAS DE LOS ESTANDARES DE ION FLUORURO.

Concentración mg/L (ppm)	Áreas 1 $\mu\text{s}^* \text{min}$	Áreas 2 $\mu\text{s}^* \text{min}$	Áreas 3 $\mu\text{s}^* \text{min}$	Área promedio $\mu\text{s}^* \text{min}$
5	2.3110	2.7550	20.8031	2.6230
10	4.6940	5.688.	5.5829	5.3216
20	11.0840	11.1060	11.0375	11.0758
30	15.9900	16.0600	16.6115	16.2205
40	20.8010	20.5860	20.7021	20.6964
50	24.9570	25.1970	25.1315	25.0952

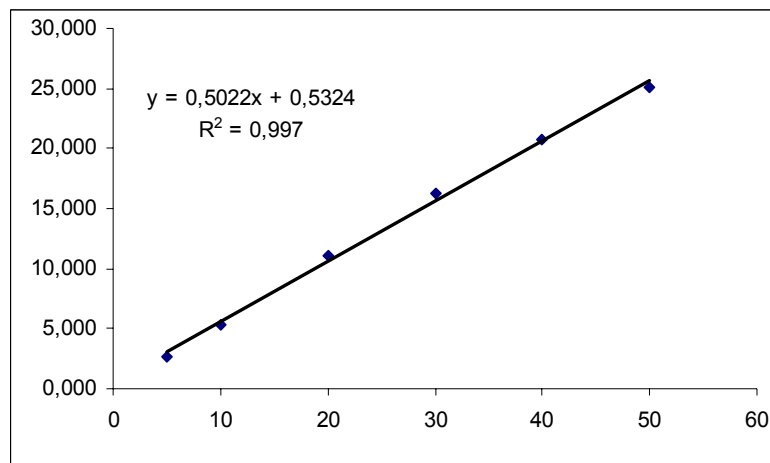


Fig. N° 18 Gráfica que representa los resultados promedios obtenidos en la Tabla N°7 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre área promedio obtenido versus la concentración durante el análisis de fluoruro por cromatografía iónica.

TABLA N° 8: RESULTADOS DE LINEALIDAD PARA LAS TRES REPLICAS DE LOS ESTANDARES DE ION NITRITO.

Concentración mg/L (ppm)	Áreas 1 μs* min	Áreas 2 μs* min	Áreas 3 μs* min	Área promedio μs* min
5	0.9817	1.1463	1.1408	1.0896
10	1.9965	2.2924	2.3238	2.2042
20	4.9148	4.9183	4.8533	4.8955
30	7.4937	7.5404	7.3309	7.4550
40	10.2038	10.0316	10.1424	10.1259
50	12.7270	13.0268	12.8093	12.8544

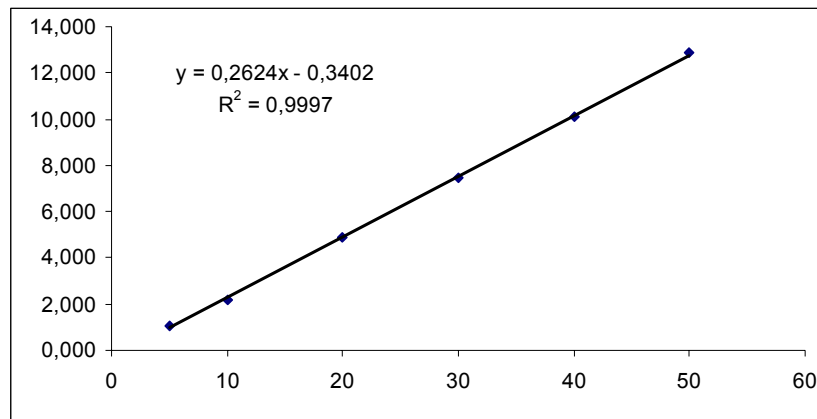


Fig. N° 19 Gráfica que representa los resultados promedios obtenidos en la TABLA N° 8 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre área promedio obtenido versus la concentración durante el análisis de nitrito por cromatografía iónica.

TABLA N° 9: RESULTADOS DE LINEALIDAD PARA LAS TRES REPLICAS DE LOS ESTANDARES DE ION NITRATO

Concentración mg/L (ppm)	Áreas 1 μs* min	Áreas 2 μs* min	Áreas 3 μs* min	Área promedio μs* min
5	0.8270	0.9552	0.9987	0.9270
10	1.6764	1.9595	1.9389	1.8583
20	4.079	4.0750	4.0761	4.2758
30	6.2122	6.2489	6.1725	6.2112
40	8.9041	8.6394	8.6964	8.7466
50	11.2403	11.3053	11.4056	11.3171

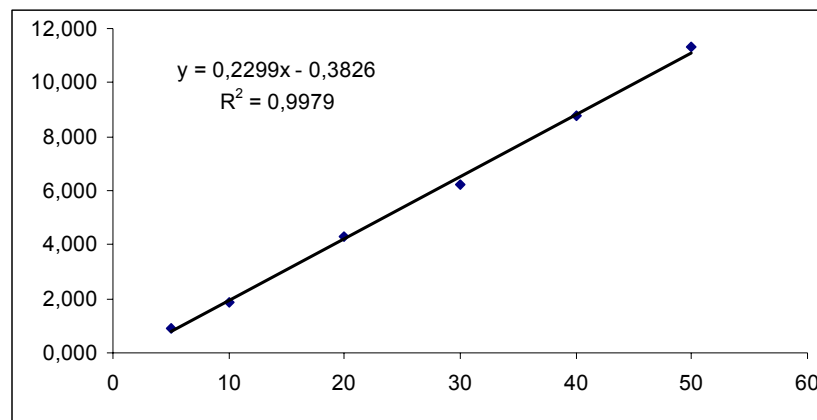


Fig. N° 20 Gráfica que representa los resultados promedios obtenidos en la TABLA N° 9 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre área promedio obtenido versus la concentración durante el análisis de nitrato por cromatografía iónica.

TABLA N° 10: RESULTADOS DE LINEALIDAD PARA LAS TRES REPLICAS DE LOS ESTANDARES DE ION BROMURO.

Concentración mg/L (ppm)	Áreas 1 μs* min	Áreas 2 μs* min	Áreas 3 μs* min	Área promedio μs* min
5	0.6627	0.7489	0.7602	0.72939
10	1.3278	1.5381	1.5257	1.4639
20	3.2154	3.2151	3.1832	3.2046
30	4.9331	4.9607	4.8823	4.9554
40	6.9267	6.8103	6.8975	6.8782
50	8.8920	8.9236	8.9286	8.9147

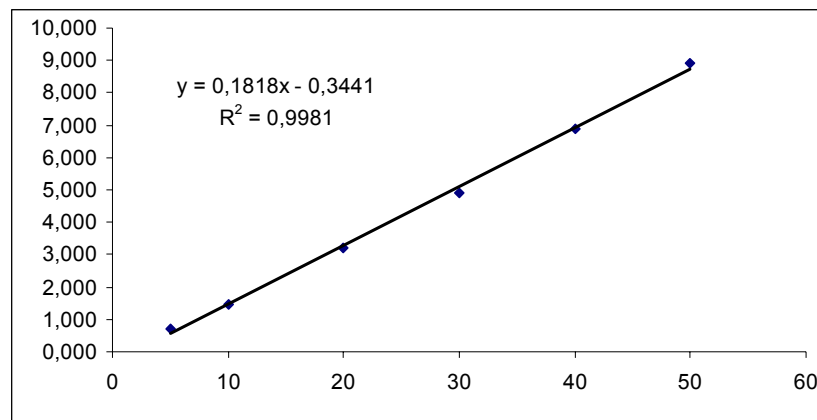


Fig. N° 21 Gráfica que representa los resultados promedios obtenidos en la Tabla N° 10 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre área promedio obtenido versus la concentración durante el análisis de bromuro por cromatografía iónica.

TABLA N° 11: RESULTADOS DE LINEALIDAD PARA LAS TRES REPLICAS DE LOS ESTANDARES DE ION FOSFATO.

Concentración mg/L (ppm)	Áreas 1 μs* min	Áreas 2 μs* min	Áreas 3 μs* min	Área promedio μs* min
5	0.3544	0.4924	0.5017	0.4495
10	0.7937	0.9871	0.9908	0.9239
20	2.0300	2.0700	2.0605	2.0535
30	3.1774	3.1911	3.1012	3.1566
40	4.0021	4.2931	4.3582	4.2178
50	5.6042	5.5266	5.6360	5.5889

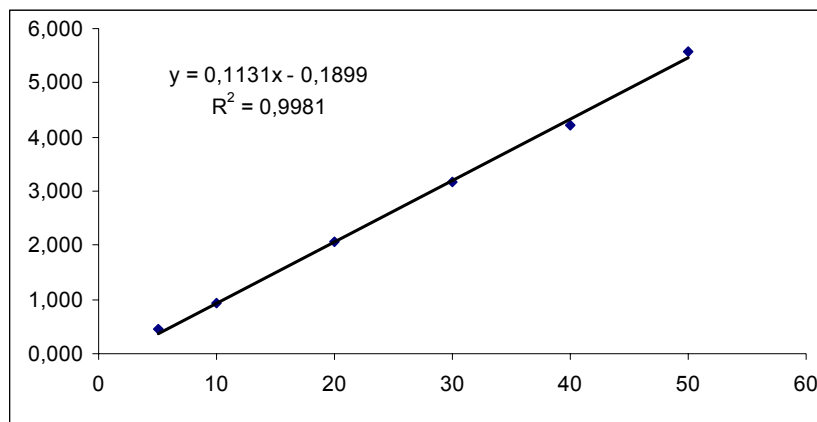


Fig. N° 22. Gráfica que representa los resultados promedios obtenidos en la Tabla N° 11 de la prueba de linealidad, donde establece la relación existente entre área promedio obtenido versus la concentración durante el análisis de fosfato por cromatografía iónica.

TABLA N° 12: RESULTADOS DE LINEALIDAD PARA LAS TRES REPLICAS DE LOS ESTANDARES DE ION SULFATO.

Concentración mg/L (ppm)	Áreas 1 µs* min	Áreas 2 µs* min	Áreas 3 µs* min	Área promedio µs* min
5	1.0273	1.2570	1.4469	1.2437
10	2.0581	2.5247	2.5258	2.3695
20	5.3257	5.3330	5.2447	5.3011
30	8.1103	8.1470	7.9676	8.0750
40	11.0238	11.0606	11.1295	11.0713
50	14.2336	14.1243	14.2588	14.2056

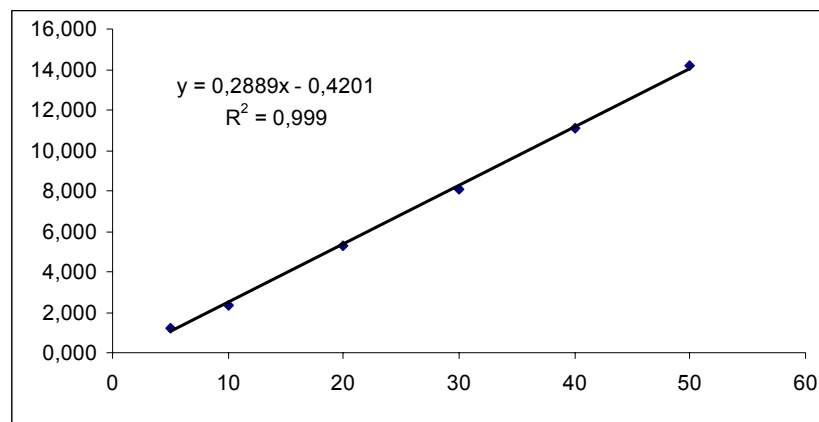


Fig. N° 23. Gráfica que representa los resultados promedios obtenidos en la Tabla N° 12 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre área promedio obtenido versus la concentración durante el análisis de Sulfato por cromatografía iónica.

TABLA N° 13: RESULTADOS DE LINEALIDAD PARA LAS TRES REPLICAS DE LOS ESTANDARES DE ION BROMATO.

Concentración mg/L (ppm)	Áreas 1 μs* min	Áreas 2 μs* min	Áreas 3 μs* min	Área promedio μs* min
0.05	0.0136	0.0142	0.0140	0.0139
0.1	0.0296	0.0264	0.0285	0.0282
0.5	0.1520	0.1477	0.1458	0.1485
1.0	0.3057	0.2916	0.2636	0.2870
1.5	0.4404	0.4624	0.4069	0.4366
2.0	0.6005	0.5987	0.5672	0.5888

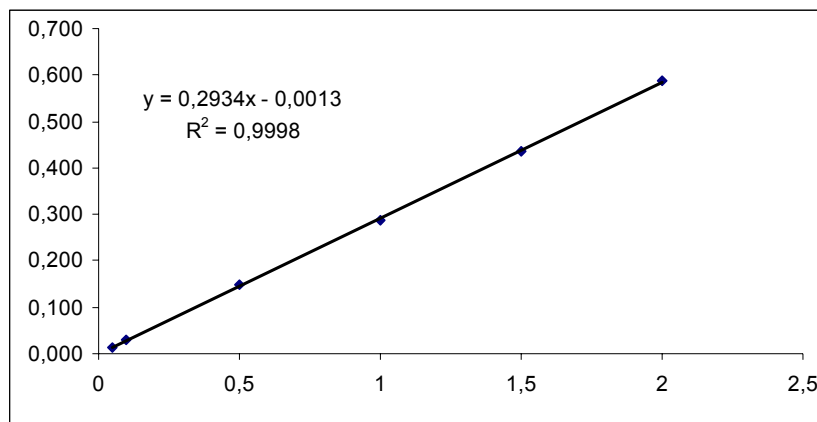


Fig. N° 24. Gráfica que representa los resultados promedios obtenidos en la Tabla N° 13 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre área promedio obtenido versus la concentración durante el análisis de Bromato por cromatografía iónica en una corrida independiente con un loop de 180μL.

ANEXO N° 2

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DE LIMITE DE
DETECCION Y CUANTIFICACION.

TABLA N° 15. RESULTADOS DE LIMITE DE CUANTIFICACIÓN Y
DETECCIÓN PARA EL ION FLUORURO.

	Límite inferior	Límite superior	Promedio Yb
1	-0,0875	-0,0158	-0,0516
2	-0,1202	-0,0135	-0,0669
3	-0,0815	-0,0057	-0,0436
4	-0,1058	-0,0034	-0,0546
5	-0,1065	-0,0012	-0,0538
6	-0,1073	-0,0023	-0,0548
7	-0,1077	-0,0060	-0,0569
8	-0,1069	-0,0022	-0,0546
9	-0,1120	-0,0036	-0,0578
10	-0,1075	-0,0184	-0,0630
		Promedio	-0,0557
		S = 0,0063	
		LDD = 0.0355	
		LDC = 0.0630	

En la Tabla N° 15 se muestran los resultados obtenidos de conductividad eléctrica de 10 lecturas blancos para un intervalo de tiempo de retención de 3-5 minutos para el Ion Fluoruro.

TABLA N° 16 RESULTADOS DE LIMITE DE CUANTIFICACIÓN Y DETECCIÓN PARA EL ION NITRITO.

	Limite inferior	Limite superior	Promedio Yb
1	0,0013	0,0043	0,0028
2	-0,0081	-0,0028	-0,0054
3	-0,0037	0,0072	0,0018
4	-0,0030	0,0039	0,0005
5	0,0031	0,0098	0,0064
6	0,0022	0,0074	0,0048
7	-0,0048	0,0002	-0,0023
8	0,0043	0,0120	0,0081
9	-0,0020	0,0035	0,0008
10	-0,0150	-0,0099	-0,0124
		Promedio	0,0005
		S =	0.0060
		LDD =	0.0202
		LDC=	0.060

La Tabla N° 16 muestra los resultados obtenidos de conductividad eléctrica de 10 lecturas blancos para un intervalo de tiempo de retención de 7-10 minutos para el Ion Nitrito.

TABLA N° 17 RESULTADOS DE LIMITE DE CUANTIFICACIÓN Y DETECCIÓN PARA EL ION NITRATO.

	Limite inferior	Limite superior	Promedio Yb
1	0,0064	0,0099	0,0082
2	-0,0042	0,0097	0,0028
3	-0,0056	0,0099	0,0022
4	0,0010	0,0062	0,0036
5	0,0078	0,0133	0,0105
6	-0,0260	0,0036	-0,0112
7	-0,0042	-0,0007	-0,0025
8	0,0070	0,0150	0,0110
9	0,0014	0,0141	0,0078
10	-0,0157	-0,0077	-0,0117
		Promedio	0,0021
		S =	0.0082
		LDD =	0.02660
		LDC =	0.082

En la Tabla N° 17 se muestran los resultados obtenidos de conductividad eléctrica de 10 lecturas blancos para un intervalo de tiempo de retención de 13-16 minutos para el Ion Nitrato.

TABLA N° 18 RESULTADOS DE LIMITE DE CUANTIFICACIÓN Y DETECCIÓN PARA EL ION BROMURO.

	Limite inferior	Limite Superior	Promedio Yb
1	0,0030	0,0071	0,0051
2	-0,0030	0,0008	-0,0011
3	-0,0056	-0,0003	-0,0030
4	0,0008	0,0056	0,0032
5	0,0039	0,0119	0,0079
6	0,0011	0,0055	0,0033
7	-0,0050	0,0010	-0,0020
8	0,0058	0,0096	0,0077
9	0,0003	0,0073	0,0038
10	-0,0116	-0,0084	-0,0100
	Promedio		0,0015
	S =		0.0052
	LDD=		0.01837
	LDC=		0.0522

En la Tabla N° 18 se muestra los resultados obtenidos de conductividad eléctrica de 10 lecturas blancos para un intervalo de tiempo de retención de 10-13 minutos para el Ion Bromuro.

TABLA N° 19 RESULTADOS DE LIMITE DE CUANTIFICACIÓN Y DETECCIÓN PARA EL ION FOSFATO.

	Limite inferior	Limite superior	Promedio Yb
1	0,0033	0,0119	0,0076
2	-0,0034	0,0119	0,0043
3	-0,0098	0,0099	0,0000
4	0,0035	0,0087	0,0061
5	0,0106	0,0142	0,0124
6	-0,0032	0,0070	0,0019
7	-0,0012	0,0084	0,0036
8	0,0088	0,0177	0,0133
9	0,0021	0,0052	0,0036
10	-0,0171	-0,0126	-0,0149
		Promedio	0,0038
		S =	0.0078
		LDD =	0.0252
		LDC =	0.0781

En la Tabla N° 19 se muestran los resultados obtenidos de conductividad eléctrica de 10 lecturas blancos para un intervalo de tiempo de retención de 16- 18.5 minutos para el Ion Fosfato.

TABLA N° 20 RESULTADOS DE LIMITE DE CUANTIFICACIÓN Y DETECCIÓN PARA EL ION SULFATO.

	Limite inferior	Limite superior	Promedio Yb
1	0,0054	0,0135	0,0094
2	-0,0059	0,0047	-0,0006
3	-0,0115	-0,0007	-0,0061
4	0,0052	0,0240	0,0146
5	0,0107	0,0317	0,0212
6	0,0162	0,0113	0,0137
7	0,0003	0,0032	0,0018
8	0,0110	0,0188	0,0149
9	0,0005	0,0184	0,0094
10	-0,0160	0,0003	-0,0078
		Promedio	0,0071
		S =	0.0097
		LDD =	0.0385
		LDC =	0.0974

En la Tabla N° 20 se muestran los resultados obtenidos de conductividad eléctrica de 10 lecturas blancos para un intervalo de tiempo de retención de 18.5 - 23 minutos para el Ion Sulfato.

TABLA N° 21 RESULTADOS DE LIMITE DE CUANTIFICACIÓN Y DETECCIÓN PARA EL ION BROMATO.

	Limite inferior	Limite superior	Promedio Yb
1	-0,0294	-0,0198	-0,0246
2	-0,0390	-0,0250	-0,0320
3	-0,0436	-0,0250	-0,0343
4	-0,0412	-0,0219	-0,0315
5	-0,0430	-0,0231	-0,0330
6	-0,0268	-0,0120	-0,0194
7	-0,0469	-0,0289	-0,0379
8	-0,0428	-0,0240	-0,0334
9	-0,0365	-0,0145	-0,0255
10	-0,0400	-0,0226	-0,0313
Promedio			-0,0303
S =			0.0055
LDD =			0.0185
LDC =			0.0549

En la Tabla N° 21 se muestran los resultados obtenidos de conductividad eléctrica de 10 lecturas blancos para un intervalo de tiempo de retención de 4.8-6.3 minutos para el Ion Bromato realizado en una corrida independiente con un loop de 180µL.

ANEXO N° 3

RESULTADOS DE EXACTITUD.

TABLA N° 23 RESULTADOS DE EXACTITUD DEL ION FLUORURO.

N° de replica	Concentración ppm	% Recobro
1	20,2902	101,4510
2	20,3148	101,5740
3	20,3564	101,7820
4	20,2948	101,4740
5	20,2204	101,1020
6	20,3425	101,7125
7	20,3424	101,7120
8	20,2894	101,4470
9	20,4023	102,0115
10	20,4292	102,1460
	Promedio	101,6412
	S =	0.3017
	CV=	0.2968

Resultados obtenidos del análisis de muestra con una cantidad conocida de estándar de Fluoruro hasta obtener una concentración de 20.0 mg/L (ppm).

TABLA N° 24 RESULTADOS DE EXACTITUD DEL ION NITRITO.

N° de replica	Concentración ppm	% Recobro
1	20,1330	100,6650
2	20,1016	100,5080
3	20,0523	100,2615
4	20,1140	100,5700
5	20,0447	100,2235
6	20,0445	100,2225
7	20,0409	100,2045
8	20,1960	100,9800
9	20,2112	101,0560
10	20,1944	100,9720
	Promedio	100,5663
	S =	0.3433
	CV =	0.3393

Resultados obtenidos del análisis de muestra con una cantidad conocida de estándar de Nitrito hasta obtener una concentración de 20.0 mg/L (ppm).

TABLA N° 25 RESULTADOS DE EXACTITUD DEL ION NITRATO.

N° de replica	Concentración ppm	% Recobro
1	19,9687	99,8435
2	19,7449	98,7245
3	19,9218	99,6090
4	19,9788	99,8940
5	20,0345	100,1725
6	19,8817	99,4085
7	19,9305	99,6525
8	19,7081	98,5405
9	20,1501	100,7505
10	19,8780	99,3900
	Promedio	99,5986
	S =	0.6472
	CV =	0.6498

Resultados obtenidos del análisis de muestra con una cantidad conocida de estándar de Nitrato hasta obtener una concentración de 20.0 mg/L (ppm).

TABLA N° 26 RESULTADOS DE EXACTITUD DEL ION BROMURO.

N° de replica	Concentración ppm	% Recobro
1	19,9023	99,5115
2	19,9188	99,5940
3	20,0035	100,0175
4	19,8007	99,0035
5	19,8062	99,0310
6	20,0243	100,1215
7	19,8100	99,0500
8	20,0649	100,3245
9	20,0181	100,0905
10	20,0503	100,2515
	Promedio	99,6996
	S =	0.5299
	CV =	0.5315

Resultados obtenidos del análisis de muestra con una cantidad conocida de estándar de Bromuro hasta obtener una concentración de 20.0 mg/L (ppm).

TABLA N° 27 RESULTADOS DE EXACTITUD DEL ION FOSFATO.

N° de replica	Concentración ppm	% Recobro
1	19,8451	99,2255
2	19,8271	99,1355
3	20,0042	100,0210
4	19,9093	99,5465
5	19,999	99,9950
6	20,0403	100,2015
7	20,1356	100,6780
8	19,9268	99,6340
9	19,968	99,8400
10	19,9342	99,6710
	Promedio	99,7948
	S =	0.4595
	CV =	0.4605

Resultados obtenidos del análisis de muestra con una cantidad conocida de estándar de Fosfato hasta obtener una concentración de 20.0 mg/L (ppm).

TABLA N° 28: RESULTADOS DE EXACTITUD DEL ION SULFATO.

N° de replica	Concentración ppm	% Recobro
1	19,8191	99,0955
2	19,8592	99,2960
3	19,6975	98,4875
4	20,5542	102,7710
5	19,9003	99,5015
6	19,8327	99,1635
7	19,7724	98,8620
8	19,7718	98,8590
9	19,9127	99,5635
10	19,9926	99,9630
	Promedio	99,5563
	S =	1.2041
	CV =	1.2094

Resultados obtenidos del análisis de muestra con una cantidad conocida de estándar de Sulfato hasta obtener una concentración de 20.0 mg/L (ppm).

TABLA Nº 29: RESULTADOS DE EXACTITUD DEL ION BROMATO.

Nº de replica	Concentración ppm	% Recobro
1	0,4903	98,0600
2	0,5063	101,2600
3	0,4992	99,8400
4	0,5015	100,3000
5	0,5068	101,3600
6	0,5052	101,0400
7	0,5011	100,2200
8	0,4956	99,1200
9	0,5109	102,1800
10	0,5099	101,9800
	Promedio	100,5360
	S =	1.2919
	CV =	1.2850

Resultados obtenidos del análisis de muestra con una cantidad conocida de estándar de Sulfato hasta obtener una concentración de 5.0 mg/L (ppm). Realizados en una corrida independiente con un loop de 180 µL.

ANEXO N° 4

RESULTADOS DE PRECISION COMO REPETIBILIDAD Y
REPRODUCIBILIDAD.

TABLA N° 31: RESULTADOS DE PRECISI3N COMO REPETIBILIDAD
PARA EL ION FLUORURO.

No.REPLICA	Concentraci3n ppm
1	20,464
2	20,2322
3	20,1163
4	20,2658
5	20,4247
6	20,2707
7	20,4295
Promedio	20,3147
S =	0,1278
CV =	0.6293

TABLA N° 32: RESULTADOS DE PRECISI3N COMO REPETIBILIDAD
PARA EL ION NITRITO.

No.REPLICA	Concentraci3n ppm
1	20,0708
2	19,9926
3	19,8259
4	20,7377
5	20,1302
6	19,8781
7	19,9583
Promedio	20.0848
S =	0.3062
CV =	1.524

TABLA N° 33: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPETIBILIDAD PARA EL ION NITRATO.

No.REPLICA	Concentración ppm
1	19,6532
2	19,6901
3	19,5894
4	19,8414
5	19,8644
6	19,8167
7	19,7669
Promedio	19,7460
S =	0.1039
CV =	0.6264

TABLA N° 34: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPETIBILIDAD PARA EL ION FOSFATO.

No.REPLICA	Concentración ppm
1	19,9207
2	19,7775
3	19,7439
4	19,827
5	19,9458
6	19,9981
7	19,8402
Promedio	19,8647
S =	0.0928
CV =	0.4674

TABLA N° 35: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPETIBILIDAD PARA EL ION BROMURO.

No.REPLICA	Concentración ppm
1	19,7771
2	19,7455
3	19,6353
4	19,743
5	19,8206
6	19,8052
7	19,7367
Promedio	19,7519
S =	0.00607
CV =	0.3076

TABLA N° 36: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPETIBILIDAD PARA EL ION SULFATO.

No.REPLICA	Concentración ppm
1	19,6119
2	19,3436
3	19,1994
4	19,4175
5	19,9707
6	19,5314
7	19,5324
Promedio	19.5152
S =	0.2436
CV =	1.2483

TABLA N° 37: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPETIBILIDAD PARA EL ION BROMATO.

No.REPLICA	Concentración ppm
1	0,4998
2	0,4915
3	0,493
4	0,4872
5	0,4962
6	0,4909
7	0,5036
Promedio	0,4946
S =	0.0056
CV =	1.1414

TABLA N° 39: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPRODUCIBILIDAD PARA EL ION FLUORURO.

REPRODUCIBILIDAD	
ANALISTA 1	ANALISTA 2
20.4935	20.5323
20.6377	20.2407
20.5343	20.397
20.6793	20.1917
20.6068	20.2751
20.4598	20.4144
20.3285	20.3564
20.4848	20.2439
20.2266	20.52
20.4120	20.3127
Promedio	20,4174
S =	0.1441
CV =	0.7057

TABLA N° 40: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPRODUCIBILIDAD PARA EL ION BROMURO.

REPRODUCIBILIDAD	
ANALISTA 1	ANALISTA 2
19.7696	19.7554
20.1763	19.5171
19.9494	19.6535
20.0604	19.7587
19.9750	19.7954
19.9943	19.7388
20.0134	19.6453
20.3869	19.6101
19.8375	19.9637
19.7567	19.7765
Promedio	19.8567
S =	0.2085
CV =	1.0502

TABLA N° 41: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPRODUCIBILIDAD PARA EL ION NITRATO.

REPRODUCIBILIDAD	
ANALISTA 1	ANALISTA 2
20.0528	19.7157
20.1034	19.5014
20.0405	19.6920
20.2293	19.8322
20.1625	19.8833
19.8615	19.8385
19.9147	19.6587
20.0863	19.5663
19.8330	19.8447
20.1021	19.8499
Promedio	19.888455
S =	0.200
CV =	1.0061

TABLA N° 42: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPRODUCIBILIDAD PARA EL ION NITRITO.

REPRODUCIBILIDAD	
ANALISTA 1	ANALISTA 2
20.1091	19.9403
20.1072	19.6768
19.9376	19.8007
20.0905	19.9268
20.2882	20.024
20.1039	19.9803
19.9341	19.7966
20.0639	19.7252
19.8619	19.9413
19.9165	19.9598
Promedio	19.9592
S =	0.1462
CV =	0.7329

TABLA N° 43: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPRODUCIBILIDAD PARA EL ION FOSFATO.

REPRODUCIBILIDAD	
ANALISTA 1	ANALISTA 2
20.0356	19.8587
19.7711	19.5894
19.6493	19.7902
19.8936	19.9052
19.9783	19.8668
19.7407	19.9723
19.6753	19.8806
19.5702	19.7319
19.7522	19.9121
20.0786	19.8854
Promedio	19.8269
S =	0.1416
CV =	0.7143

TABLA N° 44: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPRODUCIBILIDAD PARA EL ION SULFATO.

REPRODUCIBILIDAD	
ANALISTA 1	ANALISTA 2
20.0356	19.8556
19.7711	9.4391
19.6493	19.6496
19.8936	19.8398
19.9783	19.8367
19.7407	19.9593
19.6753	19.7294
19.5702	19.5766
19.7522	19.7437
20.0786	19.871
Promedio	19.7822
S =	0.1642
CV =	0.8302

TABLA N° 45: RESULTADOS DE PRECISIÓN COMO REPRODUCIBILIDAD PARA EL ION BROMATO.

REPRODUCIBILIDAD	
ANALISTA 1	ANALISTA 2
0.4903	0.4986
0.5063	0.4991
0.4992	0.4946
0.5015	0.5086
0.5068	0.4995
0.5052	0.4923
0.5011	0.4971
0.4956	0.4971
0.5109	0.5012
0.5099	0.5034
Promedio	0.5009
S =	0.005739
CV =	1.1458

ANEXO N° 5

RESULTADOS OBTENIDOS DE IDENTIDAD, SELECTIVIDAD,
ESPECIFICIDAD.

TABLA N° 47 RESULTADOS DE IDENTIDAD, SELECTIVIDAD,
ESPECIFICIDAD PARA EL ION FLUORURO.

LECTURAS	FUENTE		ENVASADA		POTABLE	
	FD	Lectura	FD	Lectura	FD	Lectura
Lectura 1	1	0,7958	1	0,1970	5	0,5432
Lectura 2	1	0,7853	1	0,1772	5	0,6124
Lectura 3	1	0,7764	1	0,1956	5	0,6048
Promedio(\bar{x})		0,7858		0,1899		0,5868
Lectura Fortificada 1	1	1,2399	1	0,6790	5	3,4917
Lectura Fortificada 2	1	1,255	1	0,6776	5	3,4155
Lectura Fortificada 3	1	1,2447	1	0,6803	5	3,4105
Promedio(\bar{x})		1,2465		0,6790		3,4392
PORCENTAJE DE RECOBRO	92.14%		97,82%		114%	

TABLA N° 48: RESULTADOS DE IDENTIDAD, SELECTIVIDAD, ESPECIFICIDAD PARA EL ION BROMURO.

LECTURAS	FUENTE		ENVASADA		POTABLE	
	FD	Lectura	FD	Lectura	FD	Lectura
Lectura 1	1	0,0243	1	0	5	0
Lectura 2	1	0,028	1	0	5	0
Lectura 3	1	0,027	1	0	5	0
Promedio(\bar{x})		0,0264		0		0
Lectura Fortificada 1	1	0,5229	1	0,4949	5	2,3713
Lectura Fortificada 2	1	0,5232	1	0,5084	5	2,3482
Lectura Fortificada 3	1	0,5194	1	0,4902	5	2,3417
Promedio(\bar{x})		0,5218		0,4978		2,3537
PORCENTAJE DE RECOBRO	99,080%		99,560%		94.14%	

TABLA N° 49: RESULTADOS DE IDENTIDAD, SELECTIVIDAD, ESPECIFICIDAD PARA EL ION NITRITO.

LECTURAS	FUENTE		ENVASADA		POTABLE	
	FD	Lectura	FD	Lectura	FD	Lectura
Lectura 1	1	0	1	0	5	0
Lectura 2	1	0	1	0	5	0
Lectura 3	1	0	1	0	5	0
Promedio(\bar{x})		0		0		0
Lectura Fortificada 1	1	0,505	1	0,4892	5	2,7349
Lectura Fortificada 2	1	0,4951	1	0,4917	5	2,7763
Lectura Fortificada 3	1	0,5103	1	0,4859	5	2,4512
Promedio(\bar{x})		0,5035		0,4889		2,6541
PORCENTAJE DE RECOBRO	100,70%		97,78%		86.16%	

TABLA N° 50: RESULTADOS DE IDENTIDAD, SELECTIVIDAD, ESPECIFICIDAD PARA EL ION FOSFATO.

LECTURAS	FUENTE		ENVASADA		POTABLE	
	FD	Lectura	FD	Lectura	FD	Lectura
Lectura 1	1	0,4622	1	0,1611	5	0,6018
Lectura 2	1	0,4480	1	0,1348	5	0,6854
Lectura 3	1	0,4508	1	0,1557	5	0,6282
Promedio(\bar{x})		0,4537		0,1505		0,6385
Lectura Fortificada 1	1	0,9942	1	0,6807	5	3,0297
Lectura Fortificada 2	1	0,9442	1	0,6835	5	3,0186
Lectura Fortificada 3	1	0,9732	1	0,6858	5	3,0371
Promedio(\bar{x})		0,9705		0,6833		3,0285
PORCENTAJE DE RECOBRO	103,3600		106,5600		95.6%	

TABLA N° 51: RESULTADOS DE IDENTIDAD, SELECTIVIDAD, ESPECIFICIDAD PARA EL ION NITRATO.

LECTURAS	FUENTE		ENVASADA		POTABLE	
	FD	Lectura	FD	Lectura	FD	Lectura
Lectura 1	1	5,4135	1	2,7864	5	15,5770
Lectura 2	1	5,4280	1	2,7791	5	15,5550
Lectura 3	1	5,4405	1	2,7954	5	15,6520
Promedio(\bar{x})		5,4273		2,7870		15,5947
Lectura Fortificada 1	1	10,4201	1	7,6868	5	39,9673
Lectura Fortificada 2	1	10,4054	1	7,7081	5	39,8507
Lectura Fortificada 3	1	10,4134	1	7,6898	5	40,025
Promedio(\bar{x})		10,4130		7,6949		39,9477
PORCENTAJE DE RECOBRO	99,71%		98,14%		99,74%	

TABLA N° 52 RESULTADOS DE IDENTIDAD, SELECTIVIDAD, ESPECIFICIDAD PARA EL ION SULFATO.

LECTURAS	FUENTE		ENVASADA		POTABLE	
	FD	Lectura	FD	Lectura	FD	Lectura
Lectura 1	1	15,4393	1	35,4852	5	90,0754
Lectura 2	1	15,4827	1	35,4899	5	90,3123
Lectura 3	1	15,4953	1	35,5766	5	91,7186
Promedio(\bar{x})		15,4724		35,5172		90,7021
Lectura Fortificada 1	1	19,9548	1	39,1686	5	112,3520
Lectura Fortificada 2	1	19,8900	1	39,3256	5	112,2507
Lectura Fortificada 3	1	19,9315	1	39,1051	5	112,3000
Promedio(\bar{x})		19,9254		39,1998		
PORCENTAJE DE RECOBRO	89,06%		91,86%		85,2%	

TABLA N° 53 RESULTADOS DE IDENTIDAD, SELECTIVIDAD, ESPECIFICIDAD PARA EL ION BROMATO UTILIZANDO AGUA EMBASADA.

LECTURAS	ENVASADA	
	FD	Lectura
Lectura 1	1	0
Lectura 2	1	0
Lectura 3	1	0
Promedio(\bar{x})		0
Lectura Fortificada 1	1	0,4951
Lectura Fortificada 2	1	0,5035
Lectura Fortificada 3	1	0,5021
Promedio(\bar{x})		0,5002
PORCENTAJE DE RECOBRO	100,040	

ANEXO N° 6.

RESULTADOS OBTENIDOS EN ROBUSTEZ.

TABLA N° 55: RESULTADOS DE ANALISIS DE VARIANZA OBTENIDOS PARA EL ION CLORURO EN EL DESARROLLO DE PRUEBA DE ROBUSTEZ

Cloruro	Sr	F(exp)	F (tab)	Conclusión
Condición 1 Concentración ppm	3.0047	1	21.2	Fexp< Ftab
57.41		7.36		
6.11				
56.23				
Condición 2 Concentración ppm	0.7184			
62.93				
62.93				
57.72				

TABLA N° 56: RESULTADOS DE ANALISIS DE VARIANZA OBTENIDOS PARA EL ION NITRATO EN EL DESARROLLO DE PRUEBA DE ROBUSTEZ

	Sr	F(exp)	F (tab)	Conclusión
Condición 1 Concentración ppm	0.0230	12.11	21.2	Fexp< Ftab
28.08				
28.60				
28.44				
Condición 2 Concentración ppm	0.2663			
29.45				
28.48				
29.43				

TABLA Nº 57: RESULTADOS DE ANALISIS DE VARIANZA OBTENIDOS
PARA EL ION SULFATO EN EL DESARROLLO DE
PRUEBA DE ROBUSTEZ.

	Sr	F(exp)	F (tab)	Conclusión
Condición 1	0.2101	0.724	21.2	Fexp< Ftab
Concentración ppm				
46.06				
45.61				
45.34				
Condición 2	0.3637			
Concentración ppm				
46.20				
46.18				
45.74				