

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



**EVALUACION DE PARAMETROS DE DESEMPEÑO PARA LA
DETERMINACION DE MERCURIO POR METODO DE ION SELECTIVO EN
AGUA POTABLE EN EL LABORATORIO FISICOQUIMICO DE AGUAS DE
LA FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA**

TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR:

DAMARIS NATIVIDAD AYALA ZELAYA

EMMA LUCIA HERNANDEZ ALVARENGA

PARA OPTAR AL GRADO DE:

LICENCIATURA EN QUIMICA Y FARMACIA

JUNIO 2014

SAN SALVADOR, EL SALVADOR, CENTRO AMERICA

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR

ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO

SECRETARIA GENERAL

DRA. ANA LETICIA ZAVALA DE AMAYA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

DECANA

LIC. ANABEL DE LOURDES AYALA DE SORIANO

SECRETARIO

LIC. FRANCISCO REMBERTO MIXCO LOPEZ

COMITE DE TRABAJO DE GRADUACION

COORDINADORA GENERAL

Lic. María Concepción Odette Rauda Acevedo

ASESORES DE AREA DE ANALISIS DE CONTROL DE CALIDAD DE PRODUCTOS FARMACEUTICOS, COSMETICOS Y VETERINARIOS

Lic. Zenia Ivonne Arévalo de Márquez

MSc. Eliseo Ernesto Ayala Mejía

DOCENTE DIRECTOR

Lic. Henry Alfredo Hernández Contreras

AGRADECIMIENTOS

A Dios todopoderoso por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera; por ser mi fortaleza en momentos de debilidad, brindándome una vida llena de aprendizajes y experiencias que me permitieron llegar hasta aquí.

A mi padre Guillermo Hernández por el enorme esfuerzo, apoyo incondicional que he recibido y seguiré recibiendo siempre, por sus consejos nunca olvidarme de seguir adelante ante cualquier adversidad. También a mi familia gracias por sus consejos, oraciones y estímulos.

A nuestro docente director Lic. Henry Alfredo Hernández Contreras y nuestros jueces Licda. María Concepción Odette Rauda Acevedo, Licda. Zenia Ivonne Arévalo de Márquez y MSc. Eliseo Ernesto Ayala Mejía; por transmitirnos todos sus conocimientos, su apoyo, tiempo, sus observaciones y recomendaciones para el desarrollo de este trabajo de graduación que Dios les colme de muchas bendiciones y éxitos.

A todos mis amigos que siempre han estado conmigo en todos los momentos buenos y malos, brindándome su apoyo, cariño, ayuda y una amistad que durara para siempre.

“Pero en cuanto a mí, el acercarme a Dios es el bien; He puesto en Jehová el
Señor mi esperanza, Para contar todas sus obras”

Salmos 73:28

Emma Hernández

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios Todopoderoso por guiarme en el recorrido de mi camino, por darme la sabiduría, inteligencia y fortaleza para superar los obstáculos que se me presentaron, sé que sin él este logro no sería realidad.

A mi familia que me acompañó de forma incondicional, entendieron mis ausencias y mis malos momentos.

A mi madre, Elba De Jesús Zelaya que a pesar de la distancia siempre estuvo atenta. A Tía Marta Alicia Cruz, que desde el principio hasta el día de hoy sigue dándome ánimo para terminar este proceso. Siempre estuvieron apoyándome y animándome en todo momento y a quienes dedico este triunfo, gracias por apoyarme espiritual y moralmente.

Gracias a nuestro docente director Lic. Henry Alfredo Hernández Contreras, por la paciencia, la dirección, por compartir su conocimiento, aporte y tiempo. Por haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de este trabajo.

A la Licda. María Concepción Odette Rauda Acevedo, Gracias por los consejos, el apoyo y el ánimo que me brindo.

A la Licda. Zenia Ivonne Arévalo de Márquez y MSc. Eliseo Ayala por su presencia incondicional, sus apreciados y relevantes aportes, críticas, comentarios y sugerencias durante el desarrollo de esta investigación.

Por último pero no menos importante, a Emma Lucia Hernández Alvarenga por su esfuerzo y paciencia, agradecerle porque hasta aquí Dios nos ha permitido terminar este trabajo y nos ha guiado durante esta investigación y nos permitió compartir altos y bajos pero con su ayuda seguimos adelante hasta llegar a la meta final.

“Todo lo puedo en Cristo que me fortalece.”

Filipenses 4:13

Damaris Ayala

INDICE

	Pág.
RESUMEN	
CAPITULO I	
1.0 INTRODUCCION	xvi
CAPITULO II	
1.0 OBJETIVOS	
CAPITULO III	
3.0 MARCO TEORICO	21
3.1 Generalidades del mercurio	21
3.2 El agua	24
3.3 Determinación del Método de Ion Selectivo	26
3.4 Requisitos de la Norma ISO/IEC 17025:2005	29
3.5 Requisitos técnicos	30
3.6 Documentación	33
3.7 Parámetros de Desempeño	34
3.8 Incertidumbre	37
CAPITULO IV	
4.0 DISEÑO METODOLOGICO	41
4.1 Tipo de estudio	41
4.2 Investigación bibliográfica	41
4.3 Parte experimental	42
4.3.1 Instrumental	42
4.3.2 Preparación de estándares	43

4.3.3 Preparación de la muestra	44
4.3.4 Procedimiento para la elaboración de la curva de calibración	45
4.3.5 Procedimiento general para la medición de Mercurio	46
4.4 Evaluación de los parámetros de desempeño	46
4.5 Procedimiento para evaluar la Precisión	47
4.6 Procedimiento para evaluar la Exactitud	48
4.7 Procedimiento para evaluar Linealidad del sistema	48
4.8 Procedimiento para evaluar Linealidad del método	49
4.9 Procedimiento para evaluar límite de cuantificación	49
4.10 Procedimiento para evaluar Intervalo / Rango	50
4.11 Criterios de aceptación	51
4.12 Procedimiento para el cálculo de la incertidumbre	55
 CAPITULO V	
5.0 RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS	58
5.1 Evaluación de los parámetros de desempeño para el método de ion selectivo para la cuantificación de mercurio en agua potable.	58
5.2 Procedimiento para el cálculo de la incertidumbre	82
 CAPITULO VI	
6.0 CONCLUSIONES	88
 CAPITULO VII	
7.0 RECOMENDACIONES	91
BIBLIOGRAFIA	
GLOSARIO	
ANEXOS	

INDICE DE ANEXOS

ANEXO N°

1. Manual de instrucciones del pHmetro Mettler Toledo modelo 355.
2. Instrucciones para el manejo del electrodo de mercurio modelo 924-318 Jenway.
3. Certificado de análisis del electrodo de mercurio modelo 924-318 Jenway
4. Certificado de análisis del estándar de mercurio.
5. Certificado de análisis de reactivo ISAB 5M NaNO₃
6. Método oficial del APHA, método de electrodo selectivo de iones 3500-Hg.
7. Protocolo de evaluación de parámetros de desempeño para determinación de mercurio por método de ion selectivo
8. Informe de resultados de los parámetros de desempeño realizados
9. Curvas de calibración
10. Cálculos para incertidumbre de la medición
11. Registro y tratamiento de los componentes de la incertidumbre para determinación de mercurio.
12. Parámetros de desempeño a aplicar para cada caso del proceso de evaluación dado por el Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA).
13. Clasificación, criterios de precisión y exactitud en función de la concentración de analito.
14. Límites para Sustancias Químicas de Tipo Inorgánico de Alto Riesgo para la Salud según Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 13.07.01:08 AGUA. AGUA POTABLE.
15. Tabla de Fisher
16. Tabla de t Student

INDICE DE CUADROS

CUADRO N°	Pág.
1. Parámetros y tratamiento estadístico de los parámetros	51
2. Fuentes de incertidumbre	55
3. Registro y tratamiento de los componentes de la incertidumbre para determinación de mercurio.	85
4. Procedimientos para la determinación de los parámetros de desempeño y criterios de aceptación	134
5. Resultados para parámetro Precisión	140
6. Resultados para parámetro Exactitud	141
7. Resultados para parámetro Linealidad	141
8. Resultados para parámetro Límite de Cuantificación	142
9. Resultados para parámetro Intervalos / Rango	143
10. Alcance de la validación según el tipo de procedimiento de prueba: METODOS NORMALIZADOS	150
11. Alcance de la validación según el tipo de procedimiento de prueba: METODOS NORMALIZADOS MODIFICADOS O NO NORMALIZADOS	151
12. Alcance de la validación según el tipo de procedimiento de prueba: METODOS DESARROLLADOS/ INTERNOS	152

INDICE DE FIGURAS

FIGURA N°	Pág.
1. Diagrama de validación	32
2. Diagrama de causa y efecto con las fuentes de incertidumbre para la determinación de mercurio.	83
3. Panel de control del Potenciómetro Mettler Toledo 355.	104
4. Gráfico de la curva de calibración 1 para exactitud, límite de cuantificación e incertidumbre de la medición.	145
5. Gráfico de la curva de calibración 2 para precisión y linealidad.	146

INDICE DE TABLAS

TABLA N°	Pág.
1. Resultados de repetibilidad del método de ion selectivo para cuantificación de mercurio en agua potable.	59
2. Resultados de precisión intermedia del método de ion selectivo para cuantificación de mercurio en agua potable	62
3. Resultados del porcentaje de recobro para cuantificación de mercurio en agua potable por método de ion selectivo.	66
4. Resultados de la linealidad del sistema para la cuantificación de mercurio por método de ion selectivo.	70
5. Resultados de la linealidad del método para la cuantificación de mercurio por método de ión selectivo.	75
6. Resultados del límite de cuantificación para la determinación de mercurio por método de ion selectivo.	80
7. Resultados de los blancos para el método de cuantificación de mercurio por método de ion selectivo.	81
8. Resultados obtenidos de lecturas en mV para curva de calibración 1.	145
9. Resultados obtenidos de lecturas en mV para curva de calibración 2.	146
10. Clasificación en función a la concentración del analito	154
11. Concentración del analito versus precisión.	154
12. Límites del coeficiente de variación para análisis de impurezas en función de la concentración del analito.	155
13. Límites para Sustancias Químicas de Tipo Inorgánico de Alto Riesgo para la Salud según Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 13.07.01:08 AGUA. AGUA POTABLE	156

ABREVIATURAS

Hg:	Mercurio
ISAB:	Siglas en inglés Buffer de Ajuste de Fuerza Iónica
ISO:	Organización Internacional de Estandarización
LMP:	Límite Máximo Permisible
M:	Molar
mg/L:	Miligramos por litro
mL:	Mililitros
mV:	Milivoltios
NaNO₃:	Nitrato de sodio
NIST:	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
NSO:	Norma Salvadoreña Obligatoria
OSA:	Organismo Salvadoreño de Acreditación
ppm:	Partes por millón
rpm:	Revoluciones por minuto
SNET:	Sistema Nacional De Estudios Territoriales
vrs:	Versus
°C:	Grados centígrados

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo por objeto la evaluación de parámetros de desempeño para la determinación de mercurio por método de ion selectivo en agua potable llevado a cabo en las instalaciones del Laboratorio Fisicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia. Se trabajó por medio de matrices enriquecidas con el analito a diferentes concentraciones de acuerdo a las especificaciones para el desarrollo del método establecidas por la Guía de Validación del Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA) en conjunción con la Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 13.07.01:08 AGUA. AGUA POTABLE.

Se elaboró el protocolo de la evaluación de los parámetros de desempeño del método en estudio, donde se documentó las responsabilidades, método analítico, instrumentos, parámetros de desempeño con sus procedimientos y criterios de aceptación reportando los resultados obtenidos en el respectivo informe.

Los parámetros de desempeño empleados en el estudio fueron: repetibilidad, precisión intermedia, porcentaje de recobro, linealidad del método y del sistema, límite de cuantificación y rango. El resultado experimental para cada uno de estos parámetros son los siguientes: en repetibilidad un CV 6.4%, precisión intermedia de CV 5.67% como promedio, una exactitud con un porcentaje de recobro de 56.33%, linealidad del método con un coeficiente de determinación de 0.98 y un $CV_{y/x}$ 18.21% y para el sistema coeficiente de determinación de 0.98, límite de cuantificación a partir de 0.023 mg/L y finalizando con un intervalo que comprende de 0.023 mg/L a 2.5 mg/L de mercurio, además se estimó la incerteza para nuestro método en estudio el cual posee un valor de ± 0.107 mg/L.

Según los resultados obtenidos de los parámetros de desempeño evaluados, dicho método no cumple con todos los criterios de aceptación que recomienda

el Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA) para métodos normalizados modificados o no normalizados; por lo tanto no cumple con todos los parámetros de desempeño del método de ion selectivo en el análisis de trazas de mercurio en agua potable, es por ello que es necesario realizar mas análisis para determinar las condiciones que pueden afectar significativamente en el cumplimiento de los parámetros de desempeño del método de ion selectivo en el Laboratorio Fisicoquímico de Aguas de la Universidad de El Salvador.

CAPITULO I
INTRODUCCION

1.0 INTRODUCCION

A través del análisis del agua potable es posible conocer si es apta para consumo humano, lo cual indica que debe estar libre de organismos patógenos, elementos o sustancias que pueden producir efectos fisiológicos perjudiciales. Para realizar dichos análisis, es necesario utilizar métodos analíticos específicos, por medio de los cuales puedan determinarse si se está dando cumplimiento a valores especificados por normativas nacionales o internacionales.

Para el monitoreo de las concentraciones de mercurio en el agua potable es necesario la implementación de métodos de análisis confiables, para esto se requiere la utilización de metodologías que demuestren su confiabilidad para reportar datos certeros, punto de partida para enfocarnos en la importancia del método de ion selectivo para la determinación de mercurio en agua potable, en donde se hace necesario la evaluación del método potenciométrico a través de parámetros de desempeño los cuales permiten establecer, por medio de estudios experimentales, los factores que afectan de manera positiva o negativamente el cumplimiento de cada uno de los parámetros establecidos y así se pueda demostrar alto grado de confiabilidad al aplicar el método en estudio.

Es por ello que la presente investigación realizada en el Laboratorio Fisicoquímico de Aguas de la Universidad de El Salvador durante los meses comprendidos entre agosto y octubre del 2013, se llevo a cabo tomando en cuenta los parámetros siguientes: porcentaje de recobro, repetibilidad, precisión intermedia, linealidad del método y del sistema, límite de cuantificación, rango; a su vez se dio a conocer el valor de la incertidumbre para el método, mediante la utilización de soluciones a diferentes concentraciones de estándar de mercurio cuantificable al National Institute of Standard and Technology (NIST), tomando en cuenta los lineamientos establecidos por la Guía de Validación del

Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA) se comparo los resultados obtenidos con la Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 13.07.01:08 AGUA. AGUA POTABLE, con el fin de enriquecer la presente investigación aplicando el método de análisis y mediante la información obtenida acerca del método de ion selectivo para analizar trazas, se pretende que en un futuro se proceda a aumentar la confiabilidad de los resultados obtenidos de manera que conlleven a tener la opción de ser un método a considerar a validar para determinar mercurio en agua potable en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas en la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador y así asegurar que los análisis que se realizan en el laboratorio son precisos y confiables.

CAPITULO II
OBJETIVOS

2.0 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar parámetros de desempeño para la determinación de mercurio por método de ion selectivo en agua potable en el Laboratorio Fisicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

2.2.1 Elaborar un método de calibración para la determinación cuantitativa de mercurio por método de ion selectivo.

2.2.2 Evaluar el método del electrodo selectivo para iones mercurio por medio de los parámetros porcentaje de recobro, repetibilidad, precisión intermedia, límite de cuantificación, linealidad, rango.

2.2.3 Desarrollar un protocolo para los parámetros de desempeño del método de ión selectivo para la determinación de mercurio en agua potable.

2.2.4 Elaborar un informe con los resultados obtenidos de los parámetros evaluados aplicando el método en estudio.

2.2.5 Calcular la Incertidumbre del método de ión selectivo para análisis de mercurio.

CAPITULO III
MARCO TEORICO

3.0 MARCO TEORICO

3.1 Generalidades del Mercurio

El mercurio es un elemento químico de símbolo Hg y su número atómico es 80. Es el único metal que es líquido en condiciones normales de temperatura y presión. Con un punto de congelación de $-38.83\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el punto de ebullición de $356.73\text{ }^{\circ}\text{C}$, el mercurio tiene uno de los más estrechos rangos de su estado líquido, que cualquier otro metal. El mercurio existe en los depósitos de todo el mundo sobre todo como el cinabrio (sulfuro de mercurio). El pigmento rojo bermellón es en su mayoría obtenido por reducción a partir del cinabrio (mineral compuesto en un 85% por mercurio y 15% de azufre) es altamente tóxico por ingestión o inhalación del polvo. El envenenamiento por mercurio puede también resultar de la exposición a las formas solubles en agua de mercurio (como el cloruro de mercurio o metil-mercurio), de la inhalación de vapor de mercurio, o de comer mariscos contaminados con mercurio. ⁽¹⁰⁾

- Usos del Mercurio

El mercurio se usa en termómetros, barómetros, manómetros, esfigmomanómetros, válvulas de flotador, en algunos interruptores eléctricos y otros aparatos científicos. Las preocupaciones sobre la toxicidad del elemento llevaron a eliminar los termómetros de mercurio y tensiómetros de los entornos clínicos en favor a instrumentos digitales. Se mantiene en uso en aplicaciones de la investigación científica y en el material de la amalgama para la restauración dental. Se utiliza en la iluminación, ya que la electricidad pasa a través del vapor de mercurio en un tubo de fósforo que produce la onda corta de luz ultravioleta. El mercurio es un metal pesado, de color blanco plateado. En comparación con otros metales, es un mal conductor de calor, pero un buen conductor de electricidad. El mercurio no reacciona con la mayoría de los ácidos y al igual que la plata, reacciona con el sulfuro de hidrógeno atmosférico,

incluso reacciona con azufre, que se utilizan en los kits de derrame de mercurio. ⁽¹⁰⁾

- **Efectos sobre la salud**

En la actualidad se sabe que uno de los sitios de acumulación de mercurio en el cuerpo humano es el cerebro y sus efectos van desde daños en las funciones sensoriales y visuales, hasta defectos en la transmisiones sinápticas (forma en la que el sistema nervioso manda sus señales) y debilidad muscular.

El mercurio es uno de los contaminantes más peligrosos, porque sus efectos se acumulan y se transmiten de unas especies biológicas a otras. Las principales fuentes de contaminación son: la natural, debida a los desprendimientos o el desgaste de la corteza terrestre y la causada por el hombre, llamada también antropogénica, siendo esta la más común. ⁽⁴⁾

Los síntomas de una intoxicación aguda son: irritación pulmonar (neumonía química), que puede producir edema pulmonar agudo. También es posible que resulte afectada la función renal. Casi siempre, la intoxicación aguda se debe a la ingestión accidental o voluntaria de sales de mercurio, lo que produce una grave inflamación de tracto gastrointestinal, seguida rápidamente de una insuficiencia renal por necrosis de los túbulos contorneados proximales. La forma grave de intoxicación crónica por mercurio que hasta principios del siglo XX se observaba en lugares como Almadén y se caracterizaba por importantes trastornos renales, digestivos, mentales y nerviosos que derivaban en caquexia, ha desaparecido gracias a las medidas preventivas. En los periodos latentes, los síntomas remiten de forma que sólo son detectables mediante un análisis minucioso, persisten únicamente las manifestaciones neurológicas en forma de sudoración, dermatografismo y cierta inestabilidad emocional. La gingivitis es el trastorno gastrointestinal más frecuente en la intoxicación por mercurio, pues una mala higiene

bucal favorece este trastorno, que va acompañada de un sabor desagradable metálico y amargo en la boca.

La forma de intoxicación por mercurio más frecuente en las personas que no se encuentran dentro de los grupos de riesgo ocupacional expuestos, es la ingestión de pescado, debido a que el medio acuático es uno de los más contaminados, ya que las fabricas lo desechan, depositándose en el sedimento donde las plantas marinas lo absorben. Los organismos herbívoros que se alimentan de ellas, a la vez que se contaminan lo pasan a los peces de la zona y otros animales de las cadenas alimenticias acuáticas como aves y mamíferos marinos. Este fenómeno que se mencionó anteriormente se conoce como biomagnificación y se debe a que el mercurio que absorben los organismos vivos, ya sea plantas, peces u hombre, no se elimina sino que se va acumulando.

El mercurio se presenta en tres formas:

- A.** Mercurio inorgánico (Hg^{2+}) que se encuentra como óxido de mercurio.
- B.** Mercurio elemental (Hg^0)
- C.** Mercurio orgánico o metil-mercurio

El mercurio inorgánico se acumula de manera primordial en el riñón, el sistema nervioso central e hígado. El mercurio elemental es muy poco absorbido y el metil-mercurio es la forma más toxica para los seres vivos debido a su gran capacidad para atravesar membranas celulares, así como las barreras hematoencefálicas y placentaria. ⁽⁴⁾

Al inhalar mercurio como resultado de una exposición suave lo primero que se daña es el sistema nervioso central, hay una pérdidas de memoria, temblores, inestabilidad emocional, insomnio, pérdida de apetito. Como resultado de una exposición moderada hay desórdenes mentales y disturbios motores más significativos. En casos más severos

hay una disminución de la visión y audición, desordenes de lenguaje, movimientos temblorosos y pasos inestables. Los casos más serios muestran desorden mental seguido por la muerte. ⁽⁴⁾

3.2 El Agua

Es el líquido más abundante en el planeta y gracias a él, la tierra tiene ese color azul. Todos los seres vivos necesitan agua para vivir y están formados por agua y en el ser humano casi 65% es agua, además es considerado el disolvente universal. ⁽²¹⁾

Se denomina agua potable o agua de consumo humano al agua bebible en el sentido que puede ser consumida por personas y animales sin riesgo de contraer enfermedades. El término se aplica al agua que ha sido tratada para su consumo humano según las normas de calidad especificadas por las autoridades locales e internacionales. ⁽¹⁾

Tomando en consideración que las causas de no potabilización involucran parámetros fisicoquímicos y bacteriológicos; haciendo énfasis en el aspecto fisicoquímico, puede decirse que las fuentes de contaminación de agua son producidas en su mayoría por desechos industriales de distintas áreas, como pueden ser: textil, agrícola, química, minera, etc. Incorporando sustancias y elementos que son altamente perjudiciales a la salud en cantidades que se encuentren arriba de los valores permitidos por la NSO 13.07.01:08; entre estos elementos se encuentran los metales: arsénico, cadmio, cianuro, cromo, manganeso, mercurio, plomo, hierro entre otros. ⁽⁸⁾

Actualmente existen estudios realizados con el fin de analizar la calidad sanitaria del agua y los niveles de metales pesados en El Salvador con ese propósito el Sistema Nacional De Estudios Territoriales (SNET) en el 2007 publicó un artículo titulado “Informe Final Diagnostico Nacional De La

Calidad Sanitaria De Las Aguas Superficiales De El Salvador”. Realizados en un periodo que comprende la época seca y transición de época seca a lluviosa. Se llevó a cabo el análisis en aguas superficiales, los parámetros de calidad de agua en determinaciones de campo (fisicoquímicas, bacteriológicas y de metales pesados). También se analizaron en laboratorio los niveles de concentración de los metales pesados en la forma disuelta y particulada para sedimentos (Arsénico, Cromo total, Mercurio y Plomo). Los sitios de muestreo fueron 114, con regiones hidrográficas como Lempa, Paz, Cara Sucia - San Pedro, Grande de Sonsonate - Banderas, Mandinga - Comalapa, Jiboa - Estero de Jaltepeque, Bahía de Jiquilisco, Grande de San Miguel, Sirama y Goascoran.

La evaluación de la Calidad Sanitaria del agua superficial determina que el 60% poseen agua de Calidad Sanitaria “Mala”, El 15% poseen Calidad Sanitaria Regular” y el 25% presenta Calidad Sanitaria “Pésima”. Ningún sitio de muestreo de los ríos de El Salvador reporta Calidad “Excelente”, tampoco se identifica que sean de Calidad “Buena”.

Se encontró la presencia de metales pesados en sedimentos, concentraciones que exceden estándares internacionales como es el caso de la presencia del Mercurio que su límite máximo permisible por la Norma Salvadoreña Obligatoria es de 0.01 ppm. La presencia de metales pesados deteriora considerablemente la calidad sanitaria del agua debido a la toxicidad de los mismos y bioacumulación. La investigación realizada es una muestra de la necesidad que existe de desarrollar metodologías adecuadas para la identificación de fuentes de contaminación de las aguas en El Salvador. ⁽²³⁾

3.3 Determinación del Método de Ion Selectivo

Las mediciones se realizan con un electrodo de ión selectivo y puede ser aplicado en todos los laboratorios de análisis de agua. Se puede usar para medir concentraciones en agua, alimentos, muestras farmacéuticas y biológicas. En todo el mundo se han desarrollado y publicado muchos métodos analíticos usando electrodo de ión selectivo. La gran variedad de métodos analíticos que están disponibles son la ventaja principal de la tecnología de dicho método. Se puede usar como indicador de punto final o para realizar mediciones directas y técnicas incrementales.

Las mediciones con electrodo son más fáciles y rápidas que con otras técnicas analíticas. Raras veces se necesita una preparación previa de la muestra que consumen tiempo, como la filtración y destilación. El tiempo del análisis generalmente es de un minuto. En comparación a métodos como el de absorción atómica o cromatografía de intercambio iónico, el costo de preparación es menor y no se requiere equipo costoso. Los métodos se adaptan al laboratorio y al campo. El color o la turbidez de la muestra no afectan la medición. Una gran variedad de técnicas analíticas está disponible para el analista. ⁽²³⁾

A. Ventajas del Uso de Método de Ion Selectivo

El uso de electrodos de ion selectivo como método de análisis ofrece una serie de ventajas que los hacen muy atractivos, entre éstas se pueden citar:

- Se realiza lectura directa de la concentración de aniones y cationes.
- Tienen un amplio intervalo de trabajo.
- Permiten el análisis de trazas debido a que sus límites de detección son muy bajos.
- La cantidad de muestra a utilizar es reducida.
- El análisis requiere corto tiempo.

- Las señales que se presentan en una celda electroquímica son de naturaleza eléctrica, por tanto no requieren transformación para ser medidas.
- La muestra no requiere tratamiento previo y además, están exentos de interferencias o éstas generalmente se pueden eliminar con facilidad.
- La Turbiedad y el Color presentes en la muestra no causan interferencia en la determinación.
- El análisis es de bajo costo en comparación con la mayoría de técnicas instrumentales.

B. Selección de técnica de medición adecuada

- **La Medición Directa:** Es un procedimiento sencillo que se usa para medir grandes cantidades de muestras. Sólo se requiere una lectura de medidor para cada muestra. La calibración se realiza en una serie de estándares. La concentración de las muestras se determina comparando con los estándares. Los medidores de electrodo de ion selectivo calculan y guardan las curvas de calibración, ahorrándole tiempo en el análisis y asegurando que el resultado sea exacto. El ajustador de fuerza iónica se añade a todas las soluciones para asegurar que las muestras y estándares tengan una fuerza iónica similar, pH adecuado, y para reducir el efecto de interferencia de iones. ⁽²⁴⁾
- **Medición de Nivel Bajo:** Es similar al método de medición directa. Este método se recomienda cuando la concentración esperada de la muestra se encuentra en el rango de respuesta no lineal del electrodo. Se recomienda una calibración de 3 puntos como mínimo para compensar la respuesta no lineal de los electrodos a las concentraciones. La calibración se hace en un vaso de precipitado, reduciendo la posibilidad de una contaminación cruzada de las soluciones. ⁽²⁴⁾

- **Adición Conocida:** Es un método útil para medir muestras, debido a que no se requiere calibrar. Este método se recomienda cuando se miden sólo unas cuantas muestras, o cuando las muestras tienen una fuerza iónica alta ($> 0.1 \text{ M}$), o cuando hay una matriz complicada de fondo. Los electrodos están sumergidos en la solución de muestra y un poco de solución estándar conteniendo la especie medida se añade a la muestra. La concentración original de la muestra se determina de los cambios en el potencial antes y después de la adición. Como en la calibración directa, se puede usar cualquier unidad conveniente de calibración. Muchos medidores de electrodo de ion selectivo automatizan esta medición, realizando las adiciones y calculando el resultado automáticamente. ⁽²⁴⁾
- **Sustracción Analito:** También es un método útil en la medición de muestras, debido a que no se requiere calibración. Los electrodos se sumergen en una solución de reactivo que contenga una especie que el electrodo detecte y que reaccione con la muestra. Es útil cuando el tamaño de la muestra es pequeño, para muestras para las cuales es difícil preparar un estándar estable y para muestras viscosas o muy concentradas. El método no es apropiado para muestras muy diluidas. También es necesario conocer el radio estequiométrico entre el estándar y la muestra. ⁽²⁴⁾
- **Titulaciones:** Son técnicas analíticas cuantitativas para medir la concentración de una especie mediante la adición incremental de un reactivo (titulador) que reaccione con la especie de muestra. Los electrodos detectores se pueden usar para determinar el punto final de la titulación. Los electrodos de ion selectivo son útiles como detectores de punto final, debido a que no les afecta el color y turbidez de la muestra. ⁽²⁴⁾

3.4 Requisitos de la Norma ISO/IEC 17025:2005

Norma Internacional que establece los requisitos generales que un laboratorio tiene que cumplir para que se reconozca su competencia para realizar ensayos y/o calibraciones, incluyendo el muestreo para la obtención de su acreditación. Incluye los métodos Normalizados, métodos no cubiertos por especificaciones normalizadas y métodos desarrollados por el laboratorio. ⁽²¹⁾

Esta Norma Internacional es aplicable a todos los laboratorios, independientemente de la cantidad de personal o la extensión del alcance las actividades de ensayo y calibración. Cuando un laboratorio no lleve a cabo una o más de las actividades cubiertas por esta Norma Internacional, tal como el muestreo y el diseño, desarrollo de nuevos métodos, los requisitos de dichas cláusulas no se aplican. ⁽²³⁾

- **Métodos no normalizados.**

Se refiere a los métodos que son proporcionados por el proveedor de un equipo y no provienen directamente de un libro oficial, por lo que no pueden considerarse como desarrollados por el laboratorio, pero sí pueden ser validados por él. ⁽²⁰⁾

Los parámetros para métodos no normalizados que se realizan según el Organismo Salvadoreño de Acreditación son los siguientes.

- Linealidad del Sistema.
- Linealidad del Método.
- Rango.
- Exactitud.
- Repetibilidad.
- Precisión Intermedia.
- Límite de Cuantificación.

- **Significado de Validación.**

La validación de un método analítico es el proceso mediante el cual se establece por medio de estudios de laboratorio que las características representativas del método analítico cumplen con las especificaciones para su aplicación. Validar significa demostrar que un método es adecuado al propósito para el que ha sido diseñado. ⁽¹⁴⁾

Con base en la Norma ISO/IEC 17025, los laboratorios deben validar los métodos que se utilicen en el laboratorio, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrollados por otros laboratorios. La validación de los métodos analíticos, debe contemplar la validación de todo el procedimiento considerando el intervalo de concentraciones y las matrices de las rutinas. La estadística es la herramienta principal para soportar el proceso de validación, ya que esta nos permitirá tener juicios científicos, que nos llevarán a la correcta toma de decisiones. ⁽¹²⁾

3.5 Requisitos Técnicos ⁽⁷⁾

Es necesario establecer requisitos para los factores que afectan la exactitud y la confiabilidad de los resultados.

A. Personal

Para que el método tenga calidad en la medición debe:

- Asegurar competencia
- Proveer supervisión adecuada
- Calificar en base a formación, experiencia y aptitudes
- Establecer metas para la capacitación y el entrenamiento
- Documentar perfiles de puesto.

B. Las Instalaciones y Condiciones Ambientales

Las Instalaciones y condiciones ambientales deben garantizar que no invaliden los resultados ni comprometan la calidad de los mismos (fuente

de energía, iluminación, temperatura, ruido, vibración, humedad relativa). Documentar requisitos, monitorear, controlar y registrar, prevenir contaminación cruzada, controlar acceso, asegurar orden y limpieza.

C. Métodos de Ensayo de Calibración

Seleccionar métodos apropiados y que satisfagan las necesidades del cliente. Utilizar preferentemente métodos normalizados vigentes o métodos desarrollados o adaptados por el laboratorio. Confirmar que puede aplicar correctamente los métodos normalizados antes de usarlos, informar al cliente el método elegido y acordar en caso de métodos no normalizados. Estimar incertidumbre de las mediciones. La incertidumbre es un parámetro que asociado a un resultado, indica un intervalo donde puede encontrarse con cierto nivel de confianza el valor verdadero. Deben identificarse sus componentes (fuentes) y estimarla en lo posible.

D. Requisitos Analíticos

Frente a un problema analítico particular, idealmente, el laboratorio debería primeramente acordar con el cliente una necesidad analítica la cual define los requisitos de desempeño que un método debe tener para ser adecuado para resolver el problema analítico. En respuesta a esta necesidad, el laboratorio puede evaluar si los métodos existentes son adecuados o si es necesario desarrollar un nuevo método. Este proceso iterativo de desarrollo y evaluación continúa hasta que el método se estime capaz de cumplir con las exigencias; en este caso, sería innecesario un desarrollo adicional y el trabajo analítico puede proceder. Este proceso de evaluación de criterio de desempeño y la confirmación de que el método es adecuado, se observa ilustrado en la figura 1.

E. Equipos.

Los laboratorios deben estar provistos de equipos requeridos para lograr y cumplir las especificaciones del método, programas de calibración

(parámetros críticos). También deben ser operados por personal autorizado y capacitado, las instrucciones para su uso deben estar disponibles. La manipulación y uso seguro, el mantenimiento planificado y protegidos contra ajustes que invaliden los resultados.

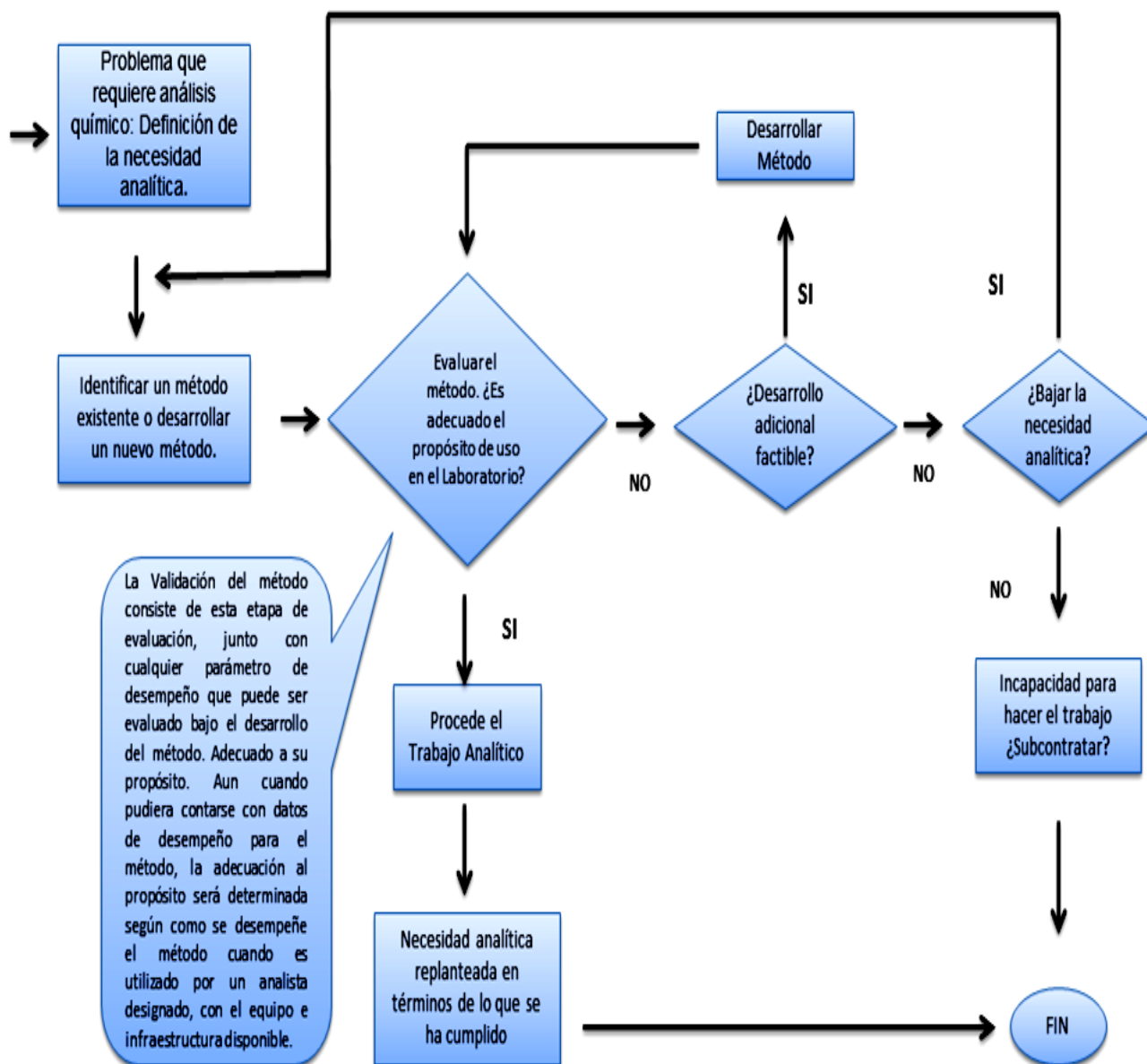


Figura N° 1: Diagrama de Validación ⁽⁷⁾

3.6 Documentación

a. Protocolo

El protocolo de un método analítico es una descripción detallada de un plan experimental de trabajo. ⁽²⁰⁾

Es necesario contar con la documentación que sea capaz de evidenciar un objetivo, definición del sistema a evaluar, identificación de los parámetros de desempeño, diseño del plan experimental y criterios de aceptación. Este debe ser específico para determinado método; debiendo ir firmado y fechado por las personas responsables de la evaluación y aprobación del mismo. ⁽¹³⁾

b. Un Protocolo debe Incluir ⁽¹³⁾⁽²⁰⁾

- Objetivo/Justificación: Debe puntualizar que es lo que se pretende lograr en este protocolo a que producto, materia prima, que prueba se pretende evaluar, con que técnica. La Justificación puede ser razones técnicas, costos, seguridad etc.
- Responsables: relación de las personas que llevan a cabo la investigación y de las que la aprobarán.
- Parámetros a estudiar: los parámetros se seleccionan en función de las características de la muestra, tipo de método analítico y rango de concentración del analito.
- Muestra: el muestreo se realizará de acuerdo con procedimientos escritos, en los cuales se indicarán los sistemas de identificación y tratamiento previo de las muestras.
- Equipos Involucrados en la evaluación: se han de identificar los equipos implicados en el proceso y comprobar que están convenientemente calificados.
- Métodos analíticos: existirían métodos que describen el procedimiento para la determinación de los parámetros a evaluar, con indicación de reactivos, patrones, materiales, técnicas y cálculos.

- Criterios de aceptación: se establecerán para cada uno de los parámetros y estarán basados en las necesidades o la finalidad del método y en la información recogida en la fase de desarrollo del procedimiento analítico.
- Registro de resultados: este incluirá el número de muestras, fecha del análisis, así como también el analista que realizará el parámetro, lectura correspondiente al número de muestra en estudio y la concentración de muestra de la misma.

c. Informe de parámetros evaluados

El contenido del informe de los parámetros evaluados debe abarcar los siguientes datos: título, resultados, análisis de resultado, cuadro comparativo con criterios de aceptación, conclusiones. ⁽¹³⁾

3.7 Parámetros de Desempeño ⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾⁽²⁰⁾

Los parámetros analíticos que deben determinarse, dependen del tipo de evaluación que estemos llevando a cabo. Para métodos No Normalizados los parámetros de desempeño a realizar son:

- Linealidad del Sistema.
- Linealidad del Método.
- Rango.
- Exactitud.
- Repetibilidad.
- Precisión Intermedia.
- Límite de Cuantificación.
- Incertidumbre.

A. Linealidad

La linealidad es la capacidad de un método de análisis, dentro de un determinado intervalo, de dar una respuesta o resultados instrumentales

que sean proporcionales a la cantidad del analito que se habrá de determinar en la muestra de laboratorio. Con el fin de determinar el rango lineal se puede realizar mediante un gráfico de concentración versus respuesta, que se conoce como Función Respuesta (normalmente llamada recta de calibrado). Esta se establece cada día con una cierta cantidad de valores formados por un blanco y los patrones de trabajos limpios de valor teórico conocido, que cubran el intervalo de trabajo. En este sentido se recomienda abarcar valores desde cercano al cero y valores superiores al Límite Máximo Permisible (LMP) o al valor de interés. El número de puntos a analizar deberá ser establecido por el analista (en general, se utiliza un mínimo de 4 valores). ⁽¹⁵⁾

B. Intervalo o Rango

Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse. En el extremo inferior del intervalo de concentración los factores limitantes son los valores del límite de detección y/o de cuantificación. En el extremo superior del intervalo de concentración las limitaciones serán impuestas por varios efectos que dependen del sistema de respuesta del instrumento. ⁽²⁰⁾

C. Exactitud

La exactitud de un procedimiento analítico expresa la proximidad entre el valor que es aceptado convencionalmente como valor verdadero o un valor de referencia y el valor experimental encontrado. ⁽¹³⁾

La evaluación práctica de la veracidad se fundamenta en la comparación de la media de los resultados de un método con relación a valores conocidos, es decir, la veracidad se determina contra un valor de referencia. ⁽²⁰⁾

No debe confundirse la exactitud y precisión. Pues la precisión está relacionada con la dispersión de una serie de mediciones, pero no da

ninguna indicación de lo cerca que está el valor verdadero. Para que un método sea exacto requiere de un cierto grado de precisión.

Para definición de exactitud surge el principal problema de cuál es el valor aceptado como verdadero de un determinado analito; el valor verdadero en muchos casos se desconoce, pero cuando se disponen de patrones de referencia certificados, el valor de dicho patrón es el que se acepta como verdadero, por lo que la exactitud puede evaluarse aplicando el método sobre dicho patrón. La exactitud experimentalmente se establece a través del rango especificado en el procedimiento analítico, pudiendo ser evaluado con un mínimo de tres niveles de concentración cada uno por triplicado y debiendo ser reportado su resultado como porcentaje de recobro de la cantidad del estándar de referencia o por la diferencia entre el porcentaje promedio del ensayo y el valor aceptado como verdadero. ⁽¹³⁾

D. Precisión

Es la medida del error indeterminado o fortuito de un método analítico. Se determina realizando análisis repetidos en una muestra probable homogénea y comprobando la dispersión de los valores individuales obtenidos alrededor del valor central. Se mide por la desviación estándar y el coeficiente de variación. ⁽⁹⁾

El objetivo de estudiar la precisión en un método es conocer la variabilidad que pudiera haber en el mismo, esta variabilidad pudiera deberse a errores inherentes al método de ensayo, entre los factores que influyen en las causas de error sobre los resultados podemos tener: error del analista, error del equipo o instrumental, error causado por reactivos, etc. De aquí la importancia de estudiar este parámetro. La precisión es medida mediante la repetibilidad, precisión intermedia. ⁽¹³⁾⁽²⁰⁾

E. Repetibilidad

Estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la misma muestra en las mismas condiciones operativas (un mismo analista, mismos aparatos y reactivos, etc.) en un mismo laboratorio y en un tiempo de tiempo corto. ⁽²⁰⁾

F. Precisión Intermedia

Estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la misma muestra, pero en condiciones operativas diferentes (diferentes analistas, aparatos, días, etc.) y en un mismo laboratorio. ⁽²⁰⁾

G. Límite de Cuantificación

Estos parámetros se relacionan con la cantidad de analito requerida para dar un resultado significativo, cuantitativo. El límite de cuantificación es un término cuantitativo (menor cantidad medible) mientras que el límite de detección es cualitativo (menor cantidad detectable). Numéricamente es mayor el límite de cuantificación y representa la menor cantidad de analito que puede analizarse con un % de Coeficiente de Variación y de Recuperación aceptables. Concentraciones menores pueden detectarse pero no cuantificarse. ⁽²⁰⁾

3.8 Incertidumbre

Es un parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mesurando. ⁽¹¹⁾

El procedimiento general para el cálculo de la incertidumbre comprende de 4 pasos los cuales son necesarios seguir para obtener el valor de incertidumbre expandida que es el valor que se asocia al resultado de la medición que da el equipo.

– **Paso 1. Especificación del mesurando**

Escribir una declaración clara de qué es lo que está siendo medido, incluyendo la relación entre el mesurando y las cantidades utilizadas, (por ejemplo, cantidades medidas, constantes, valores del patrón de calibración, etc.) de las que depende el mesurando. Donde sea posible, incluir correcciones para efectos sistemáticos conocidos. Los datos de la especificación deberán ser dados en el Procedimiento de Operación del Patrón pertinente u otra descripción del método. ⁽¹¹⁾

– **Paso 2. Identificación de las fuentes de la incertidumbre**

Hacer una lista de las posibles fuentes de incertidumbre. Esta incluirá las fuentes que contribuyen con la incertidumbre de los parámetros en relación al Paso 1. Pero puede incluir otras fuentes que resultan de las hipótesis químicas por ejemplo el equipo, electrodo, repetibilidad, linealidad. ⁽¹¹⁾

– **Paso 3. Cuantificación de los componentes de la incertidumbre**

Medir o estimar el tamaño de los componentes de la incertidumbre asociados con cada fuente potencial de la incertidumbre identificada. Es a menudo posible estimar o determinar una sola contribución de la incertidumbre asociada con un número de fuentes separadas. También es importante considerar si los datos disponibles abarcan suficientemente a todas las fuentes de la incertidumbre; y planear experimentos adicionales y estudios cuidadosamente diseñados para asegurar que todas las fuentes de la incertidumbre son adecuadamente tomadas en cuenta. ⁽¹¹⁾

– **Paso 4. Cálculo de la incertidumbre combinada (u_c)**

El dato obtenido en el Paso 3 consistirá en un número de contribuciones cuantificadas de la incertidumbre total, sea asociada con fuentes individuales o con efectos combinados de diferentes fuentes. Las

contribuciones tienen que ser expresadas como desviaciones estándares y combinadas de acuerdo a las reglas apropiadas para dar una incertidumbre estándar combinada. El factor de cobertura apropiado deberá ser aplicado para dar una incertidumbre expandida (U_E). ⁽¹¹⁾

CAPITULO IV
DISEÑO METODOLOGICO

4.0 DISEÑO METODOLOGICO

4.1 Tipo de estudio

- A. Transversal:** La investigación realizada es de tipo transversal debido a que se cuantificó la concentración de mercurio en agua potable durante un tiempo determinado de agosto-octubre del año 2013, en el cual interesaba estudiar el problema específicamente en el momento en que se realizó la investigación.
- B. Experimental:** La determinación de mercurio fue realizada en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.
- C. Prospectivo:** A partir del desarrollo de cada parámetro de desempeño en el estudio de la concentración de mercurio en agua potable por método de ion selectivo, se obtuvieron datos más exactos para análisis e investigaciones en el futuro.

4.2 Investigación bibliográfica

Se visitaron las siguientes bibliotecas:

- Biblioteca “Dr. Benjamín Orosco” de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador
- Biblioteca Central de la Universidad de El Salvador
- Biblioteca de la Organización Panamericana de la Salud (OPS)
- Biblioteca de la Universidad Alberto Masferrer (USAM)
- Internet

4.3 Parte experimental (3)(5)(8)(20)

Se realizó en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador el diseño del método de calibración del equipo para el análisis de mercurio en agua potable adecuándolo al límite establecido por la norma de agua potable. Se desarrolló la evaluación de los parámetros de desempeño para determinar mercurio en agua potable por técnica potenciométrica de ión selectivo; siguiendo los requisitos estipulados por la Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 13.07.01:08 AGUA. AGUA POTABLE. Aplicando lo establecido por la guía de validación del Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA) para métodos no normalizados, la cual establece los parámetros siguientes: porcentaje de recobro (exactitud), precisión intermedia, repetibilidad, linealidad del sistema, linealidad del método, límite de cuantificación e intervalo (Ver anexo N° 12).

Los análisis para el método en estudio se realizaron con soluciones estándar de mercurio a concentraciones que son especificadas en el procedimiento de cada uno de los parámetros de desempeño establecidos y los resultados se reportan en un informe de validación respectivamente (Ver anexo N° 8).

4.3.1 Instrumental

A. Reactivos

- Reactivo de ISAB 5M NaNO_3 (Ver anexo N°5)
- Agua ultrapura

B. Estándar

- Estándar de mercurio 1000 mg/L (Ver anexo N°4)

C. Materiales

- Vasos precipitados de polietileno

- Balones volumétricos
- Frasco lavador
- Micropipetas
- Agitador magnético, con barra cubierta de teflón
- Gotero

D. Equipo

- Potenciómetro Mettler Toledo 355 (Ver anexo N°1)
- Electrodo de mercurio modelo Jenway N°924-318 (Ver anexo N°2)
- Sistema Compacto de Agua Ultrapura, EASYpure II, Thermo Scientific.

4.3.2 Preparación de estándares ⁽¹⁸⁾

I. Soluciones madre

- **Preparación de una solución madre 10.0 mg/L:** Tomar una alícuota de 1.0 mL de solución estándar de concentración 1000 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar a volumen con agua ultrapura.
- **Preparación de una solución madre 1.0 mg/L:** Tomar una alícuota de 10.0 mL de solución madre de 10.0 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar a volumen con agua ultrapura.
- **Preparación de solución madre 0.1 mg/L:** Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 10 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen agua ultrapura.

II. Solución estándar a partir de solución madre de 10.0 mg/L

- **Preparación de estándar 5.0 mg/L:** Tomar una alícuota de 25.0 mL de la solución madre de 10 mg/L, transferirla a un balón de 50.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

- **Preparación de estándar 2.5 mg/L:** Tomar una alícuota de 12.5 mL de la solución madre de 10 mg/L, transferirla a un balón de 50.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

III. Soluciones estándar a partir de solución madre de 1.0 mg/L

- **Preparación de estándar 0.05 mg/L:** Tomar una alícuota de 5.0 mL de la solución madre de 1.0 mg/L, transferirla a un balón de 50.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.
- **Preparación de estándar 0.01 mg/L:** Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 1.0 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

IV. Soluciones estándar a partir de solución madre de 0.1 mg/L

- **Preparación de estándar 0.0005 mg/L:** Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 0.1 mg/L, transferirla a un balón de 200.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.
- **Preparación de estándar 0.001 mg/L:** Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 0.1 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.
- **Preparación de estándar 0.005 mg/L:** Tomar una alícuota de 5.0 mL de la solución madre de 0.1 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

4.3.3 Preparación de la muestra ⁽¹⁸⁾

Usando una pipeta volumétrica, tomar 25.0 mL de la muestra y adicionarlo a un vaso de precipitado plástico adicionar 0.5 mL de la solución ISAB NaNO_3 5M (agitar para homogenizar la solución, para este fin puede utilizarse agitadores magnéticos).

4.3.4 Procedimiento para la elaboración de la curva de calibración ⁽¹⁸⁾⁽²⁴⁾

Calibrar el sistema de electrodos de referencia y para mercurio, frente a soluciones estándar de mercurio 1.0 mg/L, 2.5 mg/L, 5.0 mg/L, 10.0 mg/L (ver preparación de soluciones estándar en sección 4.3.2). Seguir las instrucciones del fabricante de potenciómetro Mettler Toledo 355 en cada caso (Ver anexo N°1).

1. Mantener los electrodos en solución de almacenamiento siempre que no estén en uso (para este fin puede usarse agua ultrapura).
2. Sacar los electrodos de la solución de almacenamiento antes de su uso.
3. Lavar con agua ultrapura y secar con un paño suave tratando de no producir fricción.
4. Encender el equipo pulsando el control "on/off".
5. Sumergir los electrodos en la solución comenzando con en el estándar de 1.0 mg/L, con agitación de ± 10 rpm. Pulsar el control "cal" para dar inicio a la calibración y seleccionar en la pantalla la concentración 1.0 mg/L, esperar a que la lectura del equipo se estabilice.
6. Enjuagar el electrodo con agua ultrapura, secar con un paño suave.
7. Sumergir el electrodo en la solución de concentración de 2.5 mg/L con agitación de ± 10 rpm. Seleccionar en la pantalla la concentración 2.5 mg/L, esperar a que la lectura del equipo se estabilice.
8. Enjuagar el electrodo con agua ultrapura, secar con un paño suave.
9. Sumergir el electrodo en la solución de concentración de 5.0 mg/L con agitación de ± 10 rpm. Seleccionar en la pantalla la concentración 5.0 mg/L, esperar a que la lectura del equipo se estabilice.
10. Enjuagar el electrodo con agua ultrapura, secar con un paño suave.

11. Introducir el electrodo en el estándar de 10.0 mg/L con agitación de ± 10 rpm. Seleccionar en la pantalla la concentración 10.0 mg/L, esperar a que la lectura del equipo se estabilice.
12. Enjuagar el electrodo con agua ultrapura, secar con un paño suave.

4.3.5 Procedimiento general para la medición de Mercurio (18)(24)

1. Colocar 25 mL de la muestra o estándar a analizar en vasos de precipitado plásticos de 50 mL, y realizar el respectivo tratamiento para la preparación de la muestra (ver sección 4.3.3).
2. Calibrar el potenciómetro Mettler Toledo 355. (ver sección 4.3.4)
3. Introducir el electrodo en la solución muestra, aplicar agitación magnética de ± 10 rpm, pulsar el control “read” y esperar respuesta del equipo, registrando la lectura del equipo cada vez que se realice una medición.
4. Sacar los electrodos de la solución muestra, lavar con agua ultrapura y secar con un paño suave tratando de no producir fricción cada vez que se realice una medición.

4.4 Evaluación de los parámetros de desempeño (3)(9)(16)(17)(18)(20)

Se realizó en base a los parámetros de desempeño aplicables para el método en estudio, los cuales son: repetibilidad, precisión intermedia, % de recobro, linealidad (para el sistema y para el método), límite de cuantificación y rango/intervalo.

La realización experimental de los parámetros de desempeño se documentó en nuestra propuesta de protocolo de validación, en el cual se detalla el procedimiento de análisis, equipos, analistas entre otros y además también los procedimientos para la determinación de los parámetros de desempeño y se elaboró el respectivo protocolo e informe de validación reportando los resultados obtenidos (Ver anexos N° 7 y 8).

A continuación se presenta los procedimientos para la realización de cada parámetro de desempeño establecido.

4.5 Procedimiento para evaluar la Precisión (17)(20)

A. Precisión intermedia

Se llevó a cabo por medio de una solución estándar de 1.0 mg/L de mercurio, donde se realizaron diez réplicas y variando las condiciones: día y analista.

B. Repetibilidad

Se preparó una solución estándar de 1.0 mg/L de mercurio donde se realizaron diez réplicas, manteniendo las condiciones de día, analista, instrumento y laboratorio.

Nota:

- Ver sección 4.3.2. para la preparación de las soluciones estándar respectivas.
- Se realizó la medición por medio del procedimiento general para la medición de Mercurio (ver sección 4.3.5).
- La agitación debe evitarse antes de sumergir los electrodos ya que al quedar aire atrapado alrededor del cristal puede llegar a producir lecturas erróneas o fluctuaciones en la medición.
- Tratamiento de datos, ver capítulo 5.
- Ver resultados en anexo N° 8.

4.6 Procedimiento para evaluar la Exactitud (17)(20)

Porcentaje de recobro

Se desarrolló analizando tres niveles de concentración: 0.0005 mg/L, 0.001 mg/L y 0.1 mg/L cada una realizada por triplicado, obteniendo así nueve determinaciones en total.

Nota:

- Ver sección 4.3.2 para la preparación de las soluciones estándar respectivas.
- Se realizó la medición por medio del procedimiento general para la medición de Mercurio (ver sección 4.3.5).
- Tratamiento de datos, ver capítulo 5.
- Los resultados se reportan en el anexo N° 8.

4.7 Procedimiento para evaluar Linealidad del sistema (17)(20)

Se analizó a través de cinco niveles de concentración 0.0005 mg/L, 0.001 mg/L, 0.1 mg/L, 1.0 mg/L y 2.5 mg/L de mercurio, las cuales se realizaron por triplicado.

Nota:

- Ver sección 4.3.2 para la preparación de las soluciones estándar respectivas.
- Se realizó la medición por medio del procedimiento general para la medición de Mercurio (ver sección 4.3.5)
- La respuesta analítica fue medida bajo las mismas condiciones.
- Se reporta la relación concentración (mg/L) versus lectura (mV), ver anexos N°9.
- Tratamiento de datos, ver capítulo 5.
- Los resultados se reportan en el anexo N° 8.

4.8 Procedimiento para evaluar Linealidad del método (17)(20)

Se analizaron a través de cinco niveles de concentración, 0.0005 mg/L, 0.001 mg/L, 0.1 mg/L, 1.0 mg/L y 2.5 mg/L de mercurio, las cuales se realizaron por triplicado.

Nota:

- Ver sección 4.3.2 para la preparación de las soluciones estándar respectivas.
- Se realizó la medición por medio del procedimiento general para la medición de Mercurio (ver sección 4.3.5).
- Se llevo a cabo por un mismo analista, bajo las mismas condiciones.
- Se reporta la relación concentración (mg/L) versus lectura (mV), ver anexos N°9.
- Tratamiento de datos, ver capítulo 5.
- Los resultados se reportan en el anexo N° 8.

4.9 Procedimiento para evaluar límite de cuantificación (17)(20)

Se prepararon soluciones estándar de concentraciones: 0.001 mg/L, 0.005 mg/L, 0.01 mg/L, 0.05 mg/L y 0.1 mg/L, preparándose simultáneamente cinco blancos para la determinación.

Nota:

- Ver sección 4.3.2 para la preparación de las soluciones estándar respectivas.
- Este proceso de lectura en el equipo se efectuó para cada concentración establecida y de igual manera para los cinco blancos por medio del procedimiento general para la medición de Mercurio (ver sección 4.3.5)
- Tratamiento de datos, ver capítulo 5.
- Se reportan los resultados en el anexo N° 8.

4.10 Procedimiento para evaluar Intervalo / Rango (8)(17)(20)

Este parámetro se estableció mediante el valor máximo cuantificable obtenido mediante la linealidad del método y el valor mínimo cuantificable obtenido en el límite de cuantificación, rango se comparó con el valor establecido por la Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 13.07.01:08 AGUA. AGUA POTABLE.

Nota:

- Tratamiento de datos, ver capítulo 5.
- Se reportan los resultados Ver anexo N° 8.

4.11 Criterios de aceptación (3)(9)(16)(17)(20)

Cuadro N° 1: Parámetros y tratamiento estadístico de los parámetros

PARAMETRO	FORMULAS	CRITERIOS DE ACEPTACION <small>(3)(9)(16)(17)(20)</small>
Precisión	<p>Repetibilidad</p> $\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}$ $S = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{n - 1}}$ $CV = \frac{S}{\bar{X}} * 100$ <p>Precisión intermedia</p> $\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}$ $S = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{n - 1}}$ $CV = \frac{S}{\bar{X}} * 100$	<p>El valor de la media poblacional (\bar{X}) debe incluirse dentro del intervalo.</p> <p>Coficiente de Variación (CV) debe ser $\leq 7.3\%$.</p>
Exactitud	<p>Porcentaje de Recobro</p> $\% \text{ Recobro} = \frac{\text{cantidad recuperada}}{\text{cantidad adicionada}} \times 100$	<p>Porcentaje de recobro debe estar entre 80 – 110%</p>

Cuadro N° 1: Continuación.

PARAMETRO	FORMULAS	CRITERIOS DE ACEPTACION <small>(3)(9)(16)(17)(20)</small>
Linealidad	<p>Linealidad del Sistema:</p> $Y = bX + a$ $b_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$ $b_0 = \frac{\sum y - b_1 \sum x}{n}$ $r^2 = \frac{[n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)]^2}{[n(\sum x^2) - (\sum x)^2][n(\sum y^2) - (\sum y)^2]}$ $S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - b_1 \sum xy - b_0 \sum y}{n - 2}}$ $S_{b_1} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$ $IC_{(\beta_1)} = b_1 \pm t_{0.975, n-2} S_{b_1}$	<p>Coeficiente de Determinación (r^2) debe ser ≥ 0.98.</p> <p>Intervalo de Confianza ($IC_{(\beta_1)}$) no debe incluir el cero.</p>

Cuadro N° 1: Continuación.

PARAMETRO	FORMULAS	CRITERIOS DE ACEPTACION (3)(9)(16)(17)(20)
Linealidad	<p>Linealidad del método:</p> $Y = bX + a$ $a = Y - bX$ $b_1 = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$ $r^2 = \frac{[n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)]^2}{[n(\sum x^2) - (\sum x)^2][n(\sum y^2) - (\sum y)^2]}$ $S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - b_1 \sum xy - b_0 \sum y}{n - 2}}$ $S_{b_1} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$ $S_{b_0} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x)^2}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$ $IC_{(\beta_1)} = b_1 \pm t_{0.975, n-2} S_{b_1}$ $IC_{(\beta_0)} = b_0 \pm t_{0.975, n-2} S_{b_0}$ $CV_{y/x} = \frac{S_{y/x}}{\bar{y}} * 100$	<p>Coeficiente de Determinación (r^2) debe ser ≥ 0.98.</p> <p>El intervalo de Confianza ($IC_{(\beta_1)}$) el valor de la pendiente debe incluirse dentro de su intervalo.</p> <p>El intervalo de Confianza ($IC_{(\beta_0)}$) el valor de la ordenada debe incluirse dentro de su intervalo.</p> <p>Coeficiente de Variación ($CV_{y/x}$) debe ser no mayor del 3%.</p>

Cuadro N° 1: Continuación.

PARAMETRO	FORMULAS	CRITERIOS DE ACEPTACION (3)(9)(16)(17)(20)
Límite de cuantificación	$S = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{n - 1}}$ <p>Para la serie de blancos:</p> $S = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{n - 1}}$ $LC = \frac{10 * S_{\text{blancos}}}{b}$ <p>Donde: K: constante para limite de cuantificación que es de diez (10). S_{blanco}: desviación estándar de la respuesta de los diez blancos. b: valor de la pendiente de linealidad del método.</p>	A Reportar
Intervalo / Rango	Este parámetro se establece determinado el valor máximo cuantificable de la linealidad del método y el valor mínimo del límite de cuantificación.	Debe de incluir la concentración inferior y superior del analito, con adecuada precisión, exactitud y linealidad.

4.12 Procedimiento para el cálculo de la incertidumbre ⁽⁷⁾⁽¹¹⁾⁽¹⁶⁾

I. Especificación del mesurando

Medida de la lectura en mV de un mesurando de Mercurio trazable al NIST, utilizando el equipo Mettler Toledo modelo 355 con una combinación de electrodo para mercurio modelo Jenway N° 924-318. Calibrado a concentraciones de 1.0 mg/L, 2.5 mg/L, 5.0 mg/L y 10.0 mg/L. (Ver sección 4.3.4)

II. Identificación de fuentes de incertidumbre

Las posibles fuentes de incertidumbre son las siguientes

Electrodo: Sensibilidad, estabilidad, velocidad de respuesta (según certificado del proveedor) (ver anexo N°2).

Equipo: Lectura, precisión relativa (establecida por el proveedor del equipo).

Repetibilidad: Precisión calculada experimentalmente (Ver capítulo 5).

Calibración: Estándar de mercurio 1000 mg/L certificado trazable al NIST, preparación de soluciones estándar, linealidad calculada experimentalmente.

III. Cuantificación de los componentes de la incertidumbre

Cuadro N°2: Fuentes de incertidumbre

Fuente	Incertidumbre	Formulas Para La Incertidumbre Estándar
Electrodo	2.0 mV	Incertidumbre estándar del electrodo (μ_A) = $\frac{U_e}{2}$
Equipo	0.2 mV	Incertidumbre estándar del equipo (μ_B) = $\frac{a}{\sqrt{3}}$
Precisión (Repetibilidad)	A determinar	Incertidumbre estándar de la repetibilidad (μ_C) = $\frac{a}{1.96}$
Calibración (Linealidad)	A determinar	Incertidumbre estándar de la linealidad (μ_D) = $\frac{a}{1.96}$

Nota: según certificado del proveedor el valor de 2.0 mV se encuentra expresada en incertidumbre expandida (U_e).

IV. Cálculo de la incertidumbre combinada (u_c)

Cada dato obtenido consiste en un número de contribuciones cuantificadas de la incertidumbre total, las contribuciones deben ser expresadas como desviaciones estándares y combinadas de acuerdo a las reglas apropiadas para dar una incertidumbre estándar combinada; la cual se estimará por medio de la siguiente fórmula:

$$u_c = \sqrt{(\mu_a)^2 + (\mu_b)^2 + (\mu_c)^2 + (\mu_d)^2}$$

Para asegurar que los intervalos contengan el valor verdadero al 95% de probabilidad se aplica el factor de cobertura, para determinar la incertidumbre expandida (U_E) de la siguiente manera:

$$U_E = \mu_c \times 2$$

En donde 2 corresponde al factor de cobertura K.

El resultado podrá ser expresado como:

$$X \pm U_E$$

Nota:

- Tratamiento de datos en capítulo 5.
- Se reportan los resultados en cuadro N°3, (ver anexo N°11).

CAPITULO V
RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

5.0 RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis fisicoquímico y estadístico de los parámetros de desempeño para la determinación de mercurio en agua potable por método de ion selectivo, parámetros que son establecidos por la guía de validación del Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA) para métodos normalizados modificados y no normalizados. Además se detalla el desarrollo de los parámetros aplicados los cuales son: repetibilidad, precisión intermedia, porcentaje de recobro, linealidad del método y del sistema, limite de cuantificación y rango; aplicando a cada uno de estos el método de estudio y comparando con sus respectivos criterios de aceptación por técnicas estadísticas.

5.1 Evaluación de los parámetros de desempeño para el método de ion selectivo para la cuantificación de mercurio en agua potable.

a. Repetibilidad

La evaluación de la repetibilidad efectuada por el analista 1 el mismo día, con los mismos instrumentos, con diez réplicas preparadas de la muestra a una concentración de 1.0 mg/L; se calculó la concentración de mercurio por interpolación en la curva de calibración 2 (Ver anexo N°9), y la desviación estándar y el porcentaje de coeficiente de variación se determinaron utilizando las siguientes formulas:

– Desviación estándar

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

- **% de Coeficiente de variación**

$$\bar{Y} = \frac{\sum Y_i}{n}$$

$$\% CV = \frac{S}{\bar{Y}} \times 100$$

Tabla N°1: Resultados de repetibilidad del método de ion selectivo para cuantificación de mercurio en agua potable

N° de réplicas	concentración teórica (mg/L)	Lectura en mV	Y (mg/L)	$(Y - \bar{Y})^2$
1	1.0	268.9	1.5	0.024649
2	1.0	265.4	1.3	0.001849
3	1.0	267.5	1.4	0.003249
4	1.0	265.4	1.3	0.001849
5	1.0	266.7	1.38	0.001369
6	1.0	265.7	1.25	0.008649
7	1.0	266.6	1.3	0.001849
8	1.0	265.1	1.21	0.017689
9	1.0	267.5	1.4	0.003249
10	1.0	267.4	1.39	0.002209
sumatoria			13.43	0.06661
\bar{y} promedio			1.343	
Desviación Std.			0.08603	
% CV			6.40	

La tabla N°1 muestra la concentración de mercurio encontrada experimentalmente por interpolación para las diez replicas de 1.0 mg/L utilizando la curva de calibración 2 (Ver anexo N°9), la desviación estándar y el coeficiente de variación. A continuación se ejemplifica como se realizaron los cálculos:

- **Media aritmética**

$$\bar{Y} = \frac{\sum Y_i}{n}$$

$$\bar{Y} = \frac{14.2}{10}$$

$$\bar{Y} = 1.42$$

$$(Y - \bar{Y})^2 = (1.5 - 1.343)^2 = 0.0024649$$

$$\sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.06661$$

- **Desviación estándar**

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

$$S = \sqrt{\frac{0.06661}{10 - 1}} = 0.08603$$

- **% de Coeficiente de variación**

$$\% CV = \frac{S}{\bar{Y}} \times 100$$

$$\% CV = \frac{0.08603}{1.343} \times 100$$

$$\% CV = 6.40 \%$$

El valor obtenido con el porcentaje del coeficiente de variación en el análisis de la repetibilidad del método es un valor aceptable ya que es menor del 7.3 % el cual es un valor propuesto por la Guía De Validación

De Métodos Analíticos de la Organización Salvadoreña de Acreditación (OSA) en relación a la concentración del analito, para el análisis de identificación de elementos trazas para una proporción del 10^{-5} en el rango de unidades de 10 ppm (mg/L). (Ver anexo N° 13)

b. Precisión Intermedia

La evaluación de la precisión intermedia se realizó por medio de dos analistas diferentes en días distintos, el resto de condiciones se mantuvieron sin variación. Se prepararon 10 réplicas independientes de muestra a una concentración de 1.0 mg/L. Los cálculos se realizaron con los datos de la repetibilidad y los obtenidos de la precisión intermedia encontrando la concentración de mercurio por interpolación de la curva de calibración 2 (ver anexo N°9), la desviación estándar y el % de coeficiente de variación utilizando las siguientes formulas:

- Desviación estándar

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

- % de Coeficiente de variación

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

$$\% CV = \frac{S}{\bar{Y}} \times 100$$

Tabla N°2: Resultados de precisión intermedia del método de ion selectivo para cuantificación de mercurio en agua potable.

		ANALISTA 1				ANALISTA 2			
		Fecha de determinación: 30/08/2013				Fecha de determinación: 06/09/2013			
N° de réplicas	concentración teórica (mg/L)	Lectura en mV	Y (mg/L)	$(Y - \bar{Y})^2$	concentración teórica (mg/L)	Lectura en mV	Y (mg/L)	$(Y - \bar{Y})^2$	
1	1.0	268.9	1.5	0.024649	1.0	266.4	1.32	0.0000490	
2	1.0	265.4	1.3	0.001849	1.0	267.1	1.35	0.0013690	
3	1.0	267.5	1.4	0.003249	1.0	265.8	1.27	0.0018490	
4	1.0	265.4	1.3	0.001849	1.0	265.2	1.21	0.0106090	
5	1.0	266.7	1.38	0.001369	1.0	267.5	1.4	0.0075690	
6	1.0	265.7	1.25	0.008649	1.0	266.3	1.31	0.0000090	
7	1.0	266.6	1.3	0.001849	1.0	267.4	1.4	0.0075690	
8	1.0	265.1	1.21	0.017689	1.0	266.5	1.33	0.0002890	
9	1.0	267.5	1.4	0.003249	1.0	265.3	1.22	0.0086490	
10	1.0	267.4	1.39	0.002209	1.0	266.4	1.32	0.0000490	
		Sumatoria	13.43	0.06661			13.13	0.03801	
		Promedio	1.343				1.313		
		Desv. St.	0.08603				0.06498		
		CV%	6.40				4.94		

La tabla N°2 muestra los resultados de las diez réplicas de la muestra para la precisión intermedia y los diez resultados para la repetibilidad a una misma concentración de 1.0 mg/L analizadas en diferente día y por analistas diferente. Se muestra la concentración de mercurio encontrada experimentalmente por interpolación de la curva de calibración 2 (Ver anexo N°9) y la desviación estándar para cada analista.

A continuación se ejemplifica como se realizaron los cálculos para el análisis tomando datos del analista 1:

- **Media aritmética**

$$\bar{Y} = \frac{\sum Y_i}{n}$$

$$\bar{Y} = \frac{13.43}{10}$$

$$\bar{Y} = 1.343$$

$$(Y - \bar{Y})^2 = (1.5 - 1.343)^2 = 0.024649$$

$$\sum (Y - \bar{Y})^2 = 0.06661$$

- **Desviación estándar**

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

$$S = \sqrt{\frac{0.06661}{10 - 1}} = 0.08603$$

- **Cálculo de Fisher** ⁽¹²⁾

$$F_{\text{exp}} = \frac{(S_{\text{analista 1}})^2}{(S_{\text{analista 2}})^2}$$

$$F_{\text{exp}} = \frac{(0.08603)^2}{(0.06498)^2}$$

$$F_{\text{exp}} = 1.7524$$

$$F_{\text{tabla (9,9;0.05)}} = 4.026$$

Donde:

- F de tabla para una prueba de dos colas, con 9 grados de libertad para cada analista y considerando 5% de probabilidad ($F_{\text{tabla [9,9;0.05]}}$) el valor corresponde a 4.026
- Ver anexo N°15 para comparación con F de tabla.

- **% de Coeficiente de variación**

$$\% \text{ CV} = \frac{S}{\bar{Y}} \times 100$$

$$\% \text{ CV} = \frac{0.08603}{1.343} \times 100$$

$$\% \text{ CV} = 6.40 \%$$

- **% de Coeficiente de variación promedio**

$$\% \overline{CV} = \frac{6.40 + 4.94}{2}$$

$$\% \overline{CV} = 5.67 \%$$

Donde:

- Coeficiente de variación (CV%) del analista 1 = 6.40%
- Coeficiente de variación (CV%) del analista 2 = 4.94%
- Ver tabla de resultados N° 2

El valor promedio obtenido para el porcentaje del coeficiente de variación en el análisis de la precisión intermedia es un valor aceptable ya que es menor al 7.3% el cual es un valor propuesto por la Guía De Validación De Métodos Analíticos del Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA) en relación a la concentración del analito, para el análisis de identificación de elementos trazas para una porción del 10^{-5} en el rango de unidades de 10 ppm (mg/L). (Ver anexo N°13). Además se considera precisiones semejantes entre ambos analistas ya que las desviaciones estándar para ambos analistas no difieren significativamente debido a que $F_{exp} < F_{tabla(9,9;0.05)}$ (Ver anexo N° 15).

c. Porcentaje de recobro

Se prepararon tres concentraciones de estándar a concentraciones conocidas mercurio (0.0005 mg/L, 0.001 mg/L, 0.1 mg/L) analizados por triplicado realizando así nueve determinaciones en total y utilizando una serie de tres blancos. Se calculó el porcentaje de recobro utilizando las siguientes formulas:

- **Porcentaje de recobro**

$$\% \text{ Recobro} = \frac{\text{cantidad recuperada}}{\text{cantidad adicionada}} \times 100$$

- **Media aritmética**

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

- **Calculo para cantidad recuperada**

$$C_R = C_E - C_B$$

Donde

C_R = concentración recuperada

C_E = concentración encontrada

C_B = concentración empleada en blanco

Tabla N°3: Resultados del porcentaje de recobro para cuantificación de mercurio en agua potable por método de ion selectivo

N° de réplicas	Concentración adicionada mg/L	Lectura en mV	concentración encontrada mg/L	concentración recuperada mg/L	% de recobro
serie 1	0.0005	223.6	0.00051	0.00017	34
		223.4	0.0005	0.00016	32
		223.4	0.0005	0.00016	32
serie 2	0.001	225.6	0.00109	0.00069	69
		225.3	0.00105	0.00065	65
		225.5	0.00107	0.00067	67
serie 3	0.1	231.6	0.069	0.06865	68.65
		231.7	0.07	0.06965	69.65
		231.7	0.07	0.06965	69.65
Blanco serie 1		222.8	0.00034	sumatoria	506.95
Blanco serie 2		223.1	0.0004	promedio	56.33%
Blanco serie 3		222.9	0.00035		

La tabla N°3 muestra los resultados de tres niveles de concentración analizadas cada una por triplicado, en el mismo día por el mismo analista

e instrumento. Se muestra la cantidad adicionada y la cantidad recuperada en términos de mg/L correspondiente a cada nivel de concentración, las lecturas de cada blanco respectivamente para cada serie de replicas y el porcentaje de recobro de los análisis.

A continuación se ejemplifica como se realizaron los cálculos para la réplica N°1A:

- **Ejemplo para calculo de la cantidad recuperada**

$$C_R = C_E - C_B$$

$$C_R = 0.00051 - 0.0004$$

$$C_R = 0.00017 \text{ mg/L}$$

- **Porcentaje de recobro**

$$\% \text{ Recobro} = \frac{\text{cantidad recuperada}}{\text{cantidad adicionada}} \times 100$$

$$\% \text{ Recobro} = \frac{0.00017}{0.0005} \times 100$$

$$\% \text{ Recobro} = 34.0\%$$

- **Media aritmética**

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

$$\bar{X} = \frac{506.95}{9}$$

$$\bar{X} = 56.33 \%$$

En los valores obtenidos de porcentaje de recobro para las replicas analizadas no cumplen con el criterio de aceptación ya que los resultados

correspondientes para cada concentración no están dentro del rango de trabajo que corresponde de 80% - 110% para identificación del analito en proporción de 10^{-5} según las tablas del porcentaje de recuperación presentados por la Guía De Validación De Métodos Analíticos del Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA) (Ver anexo N°13).

d. Linealidad del sistema

Se hizo analizando cinco concentraciones (0.0005, 0.001, 0.1, 1.0 y 2.5 mg/L) del estándar de mercurio 1000 mg/L analizándolas por triplicado, se calculó la concentración por interpolación de la curva de calibración 2 (ver anexo N°9), coeficiente de determinación e intervalo de confianza de la pendiente utilizando las siguientes formulas:

– **Pendiente**

$$b_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

– **Ordenada al Origen**

$$b_0 = \frac{\sum y - b_1 \sum x}{n}$$

– **Coficiente de Determinación**

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

– **Intervalo de Confianza para la Pendiente**

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - b_1 \sum xy - b_0 \sum y}{n - 2}}$$

$$S_{b_1} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$$

$$IC_{(\beta_1)} = b_1 \pm t_{0.975, n-2} S_{b_1}$$

Nota:

- Ver resultados de la linealidad del sistema en la tabla N°4.

La tabla N° 4 muestra los resultados de cinco niveles de concentración analizadas cada una por triplicado, en el mismo día por el mismo analista e instrumento. Se muestra la concentración de mercurio encontrada por interpolación de la curva de calibración 2 (ver anexo N°9), se procedió al cálculo la pendiente, la ordenada al origen, el coeficiente de determinación y el intervalo de confianza de la pendiente. A continuación se ejemplifica como se realizaron los cálculos:p

- **Pendiente**

$$b_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$b_1 = \frac{(15)(21.2809) - (10.8045)(10.0711)}{(15)(21.7500) - (10.8045)^2}$$

$$b_1 = \frac{210.4003}{209.5128}$$

$$b_1 = 1.0042$$

Tabla N°4: Resultados de la linealidad del sistema para la cuantificación de mercurio por método de ion selectivo.

N° de serie	X (mg/L) Concentración Teórica	Lectura en mV	Y(mg/L) Concentración Práctica	XY	X ²	Y ²
1	0.0005	223.6	0.0005	2.50x10 ⁻⁷	2.50x10 ⁻⁷	2.50x10 ⁻⁷
	0.0005	223.4	0.0005	2.50x10 ⁻⁷	2.50x10 ⁻⁷	2.50x10 ⁻⁷
	0.0005	223.4	0.0005	2.50x10 ⁻⁷	2.50x10 ⁻⁷	2.50x10 ⁻⁷
2	0.001	226.9	0.004	4.0x10 ⁻⁶	1.0x10 ⁻⁶	1.60x10 ⁻⁵
	0.001	226.7	0.0035	3.50x10 ⁻⁶	1.0x10 ⁻⁶	1.225x10 ⁻⁵
	0.001	226.5	0.0031	3.1x10 ⁻⁶	1.0x10 ⁻⁶	9.61x10 ⁻⁶
3	0.1	231.6	0.069	6.90x10 ⁻³	0.01	4.76x10 ⁻³
	0.1	231.7	0.07	7.0x10 ⁻³	0.01	4.90x10 ⁻³
	0.1	231.7	0.07	7.0x10 ⁻³	0.01	4.90x10 ⁻³
4	1.0	235.9	0.75	0.75	1.0	0.5625
	1.0	236.0	0.76	0.76	1.0	0.5776
	1.0	235.7	0.74	0.74	1.0	0.5476
5	2.5	250.8	2.7	6.75	6.25	7.29
	2.5	250.8	2.7	6.75	6.25	7.29
	2.5	248.4	2.3	5.75	6.25	5.29
Sumatoria	10.8045		10.0711	21.2809	21.7500	21.0423

– **Ordenada al Origen**

$$b_0 = \frac{\sum y - b_1 \sum x}{n}$$

$$b_0 = \frac{(10.0711) - (1.0042) (10.8045)}{15}$$

$$b_0 = -0.0519$$

– **Coefficiente de Determinación**

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

$$r^2 = \frac{[15(21.2809) - (10.8045) (10.0711)]^2}{[15(21.7500) - (10.8045)^2] [15(21.0423) - (10.0711)^2]}$$

$$r^2 = \frac{44268.2862}{[(209.5127) (214.2074)]}$$

$$r^2 = \frac{44268.2862}{44879.1707}$$

$$r^2 = 0.98$$

– **Intervalo de Confianza para la Pendiente**

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - b_1 \sum xy - b_0 \sum y}{n - 2}}$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{(21.0423) - (1.0042) (21.2809) - (-0.0519) (10.0711)}{15 - 2}}$$

$$S_{y/x} = 0.1223$$

$$S_{b_1} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$$

$$S_{b_1} = 0.1223 \sqrt{\frac{1}{(21.7500) - \frac{(10.8045)^2}{15}}}$$

$$S_{b_1} = 0.1223 \sqrt{\frac{1}{(21.7500) - \frac{116.7372}{15}}}$$

$$S_{b_1} = 0.1223 \sqrt{\frac{1}{(21.7500) - (7.7824)}}$$

$$S_{b_1} = 0.0327$$

$$IC_{(\beta_1)} = b_1 \pm t_{0.975, n-2} S_{b_1}$$

$$IC_{(\beta_1)} = 1.0042 \pm (2.160) (0.0327) = 0.9335, 1.0748$$

Los resultados estadísticos comprueban que la gráfica concentración (mg/L) vrs lectura (mV) de la linealidad del sistema aplicando el respectivo método de estudio posee características adecuadas, puesto que cumple los criterios de aceptación con cada uno de los valores encontrados:

- La pendiente y su respectivo intervalo de confianza, puesto que el valor de la pendiente $b_1 = 1.0042$ esta dentro del intervalo encontrado.

- El coeficiente de determinación encontrado cumple ya que según el criterio de aceptación debe ser $r^2 \geq 0.98$.

e. Linealidad del método

Se realizó por medio de cinco niveles de concentración 0.0005, 0.001, 0.1, 1.0 y 2.5 mg/L de estándar de mercurio 1000 mg/L utilizando agua potable como matriz, cada una analizada por triplicado. Se calculó por interpolación de la curva de calibración 2 (ver anexo N°9); la concentración práctica de mercurio, el valor de la pendiente la ordenada al origen, coeficiente de determinación, intervalo de confianza de la pendiente, intervalo de confianza de la ordenada al origen y el coeficiente de variación de regresión utilizando las formulas siguientes:

- Pendiente

$$b_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

- Ordenada al Origen

$$b_0 = \frac{\sum y - b_1 \sum x}{n}$$

- Coeficiente de Determinación

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

- Intervalo de Confianza para la Pendiente

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - b_1 \sum xy - b_0 \sum y}{n - 2}}$$

$$S_{b_1} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$$

$$IC_{(\beta_1)} = b_1 \pm t_{0.975, n-2} S_{b_1}$$

- **Intervalo de Confianza para la Ordenada al Origen**

$$S_{b_0} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(\bar{X})^2}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$$

$$IC_{(\beta_0)} = b_0 \pm t_{0.975, n-2} S_{b_0}$$

- **Coefficiente de Variación de Regresión**

$$CV_{y/x} = \frac{S_{y/x}}{\bar{y}} * 100$$

Nota:

- Ver resultados de la linealidad del método en la tabla N°5.

Los datos en la tabla N°5 muestra los resultados de cinco niveles de concentración analizadas cada una por triplicado, la concentración de mercurio encontrada por interpolación de la curva de calibración 2 (ver anexo N°9), se procedió al cálculo la pendiente, la ordenada al origen, el coeficiente de determinación, el intervalo de confianza de la pendiente, intervalo de confianza de la ordenada al origen y el coeficiente de variación de regresión.

Tabla N° 5: Resultados de la linealidad del método para la cuantificación de mercurio por método de ión selectivo.

N° de serie	X (mg/L) Concentración Teórica	Lectura en mV	Y(mg/L) Concentración Práctica	XY	X ²	Y ²
1	0.0005	223.6	0.0005	2.50×10^{-7}	2.50×10^{-7}	2.50×10^{-7}
	0.0005	223.4	0.0005	2.50×10^{-7}	2.50×10^{-7}	2.50×10^{-7}
	0.0005	223.4	0.0005	2.50×10^{-7}	2.50×10^{-7}	2.50×10^{-7}
2	0.001	226.9	0.004	4.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	1.60×10^{-5}
	0.001	226.7	0.0035	3.50×10^{-6}	1.0×10^{-6}	1.225×10^{-5}
	0.001	226.5	0.0031	3.1×10^{-6}	1.0×10^{-6}	9.61×10^{-6}
3	0.1	231.6	0.069	6.90×10^{-3}	0.01	4.76×10^{-3}
	0.1	231.7	0.07	7.0×10^{-3}	0.01	4.90×10^{-3}
	0.1	231.7	0.07	7.0×10^{-3}	0.01	4.90×10^{-3}
4	1.0	235.9	0.75	0.75	1.0	0.5625
	1.0	236	0.76	0.76	1	0.5776
	1.0	235.7	0.74	0.74	1.0	0.5476
5	2.5	250.8	2.7	6.75	6.25	7.29
	2.5	250.4	2.6	6.5	6.25	6.76
	2.5	248.4	2.3	5.75	6.25	5.29
Sumatoria	10.8045		10.0711	21.2809	21.7500	21.0423
Promedio	$\bar{X} = 0.7203$		$\bar{Y} = 0.6714$			

A continuación se ejemplifica como se realizaron los cálculos:

– **Pendiente**

$$b_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$b_1 = \frac{(15)(21.2809) - (10.8045)(10.0711)}{(15)(21.7500) - (10.8045)^2}$$

$$b_1 = \frac{210.4003}{209.5128}$$

$$b_1 = 1.0042$$

– **Ordenada al Origen**

$$b_0 = \frac{\sum y - b_1 \sum x}{n}$$

$$b_0 = \frac{(10.0711) - (1.0042)(10.8045)}{15}$$

$$b_0 = -0.0519$$

– **Coefficiente de Determinación**

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

$$r^2 = \frac{[15(21.2809) - (10.8045)(10.0711)]^2}{[15(21.7500) - (10.8045)^2][15(21.0423) - (10.0711)^2]}$$

$$r^2 = \frac{44268.2862}{[(209.5127)(214.2074)]}$$

$$r^2 = \frac{44268.2862}{44879.1707}$$

$$r^2 = 0.98$$

– **Intervalo de Confianza para la Pendiente**

$$IC_{(\beta_1)} = b_1 \pm t_{0.975, n-2} S_{b_1}$$

$$IC_{(\beta_1)} = 1.0042 \pm (2.160) (0.0327) = 0.9335, 1.0748$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - b_1 \sum xy - b_0 \sum y}{n - 2}}$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{(21.0423) - (1.0042) (21.2809) - (-0.0519) (10.0711)}{15 - 2}}$$

$$S_{y/x} = 0.1223$$

$$S_{b_1} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$$

$$S_{b_1} = 0.1223 \sqrt{\frac{1}{(21.750) - \frac{(10.8045)^2}{15}}}$$

$$S_{b_1} = 0.1223 \sqrt{\frac{1}{13.9675}}$$

$$S_{b_1} = 0.0327$$

– **Intervalo de Confianza para la Ordenada al Origen**

$$IC_{(\beta_0)} = b_0 \pm t_{0.975, n-2} S_{b_0}$$

$$IC_{(\beta_0)} = -0.0519 \pm (2.160) (0.0398) = -0.1378, 0.0340$$

$$S_{b_0} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(\bar{X})^2}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$$

$$S_{b_0} = 0.1223 \sqrt{\frac{1}{15} + \frac{(0.7203)^2}{(21.7500) - \frac{(10.8045)^2}{15}}}$$

$$S_{b_0} = 0.1223 \sqrt{0.066 + 0.0371}$$

$$S_{b_0} = 0.0394$$

- Coeficiente de Variación de Regresión

$$CV_{y/x} = \frac{S_{y/x}}{\bar{y}} * 100$$

$$CV_{y/x} = \frac{0.1223}{0.6714} * 100$$

$$CV_{y/x} = 18.21 \%$$

Los resultados estadísticos comprueban que la gráfica concentración vrs absorbancia de la linealidad del método no posee las características adecuadas, puesto que no cumple con todos los valores encontrados:

- Cumple: la pendiente con su respectivo intervalo de confianza puesto que el valor de la pendiente esta dentro del intervalo encontrado.
- Cumple: la ordenada al origen con su respectivo intervalo de confianza puesto que el valor de la ordenada esta dentro del intervalo de confianza.
- Cumple: el coeficiente de determinación encontrado ya que según el criterio de aceptación debe ser $r^2 \geq 0.98$.

- No cumple: el valor del porcentaje del coeficiente de variación de regresión calculado ya que es un valor mayor al 3% que es el criterio establecido para métodos de análisis espectrofotométricos y químicos.

f. Limite de cuantificación

Se realizó el límite de cuantificación analizando cinco niveles de concentración de mercurio (0.001 mg/L, 0.005 mg/L, 0.01 mg/L, 0.05 mg/L y 0.1 mg/L) y simultáneamente se utilizaron cinco blancos para cada determinación.

Se calculó la desviación estándar para la determinación de mercurio, desviación estándar de los blancos y el límite de cuantificación utilizando las formulas siguientes:

- **Desviación estándar**

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

Para la serie de blancos:

- **Desviación estándar**

$$S_{\text{blancos}} = \sqrt{\frac{(\sum y^2) - (\sum y)^2}{(n-1)}}$$

- **Limite de cuantificación**

$$LC = \frac{10 * S_{\text{blancos}}}{b}$$

Donde:

K: constante para limite de cuantificación que es de diez (10)

S_{blanco} : desviación estándar de la respuesta de los diez blancos

b: valor de la pendiente de linealidad del método que es 1.0042

Tabla N°6: Resultados del límite de cuantificación para la determinación de mercurio por método de ion selectivo

N° análisis	X (mg/L) Teórica	Lectura (mV)	Y(mg/L) Práctica	$(Y - \bar{Y})^2$
1	0.001	226.70	0.0011	0.03842
2	0.005	228.27	0.007	0.03614
3	0.01	228.57	0.009	0.03538
4	0.05	231.07	0.07	0.01615
5	0.1	231.67	0.11	0.00759
Σ	0.166		0.9855	0.13368
			$\bar{Y} = 0.1971$	

En la tabla N°6 se determinó la concentración por interpolación en la curva de calibración 1 (ver anexo N°9), con los datos obtenidos se calculó la desviación estándar:

- **Desviación estándar**

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

$$S = \sqrt{\frac{0.13368}{5 - 1}}$$

$$S = 0.1828$$

Tabla N°7: Resultados de los blancos para el método de cuantificación de mercurio por método de ion selectivo

N° análisis	Lectura (mV)	Y(mg/L) Práctica	$(Y - \bar{Y})^2$
1	223.9	0.0007	0.000004
2	224.0	0.0007	0.000004
3	223.6	0.0005	0.000004
4	222.9	0.0003	0.000005
5	222.9	0.0003	0.000005
Σ		0.01335	0.000023
		$\bar{Y} = 0.00267$	

Con los datos de la tabla N°7, encontrando la concentración de mercurio por interpolación de la curva de calibración 1 (ver anexo N°9), se calculó la desviación estándar y el límite de cuantificación a continuación se ejemplifica como se realizaron los cálculos:

- **Desviación estándar**

$$S_{\text{blanco}} = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{n - 1}}$$

$$S_{\text{blanco}} = \sqrt{\frac{0.000023}{5 - 1}}$$

$$S_{\text{blanco}} = 0.0023$$

- **Límite de cuantificación**

$$LC = \frac{10 \times S_{\text{blancos}}}{b}$$

$$LC = \frac{10 \times 0.0023}{1.0042}$$

$$LC = 0.0230 \text{ mg/L}$$

El límite de cuantificación se determinó de forma estadística que a partir de la concentración de 0.0230 mg/L se puede cuantificar mercurio en agua potable por método de ion selectivo.

g. Intervalo / rango

El intervalo del método se determinó considerando que debe de estar conformado por el valor máximo cuantificable de la linealidad del método y el valor mínimo cuantificable del límite de cuantificación. Por lo que el intervalo de cuantificación de mercurio en agua potable por método de ion selectivo es de 0.0230 mg/L a 2.5 mg/L.

5.2 Procedimiento para el cálculo de la incertidumbre (7)(11)(16)

a. Especificación del mesurando (7)(11)(16)

Medida de la lectura en mV de un mesurando de mercurio trazable al NIST, utilizando el equipo Mettler Toledo modelo 355 con una combinación de electrodo para mercurio modelo Jenway N° 924-318. Calibrado a concentraciones de 1.0 mg/L, 2.5 mg/L, 5.0 mg/L y 10.0 mg/L. (ver capítulo 4, sección 4.3.4)

b. Identificación de fuentes de incertidumbre (7)(11)(16)

Las posibles fuentes de incertidumbre son las siguientes (ver figura 1):

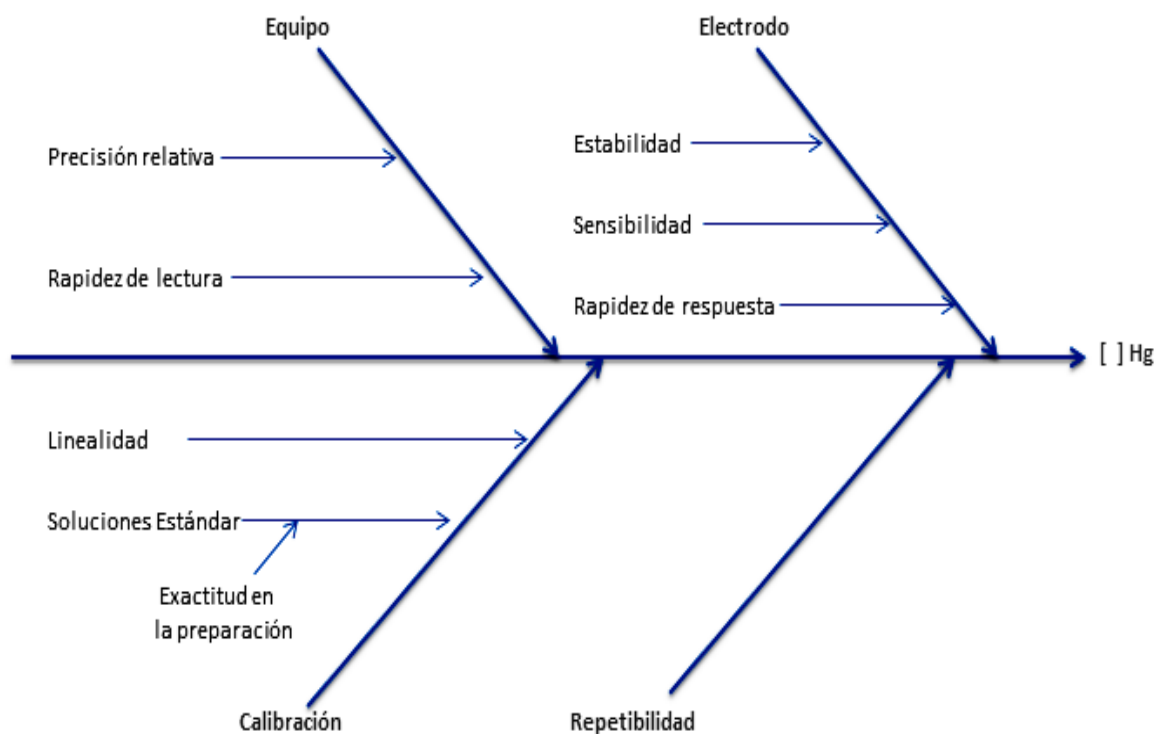


Figura 2: Diagrama de causa y efecto con las fuentes de incertidumbre para la determinación de mercurio.

c. Cuantificación de los componentes de la incertidumbre (7)(11)(16)

Se estimó el tamaño de los componentes de la incertidumbre asociados con cada fuente potencial de la incertidumbre identificada, a continuación se ejemplifica el cálculo de cada contribución:

Para el electrodo (μ_A)

A una medida $x \pm 2.0$ mV según certificado del proveedor se encuentra expresada en incertidumbre expandida, a continuación se ejemplifica su conversión a incertidumbre estándar (ver anexo N° 10)

$$\mu_A = \frac{2.0 \text{ mV}}{2}$$

$$\mu_A = 1.0 \text{ mV} \cong 0.0186 \text{ mg/L}$$

Para el equipo (μ_B)

Se da $x \pm 0.033$ mg/L (0.2 mV) según proveedor, lo cual aplica para una distribución rectangular (ver anexo N° 10)

$$\mu_B = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$\mu_B = \frac{0.033}{\sqrt{3}}$$

$$\mu_B = 0.019$$

Para la precisión (μ_C)

La desviación estándar correspondiente a la repetibilidad calculada en la validación es de 0.08603.

$$\mu_C = \frac{a}{1.96}$$

$$\mu_C = \frac{0.08603}{1.96}$$

$$\mu_C = 0.0439$$

Para la linealidad (μ_D)

Utilizando 5 niveles de concentración de mercurio la desviación estándar calculada para la linealidad en la validación es de 0.0327.

$$\mu_D = \frac{a}{1.96}$$

$$\mu_D = \frac{0.0327}{1.96}$$

$$\mu_D = 0.01668$$

Cuadro N°3: Registro y tratamiento de los componentes de la incertidumbre para determinación de mercurio.

Determinación	Componente de la incertidumbre	Valor de incertidumbre (mg/L)	Método de determinación	Distribución correspondiente	Incertidumbre estándar (μ_i)
Mercurio	Equipo	0.033 (2.0 mV)	Método de evaluación tipo B	Rectangular $\mu_A = \frac{a}{\sqrt{3}}$	0.019
	Electrodo	0.0186 (1.0 mV)	Método de evaluación tipo B		0.0186
	Precisión (Repetibilidad)	0.08603	Método de evaluación tipo A	Normal $\mu_C = \frac{a}{1.96}$	0.0439
	Calibración (Linealidad)	0.0327	Método de evaluación tipo A	Normal $\mu_D = \frac{a}{1.96}$	0.0167

d. Cálculo de la incertidumbre combinada (μ_c) (7)(11)(16)

Cada dato obtenido anteriormente consiste en un número de contribuciones cuantificadas de la incertidumbre total, las contribuciones son expresadas como desviaciones estándares (μ_i) y son combinadas de acuerdo a las reglas apropiadas para dar una incertidumbre estándar combinada (μ_c) la cual se estima por medio de la siguiente fórmula:

– **Calculo de la incertidumbre combinada (μ_c)**

$$\mu_c = \sqrt{(\mu_A)^2 + (\mu_B)^2 + (\mu_C)^2 + (\mu_D)^2}$$

$$\mu_c = \sqrt{(0.0186)^2 + (0.019)^2 + (0.0439)^2 + (0.0167)^2}$$

$$\mu_c = 0.0539$$

– **Calculo de la incerteza expandida (U_E)**

Multiplicamos por el factor de cobertura ($K=2$) el cual es para asegurar que los intervalos contengan el valor verdadero al 95% de probabilidad, a continuación se ejemplifica como se realiza el cálculo:

$$\begin{aligned} U_E &= \mu_c \times K \\ &= \mu_c \times 2 \\ &= 0.0539 \times 2 \end{aligned}$$

$$U_E = 0.107$$

El resultado podrá ser expresado de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} &X \pm U_E \\ &\text{valor} \pm 0.107 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

El valor para la incerteza del método en estudio es significativo debido a que se ve afectado por factores que contribuyen negativamente en el análisis, como ejemplo tenemos:

- La alta sensibilidad del equipo
- Valores elevados de las contribuciones de tipo A (equipo y electrodo)
- Tiempo de retraso en las lecturas de las muestras, ya que se ve afectado la potencia de la solución amortiguadora de fuerza iónica (ISAB)

CAPITULO VI
CONCLUSIONES

6.0 CONCLUSIONES

1. El método demostró poseer una precisión satisfactoria para concentraciones desde 1.0 mg/L, ya que a dicha concentración se obtuvieron resultados conformes para los criterio de aceptación establecidos.
2. Los resultados de los parámetros de desempeño evaluados establecen que dicho método no cumple con todos los parámetros de desempeño que recomienda el Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA) para métodos normalizados modificados o no normalizados; por lo tanto no muestra resultados favorables para llevar a cabo una validación del método de ion selectivo en el análisis de trazas de mercurio en agua potable.
3. El método potenciométrico de ion selectivo para determinar mercurio no es exacto para agua potable como matriz, debido a interferencias que contribuyen de manera significativa en las lecturas del equipo.
4. Se verificó que en la determinación de la linealidad al efectuar el análisis de mercurio en agua potable no se ajustó a lo requerido por la Guía de Validación del Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA) ya que no cumple con todos los criterios establecidos para linealidad del método.
5. El límite cuantificable calculado para el método es 0.023 mg/L el cual es significativamente mayor al compararlo con el valor de 0.001 mg/L que es lo establecido por la Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 13.07.01:08 AGUA. AGUA POTABLE.

6. Se comprueba que los factores instrumentales, humanos y ambientales contribuyen e influyen significativamente en la incerteza de los resultados, esta incertidumbre posee un valor de $\pm 0.107\text{mg/L}$, lo cual representa que cada contribución es relevante a las características y funcionalidad del método.
7. El voltaje y la constante variación de la energía eléctrica son factores determinantes para la estabilidad en la respuesta instrumental de los equipos que se reflejan en el análisis como un error sistemático.
8. Se determino que al usar agua potable como matriz no es posible ajustar el rango de cuantificación del equipo a la Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 13.07.01:08 AGUA. AGUA POTABLE.

CAPITULO VII
RECOMENDACIONES

7.0 RECOMENDACIONES

1. Efectuar varias determinaciones con blancos hasta obtener lecturas estables en milivoltios antes de realizar la calibración cada vez que se lleve a cabo un análisis potenciométrico.
2. Utilizar soluciones estándar recién preparadas para realizar los análisis del día, ya que a mayor tiempo de preparación en los estándares la lectura obtenida en milivoltios es menor debido a la disminución de la potencia de la solución amortiguadora de fuerza iónica (ISAB).
3. Procurar que el electrodo de mercurio permanezca inmerso en solución de almacenamiento (solución de mercurio 10 ppm) durante el tiempo que permanezca sin utilizar.
4. Procurar que el electrodo de referencia mantenga más del mínimo del nivel de solución de llenado o cambiarla si el analista lo dispone por contaminación de la misma.
5. Realizar estudios futuros con respecto a los parámetros: porcentaje de recobro, linealidad del método y límite de cuantificación por método potenciométrico de ion selectivo para determinar mercurio en agua potable como matriz, modificando el método, cambio de tecnologías o por adquisición de equipos nuevos hasta garantizar el cumplimiento de los criterios de aceptación establecidos.
6. Evaluar otras matrices cuyas normas se encuentren acorde al rango de la cuantificación del equipo.

7. Verificación y acondicionamiento del suministro de energía eléctrica y regulación del voltaje en el Laboratorio Fisicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.
8. Considerar la necesidad de adquirir una planta eléctrica en el Laboratorio Fisicoquímico de Aguas y así permanezca encendido el equipo para mejorar su estabilidad.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. ACEPESA, Asociación Centroamericana para La Economía, La Salud y El Medio Ambiente (2013, Mayo 15). El Agua y su Importancia para la Vida Humana. Tema I. Disponible: http://www.acepesa.org/media/documentos/Folleto1Final_nov.pdf
2. Alarcón Estrada, B. y Castro Morales, S. (2012). Determinación de la Concentración de Fluoruro por Medio del Método de Ión Selectivo en agua potable que se Distribuye en el Cantón Ojo de Agua Municipio de Huizucar Departamento de la Libertad. Tesis de licenciatura no publicada. Universidad de El Salvador. Facultad de Química y Farmacia, El Salvador
3. APHA, AWWA, WEF (2012). *Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales* (22 ed.). Washington DC: Autor.
4. Araujo Chevez, C. (2011). Cuantificación de Plomo, Mercurio y Cadmio en el agua de Consumo Humano de Cinco Comunidades de El Salvador por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Tesis de licenciatura no publicada. Universidad de El Salvador. Facultad de Química y Farmacia, El Salvador
5. Asociación Española de Farmacéuticos de la industria (2001). *Validación de Métodos Analíticos*. Barcelona: Autor.
6. Centro Español de Metrología (2014, marzo 14). Metrología, Procedimiento QU-003 para la Calibración de pHmetros Digitales. Disponible: <http://www.cem.es/sites/default/files/qu-003digital.pdf>.
7. CITAC-EURACHEM (2012). Guía para Cuantificación de la Incertidumbre en la Medición Analítica (3 ed.). Disponible: <http://www.citac.cc/guides.html>.

8. CONACYT, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (2009). Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 13.07.01:08 Agua. Agua Potable. San Salvador: Autor
9. De Gil, A. y Molina, C. (2007). Modulo II, Parámetros de desempeño, metodología y criterio de aceptación. Seminario-Taller sobre Validación de métodos analíticos físicos-químicos. Colegio de Químicos y Farmacéuticos de El Salvador. San Salvador, 22-23 Junio, (paper).
10. Ecología Hoy, Noticias de Ecología y Medio Ambiente (2013, mayo 6). Mercurio. Disponible en: <http://www.ecologiahoy.com/mercurio>.
11. EURACHEM (2013, Mayo 19). The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Disponible: <http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/valid.pdf>
12. Gálvez, C. (2013, mayo 7). Porque Validación de Métodos. Disponible: <http://es.scribd.com/doc/27119624/Por-Que-Validar-Un-Metodo-A>
13. García Menéndez, D. y Melgar Santiago, G. (2011). Validación del Método Espectrofotométrico (3500-fe d) de la Fenantrolina para Determinación de Hierro Total en Agua Potable. Tesis de Licenciatura no publicada, Universidad de El Salvador. Facultad de Química y Farmacia, El Salvador.
14. Hidrata Polanco, M. (2013, Mayo 7). Porque Validar Métodos Analíticos Disponible: <http://es.scribd.com/doc/4925527/porque-validar-metodos-analiticos>
15. Instituto de Salud Pública (2010). *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos*. Santiago: Autor

16. Lazo Velasquez, M. y Pereira Rivas, J. (2008). Propuesta De Validación Del Procedimiento Normalizado De La Medición De pH En El Laboratorio Fisicoquímico De Aguas De La Facultad De Química Y Farmacia De La Universidad De El Salvador. Tesis de Licenciatura no publicada, Universidad de El Salvador. Facultad de Química y Farmacia, El Salvador.
17. Luna Ventura, N. (2013). Validación del Método de cuantificación de Vitamina A (Retinol) en Azúcar Moreno por Espectroscopia Ultravioleta/Visible. Tesis de Licenciatura no publicada, Universidad de El Salvador. Facultad de Química y Farmacia, El Salvador.
18. Mettler Toledo (1997). *Manual de instrucciones de pHmetro Mettler Toledo 355*. USA: Autor
19. Miller, J.C. y Miller, J.N. (1993). *Estadística para Química Analítica* (2 ed.). Delaware: Addison-Wesley Iberoamerican, S.A.
20. OSA, Organismo Salvadoreño de Acreditación (2013, Mayo 20). Guía técnica 9.6: Validación de Métodos Analíticos Fisicoquímicos. Disponible: http://www.osa.gob.sv/index.php?option=com_jdownloads&Itemid=214&view=viewcategory&catid=1.
21. Ramírez Vicente, L. (2013, Mayo 2). El Agua una Sustancia Extraordinaria. Disponible: <http://recursostic.educacion.es/newton/web/materialesdidacticos/elagua/quees.html>.
22. Rangel, J. (2005). Validación de Método de Ion Selectivo Para la Determinación de Flúor Y Yodo en Sal de consumo Humano. Tesis de Licenciatura no publicada, Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Escuela de Química, Bucaramanga.

23. SNET, Servicio Nacional de Estudios Territoriales. (2013, Mayo 14)
Disponible: <http://portafolio.snet.gob.sv/digitalizacion/pdf/spa/doc00246/doc00246-contenido.pdf>.
24. Thermo Scientific Orion (2013, Mayo 7). Catálogo de Productos de Laboratorio. Disponible: <http://www.equipar.com.mx/web2012/wp-content/uploads/2012/10/Catalogo-General-ORION-2010-en-Espanol.pdf>.
25. http://www.emp.uva.es/inf_acad/hermer/estad2/material/e2t_tabla_t_de_student.pdf Tabla de t Student. (2014, Marzo 13).

GLOSARIO (4)(5)(7)(14)(15)

Agua ultrapura: agua completamente libre de sólidos disueltos y suspendidos.

Blanco: puede ser un blanco de reactivo o un blanco muestra problema que contenga todos los ingredientes de la muestra excepto los analitos.

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

Evaluación tipo A: Es un método de evaluación de la incertidumbre por el análisis estadístico de una serie de observaciones.

Evaluación tipo B: Es un método de evaluación de la incertidumbre por otros medios diferentes al análisis estadístico.

Informe: Resumen de los resultados alcanzados con respecto a los criterios de aceptación de la validación.

Incertidumbre de la medida: Parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza.

Mensurando: Magnitud que se desea medir.

Métodos no normalizados: Se refiere a los métodos que son proporcionados por el proveedor de un equipo y no provienen directamente de un libro oficial,

por lo que no pueden considerarse como desarrollados por el laboratorio, pero sí pueden ser validados por él.

Parámetro de desempeño: Parámetro específico a estudiar en un protocolo de validación.

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

ANEXOS

ANEXO N° 1
MANUAL DE INSTRUCCIONES DEL pHMETRO
METTLER TOLEDO MODELO 355 ⁽¹⁸⁾

MANUAL DE INSTRUCCIONES DEL METTLER TOLEDO 355 ⁽¹⁸⁾

1.1 Empacamiento e instalación

1. Empaque del medidor, la guía para la medición y el distribuidor de poder.
Si ordena un electrodo este debe ser incluido también.

2. Si ordena el set de inicio, revisar el contenido:

Brazo del electrodo y el manejador _____	1
Solución de llenado/almacenamiento del electrodo _____	1 frasco
Pipeta de transferencia _____	1
Contenedor para el almacenamiento del electrodo _____	1
Buffers pH _____	3 frascos
ATC prueba _____	1
Solución acondicionadora para el electrodo _____	1 frasco
Vaso de precipitado _____	1
Guía para medición de pH _____	1

3. Empaque para el brazo del electrodo para medición de pH.

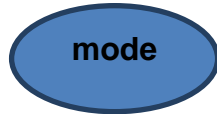
a. El brazo del electrodo puede abrirse de mano izquierda o derecha.
Utilizando correctamente para mover apropiadamente la capucha del medidor de pH.

b. Deslizar el brazo dentro del recibidor y apretar fuertemente el tornillo.
Sustituir por el capuchón.

c. Ajuste bien el brazo del electrodo sobre la palanca. Ajuste la tensión del tornillo como es requerido.

4. Llene la tarjeta de garantía y enviar. Para su control anote el número de serie, los datos de compra y suplir en la página 60.

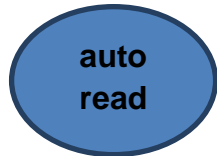
1.3 Pantalla y controles.



Selecciona pH, mV, relativa m, concentración, medición Conocida o el modalidad de adición de la muestra.



Accede al menú del modo de programas actual. Salir del menú del sistema un paso a la vez



Selecciona punto final automático, punto final programado o establecimiento de punto final manual.



Apaga la pantalla, y coloca el metro en el modo de espera.



Protagoniza una secuencia de calibración en modo mV pH, concentración y relativos. Comienza secuencia de adición de la muestra en los modos de adición y conocida.



Inicia la medición de la muestra en todos los modos. pulse de nuevo para iniciar manualmente y detener el registros de los datos programados.



Selecciona las opciones del menú descargas. Y entra en los datos o la selección.

Flechas: Se utiliza para desplazarse por el menú programas ▲ y ▼ también se utilizan para ajustar la retroalimentación

Teclado Numérico: teclas de entrada de datos, para establecer tampón de calibración, fecha / hora, límites alto / bajo, etc. también se puede utilizar para desplazarse por el menú programas rápidamente.



Figura N°3: Panel de control del Potenciómetro Mettler Toledo 355

2.2 Medición de mV.

mode mV read

Para medir la mV absoluto de una muestra Coloque electrodo en la muestra y pulse **READ** para iniciar la medición.

La pantalla muestra el mV absoluto de la muestra.

Si está utilizando punto final automático o punto final programado de la pantalla se bloquea automáticamente (ver sección 2.7) Para hacer manualmente finalizar y congelar la pantalla, pulse **READ**.

Para iniciar una nueva medición, presione **READ**.

2.2.1 medición de Milivoltios relativos.

mode-Rel-mV-cal-reas

Coloca el electrodo de referencia y presiona **cal**

La pantalla muestra los mV de la muestra de referencia.

Si usa el punto final automático la pantalla se congela automáticamente (ver sección 2.7) para finalizar manualmente y congelar la pantalla presione **read**.

Si ingresa compensación de mV (ver sección 2.10.3) la muestra resultante será la diferencia entre la medición y el set de valores.

Si comienza una nueva medición presione **read**.

2.3 Medición de concentración.

Mode-concentración-read

Se recomienda regular la calibración antes de medir la concentración de la muestra (sección 2.3.1).

Para medir la concentración de la muestra:

Introduzca el electrodo en la muestra y presione **read** para comenzar la medición.

La pantalla muestra la concentración de la muestra (puedes cambiar las unidades de las mediciones- ver sección 2.11.2). Si estas usando temperatura de prueba la temperatura de muestra aparece o puedes ingresar la temperatura manualmente. (Ver sección 2.13.2).

Si usas el punto final automático la pantalla se congela automáticamente (ver sección 2.7). Para finalizar manualmente y congelar la pantalla presiona **read**.

Si comienza una nueva medición presione **read**.

2.3.1 Calibración de electrodo de Ion selectivo.

Mode-concentración-read

Nota: Si usas una temperatura prueba la temperatura del estándar es conocida y mostrada o puedes introducir la temperatura manualmente (ver sección 2.13.2).

si usas el auto punto final la pantalla se congela automáticamente (ver sección 2.7). Para finalizar manualmente y congelar la pantalla presiona **read**.

Para calibrar el electrodo.

Presione **cal** si usa dos canales de medición (A y B) selecciona una que quieras calibrar usando ▲ y ▼ y luego presiona **enter**.

Cinco calibraciones estándares son mostradas en la pantalla. Si quieres usar otros estándares, puedes necesitar que introduzcan los valores (ver sección 2.10.1)

Calibración de 1 punto

Coloque el electrodo en el primer estándar. En la medición del punto final aparece una marca (v)

Se muestra el desplazamiento del electrodo.

Para volver a la medición de la muestra pulse **read**.

2 puntos de calibración

Para continuar con la calibración de 2 puntos:

Coloque el electrodo en la segunda estándar y presione **cal**.

Cuando la pantalla se congela se mostrará el valor de la pendiente del electrodo.

Para volver a la medida de la muestra pulse **read**.

3, 4 y 5 puntos de calibración.

Repita el procedimiento con el tercer, cuarto y quinto estándar de calibración.

NOTAS: El estándar establecido para el primer estándar de calibración es el punto equipotencial.

Los cinco estándares pueden ser selectivos para la calibración en cualquier orden.

Use ▲ y ▼ para seleccionar el estándar que desea utilizar para la calibración y pulse **cal**.

2.18 Menú de ISE.

Este menú le permite seleccionar una tipo electrodo para ISE, análisis, selección conocida o la adición de la muestra e introducir los valores de la muestra conocida. (Concentraciones, volúmenes y pendiente del electrodo).

Por defecto se refiere a la configuración de fábrica, establece que los usos 355 si no se introduce la información.

Selección del ID del electrodo.

La configuración predeterminada es sin seleccionar electrodos (blanco). Elegir blanco, Ag^+ , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , F^- , CO_3^{-2} , I^- , CN^- , SCN^- , H^+ , Cu^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , NO_x , NO_2^- , NO_3^- , CO_2 .

Presione  o  cuando  se pone de relieve.

Use ▲ y ▼ para seleccionar el electrodo ID que desee utilizar y

Presione **enter**

Presione **read** para volver a medir.

Seleccionar técnica de Incremento.

Presione **enter** o ► cuando **Técnica de Incremento** se pone de relieve.

Use ▲ y ▼ para seleccionar la técnica que desee utilizar y



Presione **enter**

Presione **read** para volver a medir.


Conocer los valores de la técnica de incremento.

Los valores predeterminados son estándar a volumen de 100.0 mL, y la pendiente del electrodo + 59.16, +29.58, - 29.58, ó - 59.16 mV dependiendo del electrodo ID.

Presione **enter** o ► cuando **Valores conocidos** se pone de relieve.

Use  y  para seleccionar el valor que desee utilizar y

Presione 

La pantalla parpadea mostrando que el valor se puede cambiar. Introduzca el valor deseado con el teclado numérico y pulse 

El siguiente valor se pone de relieve. Si desea cambiar este valor presione



Y continúe como antes.

Presione  para volver a medir.



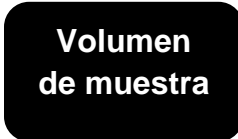
Nota.



Seleccione el electrodo ID (sección 2.18.1) antes de entrar en una pendiente del electrodo conocido, como selección del electrodo entra en un valor predeterminado.

La gamma de concentración del 355 es de $1.00E^{-9}$ a $9.99E^{+9}$. Introducir los valores de la forma habitual (por ejemplo 100.0). Si se introduce un valor dentro del rango 0.0001 a 19999 esto es lo que se mostrará. Si se introduce un valor fuera del rango (por ejemplo 20500) se puede convertir en formato exponencial en la pantalla ($2.05E^{+4}$).


Volumen de la muestra de la técnica incremental.


El volumen de muestra por defecto es 10. Se puede introducir un máximo de 4 volúmenes de muestra para tener en cuenta el factor de dilución de la muestra.

Presione  o  cuando  se pone de relieve.

Use  y  para seleccionar el volumen que desee cambiar y

Presione 

La pantalla parpadea mostrando que el valor se puede cambiar. Introduzca el valor deseado con el teclado numérico y pulse 

El siguiente valor se pone de relieve. Si desea cambiar este valor presione  Y continúe como antes.

Presione  para volver a medir.

ANEXO N° 2
INSTRUCCIONES PARA EL MANEJO DEL ELECTRODO DE
MERCURIO MODELO 924-318 JENWAY ⁽²⁴⁾

INSTRUCCIONES PARA EL MANEJO DEL ELECTRODO DE MERCURIO MODELO 924-318 JENWAY ⁽²⁴⁾

INTRODUCCION

El electrodo selectivo de iones de mercurio tiene una membrana cristalina de estado sólido con un electrodo de referencia integral. El electrodo está diseñado para la detección y el análisis de iones de mercurio (Hg^{2+}) en soluciones acuosas y es adecuado para su uso tanto en aplicaciones de campo y de laboratorio.

INSTALACIÓN

Conectar el electrodo selectivo de iones para el pH / mV o medidor de iones.

Quitar la tapa protectora y guárdelo en un lugar seguro.

El electrodo selectivo de iones se puede utilizar de inmediato, pero se recomienda pre inmersión durante 5 minutos en una solución de 10 ppm de mercurio. Después de remojar enjuague el electrodo con agua desionizada y secar antes de su uso.

La fuerza iónica de los estándares y de la muestra debe mantenerse constante, se logra mediante la simple adición de un tampón de ajuste de la fuerza iónica (ISAB) (Jenway REFERENCIA 025-128) La relación de ISAB y el estándar / muestra varía en función del ISAB que se está utilizando.

No es NECESARIO la corrección de temperatura, sin embargo, los estándares y las muestras deberán ser medidos a la misma temperatura.

Comenzar la calibración del estándar concentración más baja y enjuague la punta del electrodo con agua desionizada entre medidas para evitar la contaminación cruzada. La calibración debe cubrir el rango esperado de las muestras.

Los recipientes de vidrio no se deben utilizar para soluciones de baja concentración en forma de iones pueden ser adsorbidos sobre las superficies de vidrio, se recomienda el polietileno o similar.

CONSERVACION Y MANTENIMIENTO

Después del uso enjuague el electrodo selectivo de iones con agua desionizada, limpie con un paño libre de pelusa o tejido, coloque la tapa protectora y seco para guardar en su caja.

Si el rendimiento del electrodo se vuelve lento, enjuague con una solución de detergente diluido, y luego enjuague bien con agua desionizada y sumergirse en una solución de mercurio de 1000 ppm durante 1 hora. Si esto no mejora el rendimiento, pule cuidadosamente la superficie cristalina del electrodo selectivo de iones con un papel de lija fino, los enjuague con agua desionizada y remojo durante 15 minutos en una solución de 10 ppm de mercurio.

Evite muestras fuertemente ácidas o alcalinas, detergentes fuertes y Solventes orgánicos.

Soluciones requeridas:

Se necesita agua destilada o desionizada para preparar normas, ISAB's y aumentando el electrodo entre las mediciones.

1000 ppm solución patrón madre. Se utiliza para la elaboración de normas. (Jenway el número de pieza 025-118)

ISAB. U sed para ajustar la fuerza iónica de todos los estándares y de muestra. (Jenway pieza 0,25 a 128)

FUNCIONAMIENTO

1. Conectar el electrodo al medidor que se utiliza para el análisis. Si el electrodo no ha sido ya previamente empapado, inmerso en solución de 10 ppm de mercurio durante 5 minutos y luego enjuague con agua desionizada.
2. Preparar una serie de estándares (al menos 2), que soporte la concentración de la muestra se esperaba. Esto se logra mejor mediante dilución en serie de la solución madre. Lo ideal sería que los estándares deben ser de una década en la concentración de separación, por ejemplo 1, 10 y 100 ppm.
3. Adicionar 50 ml de cada estándar en vasos limpios (100 a 150 ml de capacidad es perfecto)
4. Añadir ISAB en la proporción adecuada, como se detalla en la etiqueta.
5. Enjuague el electrodo con agua desionizada y secar con un paño libre de pelusa y colóquelo en el estándar más bajo y revuelva suavemente, ya sea

- con un agitador magnético situado en la posición más baja o cuidadosamente a mano. Cuando la lectura sea estable registre el valor mV.
6. Repita el paso 5 para todas las normas posteriores procedentes de menor a mayor.
 7. Elaborar la curva de calibración en papel de registro semi utilizando valores de mV en el eje lineal y la concentración en la escala logarítmica.
 8. Enjuagar el electrodo con agua desionizada y secar. Coloque el electrodo
 9. Usando la curva de calibración determinar la concentración de la muestra desconocida.

SUGERENCIAS

1. Asegúrese de que la temperatura de todos los estándares y la muestra son los mismos para reducir los errores.
2. El uso de un agitador magnético de laboratorio para análisis que es recomendado pero no esencial. Es reproducible para todas las mediciones.
3. Antes de la medición de la muestra asegurarse de que el electrodo se enjuague correctamente más aún si se tratan de soluciones de alta concentración.
4. Preparar estándares mediante dilución en serie.

LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS

Hemos descrito la potenciometría directa anteriormente. Este método se ha simplificado mediante el uso de un medidor de lectura directa de iones. Hay varios otros métodos, que son útiles.

Adición conocido: Una técnica incremental de donde se mide el potencial de la solución de muestra, seguido de la adición de un pequeño volumen de una solución estándar de concentración más alta. El nuevo potencial y se mide a partir de la diferencia de los dos valores, y el uso de la pendiente del electrodo conocido. Se determina la concentración desconocida.

Este método es ideal para muestras cuya matriz no es del todo límpida o acuosa. En estos casos la calibración / medición con estándares acuosos limpios no es apropiada haciendo así Potenciometría directa inadecuado. Adición conocido funciona porque tanto estándar y la muestra se miden en la misma matriz.

Volumen de muestra típico es de 50 ml; volumen estándar típico es de 5 ml. El estándar debe ser de aproximadamente 100 veces la concentración de la muestra para un análisis preciso.

Adición de la muestra: Una técnica incremental, donde se mide el potencial de una solución patrón diluida seguido por la adición de un pequeño volumen de la muestra más concentrada. El nuevo potencial se observa y registra la diferencia. El uso de este valor (y la pendiente del electrodo predeterminada) se determina la concentración desconocida.

Este método es ideal para la muestra sucia o viscosa con una matriz difícil. La muestra sin embargo tiene que ser relativamente concentrada es decir, al menos 100 veces el límite de detección lineal electrodos. El análisis tiene la ventaja de que sólo requiere un pequeño volumen de muestra.

La matriz de la muestra se divide, básicamente, por dilución con la norma y por lo tanto, el análisis se realiza en los mismos medios.

Punto final de titulación: combinación de ISE es un indicador ideal el punto final producirá un cambio potencial en el punto de equivalencia. El ion en estudio debe estar contenido en el reactivo o los reactivos de titulación y por lo tanto debe estar en exceso o ausencia en el punto final.

ESPECIFICACION

El mercurio es un catión divalente. Una solución 1 molar de mercurio contiene 200.590 g / l de mercurio. Una solución de 1000 ppm es equivalente a 0,005 solución molar.

Especificaciones Físicas

PARAMETRO	ESPECIFICACIÓN	Número de pieza Jenway
Longitud total Diámetro del cuerpo Cap. Diámetro Diámetro de detección Región Tipo de terminación conector incluido Longitud del cable (impermeable o BNC) corriente continua Resistencia a 25 ° C Mínimo Viable Volumen de la muestra	155 mm 12 mm 16 mm 5 mm Euro S7 1 m <2.5 M Ohm 5 ml	0.13-161 a 013-173

Especificaciones Químicas

PARAMETROS	ESPECIFICACIONES	Número de pieza Jenway
Solución Estándar	1000 ppm Hg ²⁺ como Hg(NO ₃) ₂	025-118
Pre acondicionamiento	5 minutos en solución de 10 ppm	
Rango óptimo de pH	0 a 2	
Rango de temperatura	5 a 50 °C	
ISAB recomendado	5M NaNO ₃	025-128
Pendiente a 25 °C	29.58 mV/ diferencia ± 2mV	
Rango Total de Medición	0.2 a 200,000 ppm	
Rango de Medición Lineal	2 a 200,000 ppm 0.2 ppm	
Límite de Detección	Normalmente de 10 a 30 segundos	
Tiempo de Punto Final		
Potencial de Dispersión	2 mV por día	
Re calibración	Una vez por día	
Debe estar Ausente	Ag, S.	

ANEXO N° 3
CERTIFICADO DE ANALISIS DEL ELECTRODO DE MERCURIO
MODELO 924-318 JENWAY

**CERTIFICADO DE ANALISIS DEL ELECTRODO DE MERCURIO MODELO
924-318 JENWAY**

Bibby Scientific

Bibby Scientific Ltd
Beacon Road Stone
Staffordshire ST15 0SA United Kingdom

Tel +44 (0)844 936 0234 Fax +44 (0)844 936 0235
www.bibby-scientific.com

Registered office: 4 Felstead Gardens Ferry Street
London E14 3BS Registered No. 6381141
BS EN ISO 9001: 2000 registered company

CERTIFICATE OF ANALYSIS

PRODUCT: ION SELECTIVE ELECTRODE

TYPE: MERCURY Mono/Combination/Flow-plus

+1		-1		+2	<input checked="" type="checkbox"/>	-2	
----	--	----	--	----	-------------------------------------	----	--

SERIAL NUMBER: 1034

DATE OF TEST: 28.10.2010

TEMP °C	SOLUTION	PPM	SLOPE
20	1	10	26.5
20	2	100	26.6
20	3	100	

LIMITS @ 25°C: 29.58 mV/decade +/- 2mV/decade (divalent +/-2)
59.16 mV/decade +/- 3mV/decade (monovalent +/-1)
(Positive ions have a positive slope, negative ions have a negative slope)

REFERENCE INSTRUMENT: Jenway Model 3345 Ion Meter s/n DR359Tx

METHOD: Tested using procedure ISE_A

REFERENCE ELECTRODE	DJ		SJ		N/A	<input checked="" type="checkbox"/>
---------------------	----	--	----	--	-----	-------------------------------------

Tick appropriate box

FILL SOLUTION: (if applicable) N/A

TEST SOLUTION: Chemical.....PtNo.....Batch No.....

TABLE OF mV Vs TEMPERATURE:

TEMP °C	SLOPE mV/DECADE	SLOPE mV/DECADE
10	28.09	56.18
15	28.59	57.17
20	29.08	58.16
25	29.58	59.16
30	30.08	60.15

Mr K.A Gray F.I.Q.A Eng
Quality Assurance Manager

This certificate must not be reproduced, except in full.

061 624/REV A/09-05



ANEXO N° 4
CERTIFICADO DE ANALISIS DEL ESTANDAR DE MERCURIO

CERTIFICADO DE ANALISIS DEL ESTANDAR DE MERCURIO

Certificate of Analysis



1.70226.0500 Mercury standard solution
traceable to SRM from NIST
Hg(NO₃)₂ in HNO₃ 2 mol/l 1000 mg/l Hg CertiPUR®
Batch HC105996

Concentration β (Hg)	Batch Values	
	1001	mg/l

*Determination method: ICP - OES
(traceable to NIST - SRM 3133)
Accuracy of the method: +/- 5 mg/l*

*Date of release (DD.MM.YYYY): 28.01.2011
Minimum shelf life (DD.MM.YYYY): 31.01.2014*

Dr. Stefan Frey

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

ANEXO N° 5
CERTIFICADO DE ANALISIS DE REACTIVO ISAB 5M NaNO₃

CERTIFICADO DE ANALISIS DE REACTIVO ISAB 5M NaNO₃

Bibby Scientific

Bibby Scientific Ltd
Beacon Road, Stone
Staffordshire, ST15 0SA

Tel +44 (0) 1785 812 121 Fax +44 (0) 1785 810 405

Registered office: 3rd Floor Medical Court
67-69 New Bond Street London W1S 1DF
Registered in England and Wales No.1631004
BS EN ISO 9001:2008 registered company


Certificate of Conformity

<u>Part Number</u>	<u>Description</u>	<u>Batch No.</u>
025 128	Mercury ISE Ionic Strength Adjustment Buffer (5M NaNO ₃)	ISAHG12G1

Specification: 4.95 – 5.05M
Date of Test: 6th July 2012
Expiry Date: 28th July 2014

This is to certify that this product conforms to the specification given above when used as directed.

***Bibby Scientific Ltd is approved to BS EN ISO 9001-2008
The laboratory utilised is NSAI registered and approved to
BS EN ISO 9001-2008 Quality System***

Signed:  Title: Quality Assurance Manager. Date: 23 November 2012

Pete Kilbey - For and on behalf of Bibby Scientific Ltd

JENWAY

Q-003-J059 Rev 0

Page 1 of 1

ANEXO N° 6
METODO OFICIAL DEL APHA, METODO DE ELECTRODO
SELECTIVO DE IONES 3500-Hg⁽³⁾

METODO OFICIAL DEL APHA, METODO DE ELECTRODO SELECTIVO DE IONES 3500-Hg⁽³⁾

3500-Au Gold

Gold (Au) is the third element in Group IB in the periodic table; it has an atomic number of 79, an atomic weight of 196.97, and valences of 1 and 3. The average abundance of Au in the earth's crust is 0.004 ppm; in streams it is 2 $\mu\text{g/L}$; and in groundwaters it is <0.1 mg/L. Gold occurs in the native form, and is associated with quartz or pyrite. The main uses of gold are in jewelry, dentistry, electronics, and the aerospace industry.

Joint Task Group: 20th Edition—See Section 3500-A1.

Gold solubility is restricted to acidic waters in the presence of oxidizing agents and chloride, or in alkaline solutions in the presence of hydrogen sulfide. Its solubility may be influenced by natural organic acids. Compounds of gold containing thiosulfate and cyanide have some human toxicity.

Perform analyses by the atomic absorption spectrometric method (3111B) or by the electrothermal atomic absorption method (3113B). The inductively coupled plasma mass spectrometric method (3125) also may be applied successfully in most cases (with lower detection levels), even though gold is not specifically listed as an analyte in the method.

3500-Pt Platinum

3500-In Indium

Indium (In) is the fourth element in Group IIIA in the periodic table; it has an atomic number of 49, an atomic weight of 114.82, and valences of 1, 2, and 3. The average abundance of indium in the earth's crust is 0.19 ppm; in streams it is <0.01 $\mu\text{g/L}$; and in groundwaters it is <0.1 mg/L. Indium often occurs in combination with zinc ores, and sometimes with pyrites and siderite. Indium is used in alloys for bearings, brazing, solder, and in electrical devices.

Joint Task Group: 20th Edition—See Section 3500-A1.

Indium exists as In^{3+} and as a number of complex ions. Its solubility is controlled by the formation of the insoluble hydroxide. The metal and its compounds are toxic by inhalation.

Perform analyses by the electrothermal atomic absorption method (3113B). The inductively coupled plasma mass spectrometric method (3125) also may be applied successfully in most cases (with lower detection levels), even though indium is not specifically listed as an analyte in the method.

3500-Rh Rhodium

3500-Ir Iridium

Iridium (Ir) is the eighth element in Group VIII of the periodic table; it has an atomic number of 77, an atomic weight of 192.2, and valences of 1, 3, and 4. The average abundance of Ir in the earth's crust is probably <0.001 ppm, and in groundwaters it is <0.1 mg/L. Iridium occurs uncombined with platinum and other metals. It is used in alloys with platinum in catalysts, thermocouples, electrodes, and wires.

Joint Task Group: 20th Edition—See Section 3500-A1.

The aqueous chemistry is controlled by complex compounds, although the solubility in natural waters is relatively unknown.

Perform analyses by the flame atomic absorption spectrometric method (3111B). The inductively coupled plasma/mass spectrometric method (3125) also may be applied successfully in most cases (with lower detection levels), even though iridium is not specifically listed as an analyte in the method.

3500-Rh Rhodium

3500-Hg Mercury

Mercury (Hg) is the third element in Group IIB in the periodic table; it has an atomic number of 80, an atomic weight of 200.59, and valences of 1 and 2. The average abundance of Hg in the earth's crust is 0.09 ppm; in soils it is

Joint Task Group: 20th Edition—See Section 3500-A1.

30 to 160 ppb; in streams it is 0.07 $\mu\text{g/L}$, and in groundwaters it is 0.5 to 1 $\mu\text{g/L}$. Mercury occurs free in nature, but the chief source is cinnabar (HgS). Mercury is used in amalgams, mirror coatings, vapor lamps, paints, measuring devices (thermometers, barometers, manometers), pharmaceuticals, pesticides, and fungicides. It is often used in paper mills as a mold retardant for paper.

The common aqueous species are Hg^{2+} , $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$, Hg^0 , and stable complexes with organic ligands. Inorganic mercury can be methylated in sediments when sulfides are present to form dimethyl mercury, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, which is very toxic and can concentrate in the aquatic food chain. Mercury poisoning occurred in Japan in the 1950s as the result of consumption of shellfish that had accumulated mercury. In times past, mercury was used in the haberdashery industry to block hats (the cause of the "mad hatter" syndrome).

Mercury is considered nonessential for plants and animals. The U.S. EPA primary drinking water standard MCL is $2 \mu\text{g/L}$.

3500-Mo Molybdenum

Molybdenum (Mo) is the second element in Group VIB in the periodic table; it has an atomic number of 42, and atomic weight of 95.95, and valences of 2, 3, 4, 5, and 6. The average abundance of Mo in the earth's crust is 1.2 ppm; in soils it is 2.5 ppm; in streams it is $1 \mu\text{g/L}$, and in groundwaters it is $<0.1 \text{ mg/L}$. Molybdenum occurs naturally as molybdenite (MoS_2) and wulfenite (PbMoO_4). It is used in alloys, ink pigments, catalysts, and lubricants.

Joint Task Group: 20th Edition—See Section 3500-A1.

3500-Ni Nickel

Nickel (Ni) is the third element in Group VIII in the periodic table; it has an atomic number of 28, an atomic weight of 58.69, and a common valence of 2 and less commonly 1, 3, or 4. The average abundance of Ni in the earth's crust is 1.2 ppm; in soils it is 2.5 ppm; in streams it is $1 \mu\text{g/L}$, and in groundwaters it is $<0.1 \text{ mg/L}$. Nickel is obtained chiefly from pyrrhotite and garnierite. Nickel is used in alloys, magnets, protective coatings, catalysts, and batteries.

Joint Task Group: 20th Edition—See Section 3500-A1.

3500-Os Osmium

Osmium (Os) is the seventh element in Group VIII in the periodic table; it has an atomic number of 76, an atomic weight of 190.2, and valences of 3, 4, and 6, and less commonly 1, 2, 5, 7, and 8. The average abundance of Os in the earth's crust is

Joint Task Group: 20th Edition—See Section 3500-A1.

The cold-vapor atomic absorption method (3112B) is the method of choice for all samples. The inductively coupled plasma mass spectrometric method (3125) also may be applied successfully in some cases, even though mercury is not specifically listed as an analyte in the method. The dithizone method detailed in the 19th edition of *Standard Methods* can be used for determining high levels of mercury ($>2 \mu\text{g/L}$) in potable waters.

Because mercury can be lost readily from samples, preserve them by treating with HNO_3 to reduce the pH to <2 (see Section 1060). Glass storage containers are preferred to plastic, because they can extend the holding time to 30 d, rather than only the 14 d allowed in plastic containers.

The common aqueous species are HMoO_4^- , MoO_4^{2-} , and organic complexes. It is considered an essential trace element for plants and animals. The United Nations Food and Agriculture Organization recommended maximum level for irrigation waters is 0.01 mg/L .

Use one of the flame atomic absorption spectrometric methods (3111D or E), the electrothermal atomic absorption spectrometric method (3113B), or one of the inductively coupled plasma methods (3120 or 3125).

The common aqueous species is Ni^{2+} . In reducing conditions insoluble sulfides can form, while in aerobic conditions nickel complexes with hydroxide, carbonates, and organic ligands can form. It is suspected to be an essential trace element for some plants and animals. The United Nations Food and Agriculture Organization recommended maximum level for irrigation waters is $200 \mu\text{g/L}$. The U.S. EPA primary drinking water standard MCL is 0.1 mg/L .

The atomic absorption spectrometric methods (3111B and C), the inductively coupled plasma methods (3120 and 3125), and the electrothermal atomic absorption spectrometric method (3113B) are the methods of choice for all samples.

Osmium occurs in iridosime and in platinum-bearing river sands. Osmium is used as a hardener with iridium and as a catalyst with platinum.

The aqueous chemistry is controlled by complex compounds, although the solubility in natural waters is relatively unknown.

Analyze by flame atomic absorption methods (3111D and E).

ANEXO N° 7
PROTOCOLO DE EVALUACION DE PARAMETROS DE DESEMPEÑO
PARA DETERMINACION DE MERCURIO POR METODO DE ION
SELECTIVO (3)(9)(16)(17)(19)(20)

**PROTOCOLO DE EVALUACION DE PARAMETROS DE DESEMPEÑO PARA
DETERMINACION DE MERCURIO POR METODO DE ION SELECTIVO**

(3)(9)(16)(17)(19)(20)

PROTOCOLO DE EVALUACION DE PARAMETROS DE DESEMPEÑO PARA LA DETERMINACION DE MERCURIO POR METODO DE ION SELECTIVO EN AGUA POTABLE		
Elaborado por: Damaris Ayala	Supervisó: Emma Hernández	Autorizó: Lic. Henry Hernández
Firma y fecha de Analista	Firma y fecha Responsable de Control de Calidad	Firma y fecha Gestor de Calidad

1. OBJETIVO

Asegurar que el método de ion selectivo para el análisis de mercurio en agua potable se realice a través del establecimiento de los parámetros necesarios.

2. ALCANCE

Este procedimiento no normalizado de trabajo se utilizara para la realización de los parámetros de desempeño del análisis cuantitativo del método de ion selectivo para determinar mercurio en agua potable en el Laboratorio Fisicoquímico de Agua de la Universidad de El Salvador.

3. JUSTIFICACION DEL METODO ANALITICO

El método de Ion Selectivo permite la determinación de mercurio en agua potable y ofrece una serie de ventajas que los hacen muy útil, entre éstas se presentan:

- a. Se realiza lectura directa de la concentración de aniones y cationes.
- b. Tienen un amplio intervalo de trabajo.

- c. Permiten el análisis de trazas debido a que sus límites de detección son muy bajos.
- d. La cantidad de muestra a utilizar es reducida.
- e. El análisis requiere corto tiempo.
- f. Las señales que se presentan en una celda electroquímica son de naturaleza eléctrica, por tanto no requieren transformación para ser medidas.
- g. La muestra no requiere tratamiento previo y además, están exentos de interferencias o éstas generalmente se pueden eliminar con facilidad
- h. La Turbiedad y el Color presentes en la muestra no causan interferencia en la determinación.
- i. El análisis es de bajo costo en comparación con la mayoría de técnicas instrumentales.

4. RESPONSABILIDADES

Analista Responsable: Damaris Natividad Ayala Zelaya

Responsable de Control de Calidad: Emma Lucia Hernández Alvarenga

Gestor de Calidad: Lic. Henry Alfredo Hernández Alvarenga

5. PARAMETROS A ESTUDIAR

- a. Exactitud (% de Recobro)
- b. Precisión (Repetibilidad y Precisión Intermedia)
- c. Límite de Cuantificación
- d. Linealidad (Sistema y del Método)
- e. Intervalo / Rango

6. MUESTRA

Las muestras de agua serán recolectadas sin preservación.

7. EQUIPOS INVOLUCRADOS EN LA VALIDACION

- a. pH metro Mettler Toledo 355
- b. Sistema Compacto de Agua Ultrapura, EASYpure II Thermo Cientific
- c. Electrodo Selectivo de Iones de Mercurio Jenway modelo 924-318

8. DESCRIPCION DEL METODO ANALITICO

a. FUNDAMENTO

Un electrodo de ion selectivo es un sensor que convierte la actividad de un ion específico disuelto en una solución en un potencial eléctrico que puede ser medido por un voltímetro o pH-metro. Los electrodos de ion selectivo producen una señal de voltaje como una respuesta a un ion disuelto en una solución, el potencial producido es dependiente de la concentración de las especies iónicas presentes en la solución.

b. REACTIVOS

Solución amortiguadora de la fuerza iónica ISAB 5M NaNO₃ (Jenway el número de pieza 025-128).

c. ESTANDAR

Estándar de 1000 mg/L de Mercurio de calibración, (Jenway el número de pieza 025-118).

d. MATERIALES

- Vasos precipitados de polietileno
- Balones volumétricos
- Frasco lavador
- Micropipetas
- Agitador magnético, con barrita cubierta de teflón
- Termómetro

e. CONDICIONES AMBIENTALES

Todos los análisis de la validación se efectuarán en las condiciones ambientales controladas como la temperatura y humedad del laboratorio que deben de ser adecuadas al método.

f. MEDIDAS DE SEGURIDAD EN EL USO DE REACTIVOS

- Utilizar el vestuario y equipo adecuado como gabacha, guantes de látex, mascarillas y lentes durante la preparación de los reactivos como para su uso.
- Aplicar todo lo que establece las buenas prácticas de laboratorio como las siguientes: no comer ni tomar bebidas dentro del laboratorio, no fumar, no utilizar celulares, utilizar zapatos cerrados, no utilizar reloj ni joyería entre otros.

9. PREPARACION DE REACTIVOS

No Aplica

10. PREPARACION DE ESTANDARES

a. PREPARACION DE SOLUCIONES MADRE

- **Preparación de una solución madre 10.0 mg/L**

Tomar una alícuota de 1.0 mL de solución estándar de concentración 1000 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar a volumen con agua ultrapura.

- **Preparación de una solución madre 1.0 mg/L**

Tomar una alícuota de 10.0 mL de solución estándar de concentración 10.0 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar a volumen con agua ultrapura.

– **Preparación de solución madre 0.1 mg/L**

Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 10 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen agua ultrapura.

b. CONCENTRACIONES DE ESTANDAR PARA CADA UNO DE LOS PARAMETROS DE DESEMPEÑO

– **REPETIBILIDAD Y PRECISION INTERMEDIA**

Para 1.0 mg/L: Tomar una alícuota de 10.0 mL de solución estándar de concentración 10.0 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar a volumen con agua ultrapura.

– **EXACTITUD**

Para 0.0005 mg/L: Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 0.1 mg/L, transferirla a un balón de 200.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

Para 0.001 mg/L: Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 0.1 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

Para 0.1 mg/L: Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 10 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen agua ultrapura.

– **LINEALIDAD DEL METODO Y DEL SISTEMA**

Para 0.0005 mg/L: Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 0.1 mg/L, transferirla a un balón de 200.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

Para 0.001 mg/L: Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 0.1 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

Para 0.1 mg/L: Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 10 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen agua ultrapura.

Para 1.0 mg/L: Tomar una alícuota de 10.0 mL de solución estándar de concentración 10.0 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar a volumen con agua ultrapura.

Para 2.5 mg/L: Tomar una alícuota de 12.5 mL de la solución madre de 10 mg/L, transferirla a un balón de 50.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

– **LIMITE DE CUANTIFICACION**

Para 0.001 mg/L: Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 0.1 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura

Para 0.005 mg/L: Tomar una alícuota de 5.0 mL de la solución madre de 0.1 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

Para 0.01 mg/L: Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 1.0 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

Para 0.05 mg/L: Tomar una alícuota de 5.0 mL de la solución madre de 1.0 mg/L, transferirla a un balón de 50.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

Para 0.1 mg/L: Tomar una alícuota de 1.0 mL de la solución madre de 10 mg/L, transferirla a un balón de 100.0 mL y llevar volumen con agua ultrapura.

11. PREPARACION DE LA MUESTRA

Tomar 25.0 mL de la muestra y adicionarlo a un vaso de precipitado plástico adicionar 0.5 mL de la solución ISAB NaNO_3 5M (agitar para homogenizar la solución, para este fin puede utilizarse agitadores magnéticos).

A. PROCEDIMIENTO

1. Colocar 25 mL de la muestra o estándar a analizar en vasos de precipitado plásticos de 50 mL y realizar el respectivo tratamiento para la preparación de la muestra.
2. Calibrar el potenciómetro Mettler Toledo 355.
3. Introducir el electrodo en la solución muestra, aplicar agitación magnética de ± 10 rpm, pulsar el control read y esperar respuesta del equipo, registrando la lectura del equipo cada vez que se realice una medición.
4. Sacar los electrodos de la solución muestra, lavar con agua ultrapura y secar con un paño suave tratando de no producir fricción cada vez que se realice una medición.

12. CALCULOS

NO APLICA

13. PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE DESEMPEÑO Y CRITERIOS DE ACEPTACION (3)(9)(16)(17)(19)(20)

Cuadro N°4: Procedimiento para la determinación de los parámetros de desempeño y criterios de aceptación (3)(9)(16)(17)(19)(20)

PARAMETROS	METODOLOGIA	CRITERIO
<p>1. PRECISION</p> <p>Repetibilidad</p>	<p>El analista 1 efectuará 10 réplicas independientes del estándar a concentración de 1.0 mg/L en las mismas condiciones operativas.</p> <p>Calcular el coeficiente de variación.</p>	<p>El porcentaje del coeficiente de variación no debe de superar el 7.3%</p>
<p>Precisión Intermedia</p>	<p>El analista 2 efectuará 10 réplicas independientes del estándar a concentración de 1.0 mg/L en las mismas condiciones operativas</p> <p>Calcular el coeficiente de variación de las dos series de datos (analista 1 y analista 2)</p>	<p>El porcentaje del coeficiente de variación no debe de superar el 7.3%</p>

Cuadro N°4: Continuación

PARAMETROS	METODOLOGIA	CRITERIO
2. EXACTITUD % Recobro	Se realizará preparando 3 niveles de concentración: 0.0005 mg/L, 0.001 mg/L y 1.0 mg/L, cada uno de estos por triplicado, realizando así 9 determinaciones en su total.	El porcentaje de recobro debe de estar entre el rango del 80 - 110%

Cuadro N°4: Continuación

PARAMETROS	METODOLOGIA	CRITERIO
3. LINEALIDAD Linealidad del Sistema	Se realizaron por triplicado 5 niveles de concentración del estándar, en preparaciones independientes de 0.0005 mg/L, 0.001 mg/L, 0.1 mg/L, 1.0 mg/L, y 2.5 mg/L.	Coeficiente de Determinación (r^2) debe ser ≥ 0.98 . Intervalo de Confianza ($IC_{(\beta_1)}$) no debe incluir el cero.

Cuadro N°4: Continuación

PARAMETROS	METODOLOGIA	CRITERIO
Linealidad del Método	Se realizaron por triplicado 5 niveles de concentración del estándar, en preparaciones independientes de 0.0005 mg/L, 0.001 mg/L, 0.1 mg/L, 1.0 mg/L, y 2.5 mg/L.	<p>Coeficiente de Determinación (r^2) debe ser ≥ 0.98.</p> <p>En el intervalo de Confianza ($IC_{(\beta_1)}$) el valor de la pendiente debe incluirse dentro de su intervalo.</p> <p>En el intervalo de Confianza ($IC_{(\beta_0)}$) el valor de la ordenada debe incluirse dentro de su intervalo.</p> <p>Coeficiente de Variación ($CV_{y/x}$) debe ser no mayor del 3%.</p>

Cuadro N°4: Continuación

PARAMETROS	METODOLOGIA	CRITERIO
4. LIMITE DE CUANTIFICACION	Se analizarán una serie de soluciones estándar (0.001 mg/L, 0.005 mg/L, 0.01 mg/L, 0.05 mg/L y 0.1 mg/L) simultáneamente preparar una serie de 5 blancos. Calcular la media, desviación estándar y el límite de cuantificación de los 5 blancos.	No Aplica

Cuadro N°4: Continuación

PARAMETROS	METODOLOGIA	CRITERIO
5. INTERVALO / RANGO	Este parámetro se establecerá determinado el valor máximo cuantificable de la linealidad del método y el valor mínimo del límite de cuantificación	Debe de incluir la concentración inferior y superior del analito, con adecuada precisión, exactitud y linealidad.

14. BIBLIOGRAFIA

- Asociación Española de Farmacéuticos de la industria (2001). *Validación de Métodos Analíticos*. Barcelona: Autor.
- De Gil A. y Molina C. (2007). Modulo II, Parámetros de desempeño, metodología y criterio de aceptación. Seminario-Taller sobre Validación de métodos analíticos físicos-químicos. Colegio de Químicos y Farmacéuticos de El Salvador. San Salvador, 22-23 Junio, (paper).
- Luna Ventura, N. (2013). Validación del Método de cuantificación de Vitamina A (Retinol) en Azúcar Moreno por Espectroscopia Ultravioleta/Visible. Tesis de Licenciatura no publicada, Universidad de El Salvador. Facultad de Química y Farmacia, El Salvador.
- OSA, Organismo Salvadoreño de Acreditación (2013, Mayo 20) Guía técnica 9.6: Validación de Métodos Analíticos Físicoquímicos. Disponible: http://www.osa.gob.sv/index.php?option=com_jdownloads&Itemid=214&view=viewcategory&catid=1.

ANEXO N° 8
INFORME DE RESULTADOS DE LOS PARAMETROS DE
DESEMPEÑO REALIZADOS (3)(9)(16)(17)(20)

**INFORME DE RESULTADOS DE LOS PARAMETROS DE DESEMPEÑO
REALIZADOS** (3)(9)(16)(17)(20)

INFORME DE RESULTADOS DE LOS PARAMETROS DE DESEMPEÑO PARA LA DETERMINACIÓN DE MERCURIO POR METODO DE ION SELECTIVO EN AGUA POTABLE		
Elaborado por: Damaris Ayala	Supervisó: Emma Hernández	Autorizó: Lic. Henry Hernández
Firma y fecha de Analista	Firma y fecha Responsable de Control de Calidad	Firma y fecha Gestor de Calidad

- Protocolo de parámetros de desempeño del método analítico (Ver anexo N° 7)
- Resultados analíticos, estadísticos e interpretación de resultados de los parámetros de desempeño (Ver capítulo 5)

Cuadro N° 5: Resultados para parámetro Precisión

PARAMETRO	CRITERIO DE ACEPTACION	RESULTADO	DICTAMEN
Repetibilidad	El porcentaje del coeficiente de variación no debe de superar el 7.3%	6.40 %	Conforme
Precisión Intermedia	El porcentaje del coeficiente de variación no debe de superar el 7.3%	5.67 %	Conforme

Nota: ver capítulo 5 y tablas de resultados N° 1 y 2

Cuadro N° 6: Resultados para parámetro Exactitud

PARAMETRO	CRITERIO DE ACEPTACION	RESULTADO	DICTAMEN
% Recobro	El porcentaje de recobro debe de estar entre el rango del 80 - 110%	56.33 %	No Conforme

Nota: ver capítulo 5 y tabla de resultados N° 3

Cuadro N° 7: Resultados para parámetro Linealidad

PARAMETRO	CRITERIO DE ACEPTACION	RESULTADO	DICTAMEN
Linealidad del Sistema	Coeficiente de Determinación (r^2) debe ser ≥ 0.98 .	$r^2 = 0.98$	Conforme
	El $IC_{(\beta_1)}$ no debe incluir el cero.	$b_1 = 1.0042$ $IC_{(b_1)} = 0.9335 , 1.0748$	

Nota: ver capítulo 5 y tabla de resultados N° 4

Cuadro N° 7: Continuación.

PARAMETRO	CRITERIO DE ACEPTACION	RESULTADO	DICTAMEN
Linealidad del Método	Coeficiente de Determinación (r^2) debe ser ≥ 0.98 .	$r^2 = 0.98$	No conforme
	En el $IC_{(\beta_1)}$ el valor de la pendiente debe incluirse dentro de su intervalo.	$b_1 = 1.0042$ $IC_{(b_1)} = 0.9335 , 1.0748$	
	En el $IC_{(\beta_0)}$ el valor de la ordenada debe incluirse dentro de su intervalo.	$b_1 = - 0.0519$ $IC(b_1) = - 0.1378 , 0.0340$	
	El $CV_{y/x}$ no debe ser mayor del 3% si es químico o espectrofotométrico.	18.21 %	

Nota: ver capítulo 5 y tabla de resultados N° 5

Cuadro N° 8: Resultados para parámetro Límite de Cuantificación

PARAMETRO	CRITERIO DE ACEPTACION	RESULTADO	DICTAMEN
Límite de cuantificación	No Aplica	0.023 mg/L	Conforme

Nota: ver capítulo 5 y tablas de resultados N° 6 y 7

Cuadro N° 9: Resultados para parámetro Intervalos / Rango

PARAMETRO	CRITERIO DE ACEPTACION	RESULTADO	DICTAMEN
Intervalo / Rango	Debe de incluir la concentración inferior y superior del analito, con adecuada precisión, exactitud y linealidad	0.023 mg/L – 2.5 mg/L de mercurio	Conforme

Nota: ver capítulo 5

ANEXO N° 9
CURVAS DE CALIBRACION

ANEXO N°9: CURVAS DE CALIBRACION

Tabla N° 8: Resultados obtenidos de lecturas en mV para curva de calibración 1

Concentración en mg/L	Lectura en mV
Blanco	223.1
0.0005	223.47
0.001	226.7
0.005	228.27
0.01	228.57
0.05	231.07
0.1	231.67

Curva de calibración 1
Concentración vrs Lectura mV

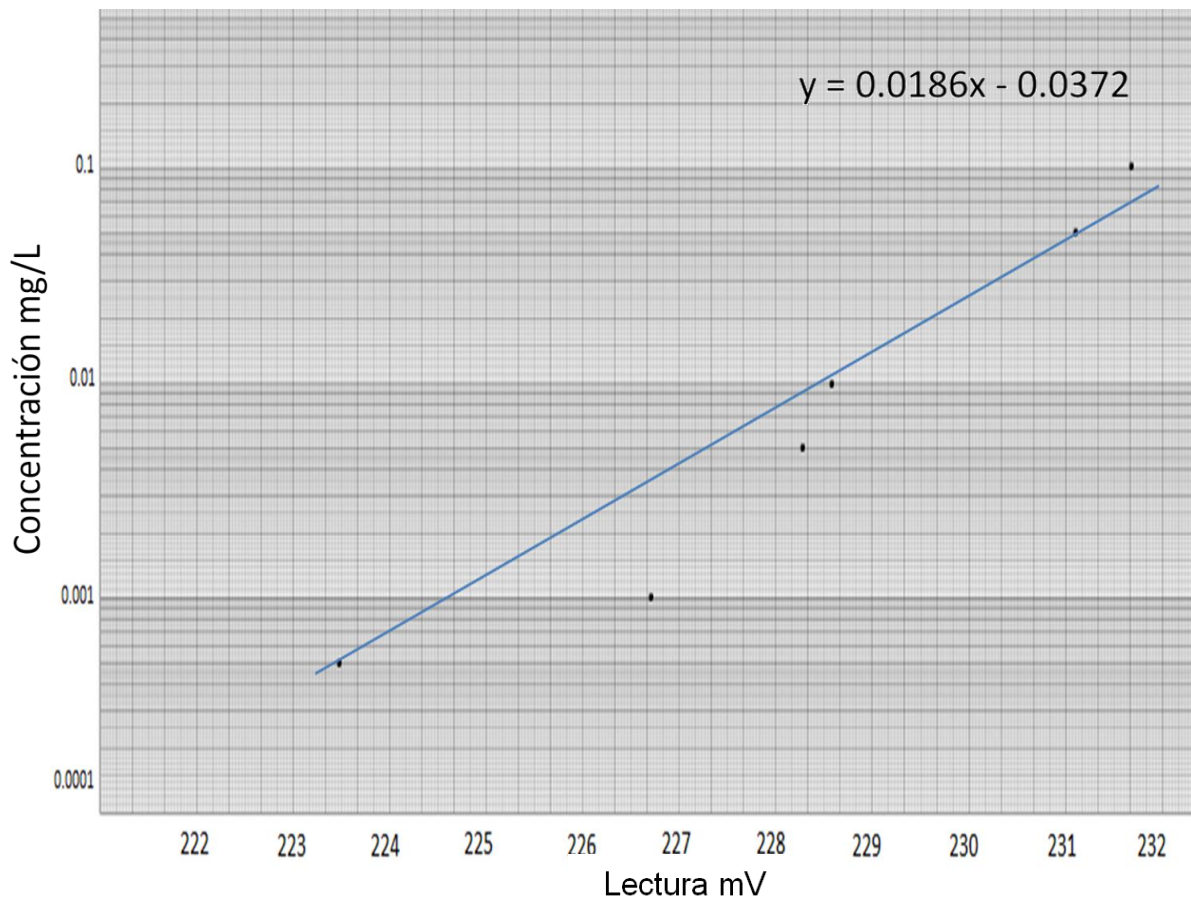


Figura N° 4: Gráfico de la curva de calibración 1 para exactitud, límite de cuantificación e incertidumbre de la medición.

Tabla N° 9: Resultados obtenidos de lecturas en mV para curva de calibración 2

Concentración en mg/L	Lectura en mV
Blanco	226.4
1	241.6
2.5	249.8
5	257.7
10	267.6

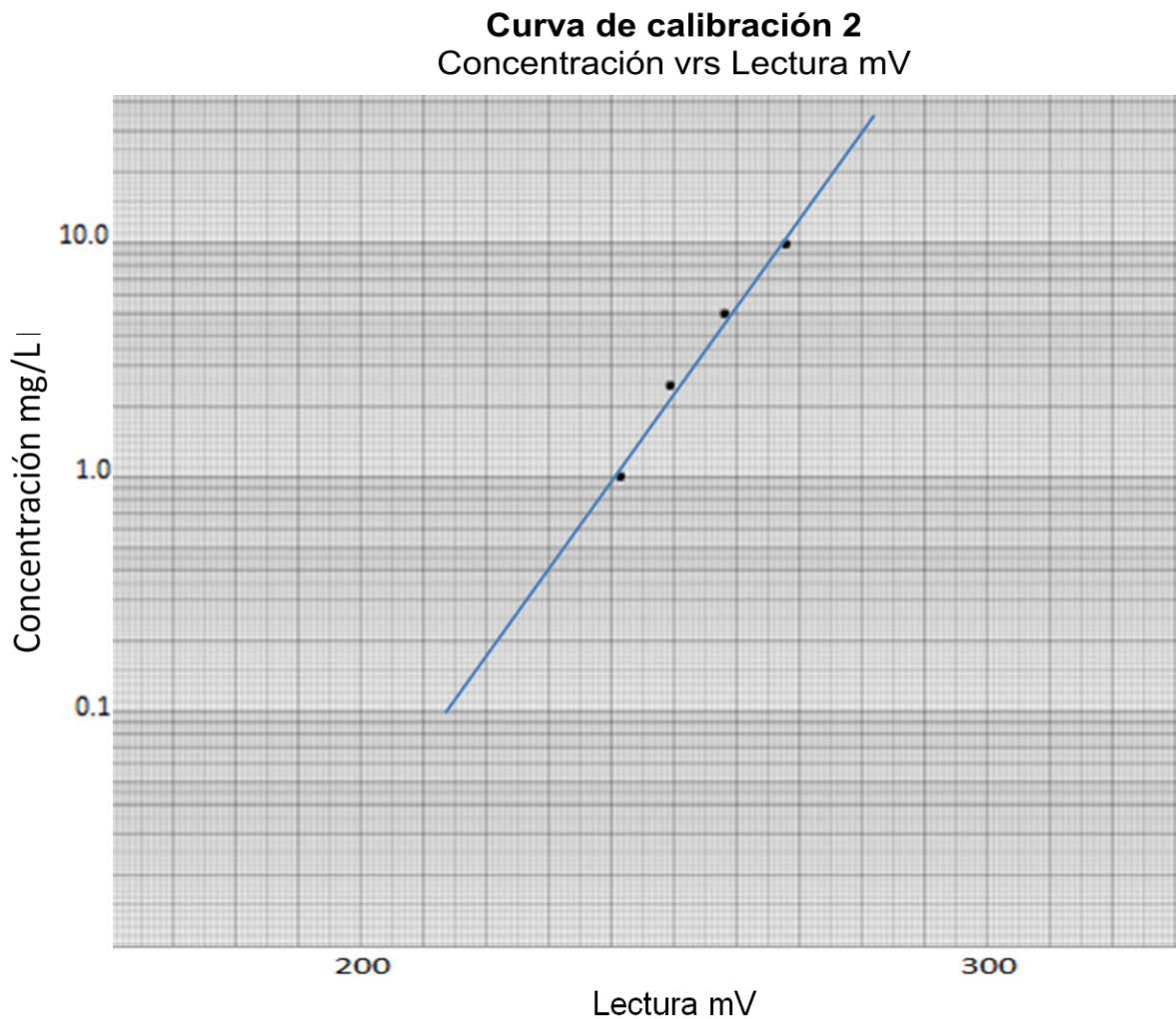


Figura N°5: Gráfico de la curva de calibración 2 para precisión y linealidad

ANEXO N° 10 CALCULOS PARA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICION

Utilizando la ecuación de la línea recta tomada de la curva de calibración 1 (ver anexo N°9)

$$Y = 0.0186 X - 0.0372$$

a. Para incertidumbre del equipo: $x \pm 0.2$ mV

$$Y = 0.0186 (0.2) - 0.0372$$

$$Y = 0.033 \text{ mg/L}$$

b. Para incertidumbre del electrodo (μ_A): $x \pm 1.0$ mV

$$Y = 0.0186 (1.0) - 0.0372$$

$$Y = 0.0186 \text{ mg/L}$$

Nota:

Según certificado del proveedor, la incertidumbre para el electrodo se encuentra expresada en incertidumbre expandida ($U_e = 2.0$ mV) entonces si es expresa en incertidumbre estándar (μ_A) su valor correspondiente es: 1.0 mV.

ANEXO N° 11
REGISTRO Y TRATAMIENTO DE LOS COMPONENTES DE LA
INCERTIDUMBRE PARA DETERMINACION DE MERCURIO (7)(11)(16)

Cuadro N°3: Registro y tratamiento de los componentes de la incertidumbre para determinación de mercurio (7)(11)(16)

Determinación	Componente de la incertidumbre	valor de incertidumbre (mg/L)	Método de determinación	Distribución correspondiente	Incertidumbre estándar
Mercurio	Equipo	0.033	Método de evaluación tipo B	Rectangular $\mu_A = \frac{a}{\sqrt{3}}$	0.019
	Electrodo	0.0186	Método de evaluación tipo B		0.0186
	Precisión (Repetibilidad)	0.08603	Método de evaluación tipo A	Normal $\mu_C = \frac{b}{1.96}$	0.0439
	Calibración (Linealidad)	0.0327	Método de evaluación tipo A	Normal $\mu_D = \frac{b}{1.96}$	0.0167

Nota: el valor de la incertidumbre estándar en una distribución normal es el residuo de la desviación estándar con 1.96 considerando una probabilidad del 95 %.

ANEXO N° 12
PARAMETROS DE DESEMPEÑO A APLICAR PARA CADA CASO DEL
PROCESO DE EVALUACION DADO POR EL ORGANISMO
SALVADOREÑO DE ACREDITACION (OSA) ⁽²⁰⁾

PARAMETROS DE DESEMPEÑO A APLICAR PARA CADA CASO DEL PROCESO DE EVALUACION DADO POR EL ORGANISMO SALVADOREÑO DE ACREDITACION (OSA) ⁽²⁰⁾

Cuadro N° 10: Alcance de la validación según el tipo de procedimiento de prueba: **METODOS NORMALIZADOS** ⁽²⁰⁾

Parámetros	Identificación	Cuantificación de componentes mayoritarios**	Cuantificación de componentes minoritarios o impurezas en trazas**	Evaluación de características establecidas*
Selectividad / Especificidad	SI	+	+	+
Estabilidad analítica de la muestra	+	+	+	+
Linealidad del sistema	NO	SI	SI	+
Linealidad del método	NO	+	+	++
Rango	NO	+	+	+
Exactitud	NO	SI	SI	+
Repetibilidad	NO	SI	SI	SI
Precisión intermedia	NO	SI	SI	SI
Reproducibilidad	NO	++	++	++
Limite de detección	+	NO	NO	NO
Limite de cuantificación	NO	+	+	+
Robustez	+	+	+	+

+: Puede o no requerirse, dependiendo de la normativa de referencia o la naturaleza del análisis

++: Dependerá de la disponibilidad de laboratorios.

*****: En esta categoría se hace alusión a procesos previos a la cuantificación (ej.: disolución, liberación de analito, etc.) el método usado para la cuantificación (cuando aplique) se validará de acuerdo a columnas 2 ó 3.

******: Ver Anexo 11.

Cuadro N° 11: Alcance de la validación según el tipo de procedimiento de prueba: **METODOS NORMALIZADOS MODIFICADOS O NO NORMALIZADOS** ⁽²⁰⁾

Parámetros	Identificación	Cuantificación de componentes mayoritarios**	Cuantificación de componentes minoritarios o impurezas en trazas**	Evaluación de características establecidas*
Selectividad / Especificidad	SI	+	+	+
Estabilidad analítica de la muestra	+	+	+	+
Linealidad del sistema	NO	SI	SI	+
Linealidad del método	NO	SI	SI	+
Rango	NO	SI	SI	+
Exactitud	NO	SI	SI	+
Repetibilidad	NO	SI	SI	SI
Precisión intermedia	NO	SI	SI	SI
Reproducibilidad	NO	++	++	++
Limite de detección	NO	NO	NO	NO
Limite de cuantificación	NO	+	SI	+
Robustez	NO	+	+	+

+: Puede o no requerirse, dependiendo de la normativa de referencia o la naturaleza del análisis

++: Dependerá de la disponibilidad de laboratorios.

*****: En esta categoría se hace alusión a procesos previos a la cuantificación (ej.: disolución, liberación de analito, etc.) el método usado para la cuantificación (cuando aplique) se validará de acuerdo a columnas 2 ó 3.

******: Ver Anexo 11.

Cuadro N° 12: Alcance de la validación según el tipo de procedimiento de prueba: **MÉTODOS DESARROLLADOS/ INTERNOS** ⁽²⁰⁾

Parámetros	Identificación	Cuantificación de componentes mayoritarios**	Cuantificación de componentes minoritarios o impurezas en trazas**	Evaluación de características establecidas*
Selectividad / Especificidad	SI	SI	SI	+
Estabilidad analítica de la muestra	SI	SI	SI	+
Linealidad del sistema	NO	SI	SI	+
Linealidad del método	NO	SI	SI	+
Rango	NO	SI	SI	+
Exactitud	NO	SI	SI	+
Repetibilidad	NO	SI	SI	SI
Precisión intermedia	NO	SI	SI	SI
Reproducibilidad	NO	++	++	++
Limite de detección	SI	NO	+	NO
Limite de cuantificación	NO	+	SI	+
Robustez	+	SI	SI	+

+: Puede o no requerirse, dependiendo de la normativa de referencia o la naturaleza del análisis

++: Dependerá de la disponibilidad de laboratorios.

*: En esta categoría se hace alusión a procesos previos a la cuantificación (ej.: disolución, liberación de analito, etc.) el método usado para la cuantificación (cuando aplique) se validará de acuerdo a columnas 2 ó 3.

** : Ver Anexo 11.

ANEXO N° 13
CLASIFICACION, CRITERIOS DE PRECISION Y EXACTITUD EN
FUNCION DE LA CONCENTRACION DE ANALITO ⁽¹⁾⁽¹⁴⁾

CLASIFICACION, CRITERIOS DE PRECISION Y EXACTITUD EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE ANALITO ⁽⁵⁾⁽²⁰⁾

Tabla N° 10: Clasificación en función a la concentración del analito ⁽²⁰⁾

Clasificación	Concentración del analito
Ultra – trazas	< 0.00001%
Trazas	0.00001% - 0.01%
Micro - componentes	0.01% - 1%
Macro – componentes	> 1%

Tabla N° 11: Concentración del analito versus precisión ⁽²⁰⁾

Analito %	Proporción de analito	Unidades	CV%
100	1	100%	1.3
10	10 ⁻¹	10%	2.8
1	10 ⁻²	1 %	2.7
0.1	10 ⁻³	0.1%	3.7
0.01	10 ⁻⁴	100 ppm	5.3
0.001	10 ⁻⁵	10 ppm	7.3
0.0001	10 ⁻⁶	1 ppm	11
0.00001	10 ⁻⁷	100 ppb	15
0.000001	10 ⁻⁸	10 ppb	21
0.0000001	10 ⁻⁹	1 ppb	30

Tabla N° 12: Límites del coeficiente de variación para análisis de impurezas en función de la concentración del analito ⁽⁵⁾

Ingrediente Activo (%)	Proporción de Analito	Unidades	Recuperación Promedio (%)
100	1	100%	98 – 102
10	10 ⁻¹	10%	98 – 102
1	10 ⁻²	1%	97 – 103
0.1	10 ⁻³	0.1%	95 – 105
0.01	10 ⁻⁴	100ppm	90 – 107
0.001	10 ⁻⁵	10ppm	80 – 110
0.0001	10 ⁻⁶	1ppm	80 – 110
0.00001	10 ⁻⁷	100ppb	80 – 110
0.000001	10 ⁻⁸	10ppb	60 – 115
0.0000001	10 ⁻⁹	1ppb	40 – 120

ANEXO N° 14

Tabla N° 13: Límites para Sustancias Químicas de Tipo Inorgánico de Alto Riesgo para la Salud según Norma Salvadoreña Obligatoria NSO 13.07.01:08
AGUA. AGUA POTABLE ⁽⁸⁾

PARAMETRO	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE (mg/L)
Arsénico	0.01
Bario	0.70
Boro	0.30
Cadmio	0.003
Cianuros	0.05
Cromo (Cr ⁺⁶)	0.05
Mercurio	0.001
Níquel	0.02
Nitrato (NO ₃)	45.00
Nitrito (Medido como Nitrógeno)	1.00
Molibdeno	0.07
Plomo	0.01
Selenio	0.01

ANEXO N° 15

TABLA DE FISHER ⁽¹⁹⁾

Valores críticos de F para una prueba de dos colas (P=0.05)

ν_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
ν_2													
1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	976.7	984.9	993.1
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.41	39.43	39.45
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17
4	12.22	10.65	9.979	9.605	9.364	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844	8.751	8.657	8.560
5	10.01	8.434	7.764	7.388	7.146	6.978	6.853	6.757	6.681	6.619	6.525	6.428	6.329
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.695	5.600	5.523	5.461	5.366	5.269	5.168
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761	4.666	4.568	4.467
8	7.571	6.059	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295	4.200	4.101	3.999
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964	3.868	3.769	3.667
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717	3.621	3.522	3.419
11	6.724	5.256	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526	3.430	3.330	3.226
12	6.554	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.607	3.512	3.436	3.374	3.277	3.177	3.073
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250	3.153	3.053	2.948
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	3.209	3.147	3.050	2.949	2.844
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060	2.963	2.862	2.756
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986	2.889	2.788	2.681
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.277	3.156	3.061	2.985	2.922	2.825	2.723	2.616
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866	2.769	2.667	2.559
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817	2.720	2.617	2.509
20	5.871	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.837	2.774	2.676	2.573	2.464

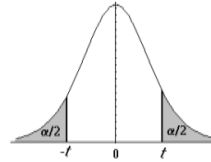
ν_1 = número de grados de libertad del numerador y ν_2 = número de grados de libertad del denominador.

ANEXO N° 16

TABLA DE t STUDENT ⁽²⁵⁾

Tabla de la t de Student.

Contiene los valores t tales que $p[|T| > t] = \alpha$,
donde n son los grados de libertad.



$n \setminus \alpha$	0,90	0,80	0,70	0,50	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,1584	0,3249	0,5095	1,0000	1,9626	3,0777	6,3137	12,7062	31,8210	63,6559	636,5776
2	0,1421	0,2887	0,4447	0,8165	1,3862	1,8856	2,9200	4,3027	6,9645	9,9250	31,5998
3	0,1366	0,2767	0,4242	0,7649	1,2498	1,6377	2,3534	3,1824	4,5407	5,8408	12,9244
4	0,1338	0,2707	0,4142	0,7407	1,1896	1,5332	2,1318	2,7765	3,7469	4,6041	8,6101
5	0,1322	0,2672	0,4082	0,7267	1,1558	1,4759	2,0150	2,5706	3,3649	4,0321	6,8685
6	0,1311	0,2648	0,4043	0,7176	1,1342	1,4398	1,9432	2,4469	3,1427	3,7074	5,9587
7	0,1303	0,2632	0,4015	0,7111	1,1192	1,4149	1,8946	2,3646	2,9979	3,4995	5,4081
8	0,1297	0,2619	0,3995	0,7064	1,1081	1,3968	1,8595	2,3060	2,8965	3,3554	5,0414
9	0,1293	0,2610	0,3979	0,7027	1,0997	1,3830	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498	4,7809
10	0,1289	0,2602	0,3966	0,6998	1,0931	1,3722	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693	4,5868
11	0,1286	0,2596	0,3956	0,6974	1,0877	1,3634	1,7959	2,2010	2,7181	3,1058	4,4369
12	0,1283	0,2590	0,3947	0,6955	1,0832	1,3562	1,7823	2,1788	2,6810	3,0545	4,3178
13	0,1281	0,2586	0,3940	0,6938	1,0795	1,3502	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123	4,2209
14	0,1280	0,2582	0,3933	0,6924	1,0763	1,3450	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768	4,1403
15	0,1278	0,2579	0,3928	0,6912	1,0735	1,3406	1,7531	2,1315	2,6025	2,9467	4,0728
16	0,1277	0,2576	0,3923	0,6901	1,0711	1,3368	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208	4,0149
17	0,1276	0,2573	0,3919	0,6892	1,0690	1,3334	1,7396	2,1098	2,5669	2,8982	3,9651
18	0,1274	0,2571	0,3915	0,6884	1,0672	1,3304	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784	3,9217
19	0,1274	0,2569	0,3912	0,6876	1,0655	1,3277	1,7291	2,0930	2,5395	2,8609	3,8833
20	0,1273	0,2567	0,3909	0,6870	1,0640	1,3253	1,7247	2,0860	2,5280	2,8453	3,8496
21	0,1272	0,2566	0,3906	0,6864	1,0627	1,3232	1,7207	2,0796	2,5176	2,8314	3,8193
22	0,1271	0,2564	0,3904	0,6858	1,0614	1,3212	1,7171	2,0739	2,5083	2,8188	3,7922
23	0,1271	0,2563	0,3902	0,6853	1,0603	1,3195	1,7139	2,0687	2,4999	2,8073	3,7676
24	0,1270	0,2562	0,3900	0,6848	1,0593	1,3178	1,7109	2,0639	2,4922	2,7970	3,7454
25	0,1269	0,2561	0,3898	0,6844	1,0584	1,3163	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874	3,7251
26	0,1269	0,2560	0,3896	0,6840	1,0575	1,3150	1,7056	2,0555	2,4786	2,7787	3,7067
27	0,1268	0,2559	0,3894	0,6837	1,0567	1,3137	1,7033	2,0518	2,4727	2,7707	3,6895
28	0,1268	0,2558	0,3893	0,6834	1,0560	1,3125	1,7011	2,0484	2,4671	2,7633	3,6739
29	0,1268	0,2557	0,3892	0,6830	1,0553	1,3114	1,6991	2,0452	2,4620	2,7564	3,6595
30	0,1267	0,2556	0,3890	0,6828	1,0547	1,3104	1,6973	2,0423	2,4573	2,7500	3,6460
40	0,1265	0,2550	0,3881	0,6807	1,0500	1,3031	1,6839	2,0211	2,4233	2,7045	3,5510
80	0,1261	0,2542	0,3867	0,6776	1,0432	1,2922	1,6641	1,9901	2,3739	2,6387	3,4164
120	0,1259	0,2539	0,3862	0,6765	1,0409	1,2886	1,6576	1,9799	2,3578	2,6174	3,3734
∞	0,126	0,253	0,385	0,674	1,036	1,282	1,645	1,96	2,326	2,576	3,291