

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
CARRERA DE QUÍMICA INDUSTRIAL



PROYECTO DE GRADO
NIVEL LICENCIATURA

VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO DE SÓLIDOS TOTALES
SUSPENDIDOS EN MATRIZ DE AGUA RESIDUAL Y CRUDA EN EL
LABORATORIO CENTRAL DE LA EMPRESA PÚBLICA SOCIAL DE
AGUA Y SANEAMIENTO (EPSAS)

Postulante: Mariela Vargas Huanca
Docente Tutor: Lic. Graciela Espinoza H.

LA PAZ – BOLIVIA

2016

Agradecimiento

En primer lugar agradezco a mis padres y hermanos por el apoyo constante e incondicional

Agradezco a todo el plantel docente de la carrera de Química Industrial, en especial a mi tutor Lic. Graciela Espinoza, Lic. Jorge Velasco, Lic. Marcelino Martínez y Lic. Osvaldo Valenzuela quienes influyeron e impulsaron significativamente en mi formación académica y profesional.

Agradezco a Lic. Luis H. Quispe y Lic. Elizabeth Sánchez del Departamento de Laboratorio Central de EPSAS, por el tiempo dedicado y quienes impulsaron significativamente para la realización del proyecto.

Gracias.

Contenido

CAPITULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES.....	2
1.2 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	3
1.3 JUSTIFICACIÓN	4
1.3.1 Justificación Académica.....	4
1.3.2 Justificación Metodológica	5
1.3.3 Justificación Social	6
1.4 OBJETIVOS	7
1.4.1 Objetivo General	7
1.4.2 Objetivos Específicos.....	7
CAPITULO 2.....	8
MARCO TEÓRICO	8
2.1 Agua Residual	8
2.1.1 Clasificación de las aguas residuales	8
2.2 Agua Cruda	9
2.3 Generalidades de los Sólidos	10
2.4 Sólidos en el agua Residual.....	11
2.4.1 Sólidos totales Suspendidos	14
2.5 Implicaciones ambientales	15
2.5.1 Efectos negativos sobre el medio receptor	15
2.6 Separación de Sólidos Suspendidos por Sedimentación	16
2.6.1 Mecanismo de la separación sólido-líquido	18
2.6.2 Coagulación y Floculación.....	18
2.7 Validación	20
2.7.1 Validación de un Método	20
2.8 Plan de Validación	20
2.9 Definiciones de criterios de Validación de Métodos Analíticos	21
2.9.1 Linealidad.....	21
2.9.1.1 Relación entre el valor de referencia y la respuesta obtenida por el método	23
2.9.1.2 Comprobar la linealidad	24
2.9.2 Límites de Detección y Cuantificación	25

2.9.3	Precisión.....	26
2.9.3.1	Precisión Intermedia.....	28
2.9.3.2	Repetibilidad.....	28
2.9.3.3	Reproducibilidad.....	28
2.9.4	Exactitud.....	29
2.9.4.1	Sesgo.....	30
2.9.5	Incertidumbre.....	31
2.9.5.1	Estimación de la incertidumbre en base a datos de validación.....	33
2.10	Aseguramiento de la Calidad.....	34
2.10.1	Gráficos de control para el método de Sólidos Totales Suspendidos.....	35
2.10.1.1	Gráfico de control para la precisión (Muestra Natural).....	35
2.10.1.2	Gráfico de control para el Sesgo (Material de Referencia).....	38
CAPITULO 3	41
METODOLOGÍA DE TRABAJO	41
3.1	Requisitos del Cliente.....	41
3.2	Servicios y suministros.....	41
3.3	Instalaciones y Condiciones Ambientales.....	43
3.4	Método de ensayo.....	45
3.4.1	Descripción general del método para la determinación de Sólidos Totales Suspendidos.....	46
3.4.1.1	Descripción del Ensayo.....	46
3.4.1.2	Procedimiento del Método de Sólidos Totales Suspendidos.....	46
3.4.1.3	Interferencias.....	49
3.4.1.4	Precauciones Generales.....	49
3.4.1.5	Preparación de las muestras.....	50
3.5	Equipos y material.....	51
3.6	Trazabilidad.....	54
3.7	Obtención de las muestras para Validación del método de ensayo.....	55
CAPÍTULO 4	57
DESARROLLO EXPERIMENTAL, CÁLCULOS Y RESULTADOS	57
4.1	Preparación de las muestras.....	57
4.2	Diseño Experimental del Intervalo de trabajo.....	57
4.3	Linealidad:.....	61
4.4	Límite de Detección y de Cuantificación.....	63

4.5 Precisión del método	64
4.6 Exactitud del método	68
4.7 Incertidumbre del método	71
4.8 Gráficos de control para el método	73
4.8.1 Gráfico de control para precisión del método en Muestras Naturales	73
4.8.2 Gráfico de Control para Material de Referencia	76
CAPITULO 5.....	79
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	79
5.1 Conclusiones	79
5.2 Recomendaciones.....	84
ANEXOS.....	86

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

La validación de métodos analíticos es un proceso que permite confirmar que un método analítico tiene las características de desempeño adecuadas para cumplir los requerimientos de la aplicación analítica utilizada; por lo cual, la validación de métodos analíticos es el proceso mediante el cual se confirma y/o demuestra que el método analítico utilizado es técnicamente confiable.

El proceso de validación utilizado en este proyecto, se desarrolló cumpliendo los requisitos de la norma ISO-IEC 17025:2005 y criterios de la Dirección Técnica de Acreditación del Instituto Boliviano de Metrología (DTA-IBMETRO). Se analizó la exactitud, precisión, sesgo, linealidad, rango de trabajo, límite de detección y cuantificación de los métodos analíticos, entre otros aspectos.

El propósito de este trabajo fue el de validar una metodología analítica para la determinación del parámetro físico-químico de *sólidos totales suspendidos* en agua cruda y residuales.

El resultado de la validación es probar la capacidad del método y documentar su validez, mediante la determinación de parámetros estadístico matemático de calidad.

Para el aseguramiento de los datos para una adecuada validación de métodos analíticos y trazabilidad es imprescindible que todo equipo y material volumétrico utilizado este calibrado.

También se debe asegurar la fuente de energía, la iluminación y las condiciones Ambientales en la facilitación para la realización correcta de los ensayos o de calibraciones según Norma en el punto 5.3 Instalaciones y Condiciones Ambientales.

1.1 ANTECEDENTES

En los últimos años el aseguramiento de la calidad en los laboratorios se ha convertido en un tema de gran interés. Las razones se deben a que la industria, autoridades y consumidores son más conscientes de la importancia de la calidad y sus beneficios. Debido a esto, los laboratorios se han vuelto técnicamente más complejos y el número de normas internacionales que pueden usarse para evaluar su competencia sea incrementado en forma notable entre ellas se pueden mencionar:

- ISO/IEC - 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
- ISO – 9001:2000 Sistemas de gestión de calidad – requisitos.
- ISO – 15189:2004 Laboratorios clínicos – requisitos particulares para la calidad y competencia.

La Empresa Pública de Social del Agua y Saneamiento – EPSAS ubicado en el departamento de La Paz, provincia Murillo. El área de Aguas Residuales actualmente cuenta con el parámetro acreditado de Demanda química de oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) con la finalidad de mejorar los métodos y procedimientos que se realizan en el área de Aguas Residuales se realizan las investigaciones correspondientes para la ampliación del alcance de acreditación según norma ISO-IEC 17025:2005.

La acreditación es la declaración que un organismo tiene competencia para llevar a cabo tareas específicas de evaluación de la conformidad, y el organismo acreditado debe demostrar que cumple ciertos requisitos especificados en la Norma Internacional para la competencia en la realización de ensayos ISO-IEC 17025:2005.

Según la norma ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración menciona lo siguiente: **los laboratorios deben validar todos los métodos que se utilicen en el laboratorio, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrolladas por otros laboratorios.** Por esto, el laboratorio debe validar todos los

procedimientos analíticos por ello se vio conveniente validar el método analítico de *sólidos totales suspendidos* y se tomó en cuenta el intervalo de concentraciones y de matrices de las muestras realizadas de rutina.

El Laboratorio anualmente participa en ensayos de aptitud o interlaboratoriales con empresas internacionales como Laboratorio de MOL LABS Quimiométricas de Colombia e instituciones como el Instituto Boliviano de Metrología (IBMETRO) con resultados aceptables en los parámetros validados, lo cual hace dar cuenta que el método analítico usado es apropiado.

1.2 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

Hoy en día, los laboratorios deben demostrar que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables ya que muchas de las decisiones que se toman están basadas en la información que estos resultados proporcionan. La validación de las metodologías, junto con otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar a los laboratorios que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables.

Según la norma ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración: **los laboratorios deben validar todos 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. Además, que el laboratorio debe tener procedimientos de control de calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y calibraciones llevados a cabo;**

Por esta razón, la validación de métodos analíticos es un elemento fundamental de las medidas que un laboratorio debe implementar, además que el laboratorio debe validar todo el procedimiento analítico teniendo en cuenta el intervalo de concentraciones y de matrices de las muestras de rutina. Este proyecto está orientado a la validación del método de análisis del parámetro de *sólidos totales suspendidos* en aguas crudas y residuales.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Esta validación es necesaria para acreditar y para emitir resultados técnicamente reales, es justificable por la demanda de muestras atendida por el Laboratorio Central de la Empresa Pública de Social del Agua y Saneamiento (EPSAS), de descargas provenientes de las actividades manufactureras, industriales y agua cruda provenientes de fuentes subterráneas y superficiales atendidas por el Laboratorio Central. Por tanto, antes de escoger un método de tratamiento, el primer paso consiste siempre en averiguar lo más exactamente posible todas las características del agua residual o cruda a tratar. Los clientes se basan en nuestros resultados para la toma de decisión de un posible tratamiento de las aguas.

Estos monitoreos industriales son realizados conjuntamente con el Gobierno municipal de La Paz -GAMLP, Autoridad de Fiscalización y Control Social de agua Potable y Saneamiento Básico - AAPS, gobernación con la participación del Laboratorio de Calidad Ambiental - LCA, Instituto de Ingeniería Sanitaria - IIS y otros, por lo que los resultados de Laboratorio Central de EPSAS debe ser técnicamente comprobable y real por lo que es necesaria la acreditación.

Por esta razón el plan de validación posee un objetivo, la validación del ensayo es para la verificación del método, utilizado por el laboratorio que permitirá afirmar que con la utilización del método se obtienen resultados de mayor confiabilidad y técnicamente válidos, requerimiento indispensable para la acreditación.

Por tanto se debe estandarizar y validar el método de sólidos suspendidos totales de acuerdo a los requerimientos de la norma NTC/ISO/IEC 17025.

1.3.1 Justificación Académica

La participación en una validación de un método analítico constituye un buen desempeño para el conocimiento técnico analítico de un profesional, ya que en la actualidad es esencial que los laboratorios implementen la validación de métodos analíticos y su generación del mismo como la norma indica (ISO/IEC 17025:2005).

1.3.2 Justificación Metodológica

La elección del método para la determinación de *sólidos totales suspendidos* en matriz de agua residual y cruda se efectuó por gravimetría por los factores siguientes:

- Se comparó con el método espectrofotométrico y se evidencio que este método no es factible, como se pueden observar los resultados en el siguiente cuadro:

Cuadro N°1 Comparación de Método Gravimétrico y espectrofotométrico

Material de Referencia (mg/l STS)	Resultados Obtenidos	
	Método Gravimétrico (mg/l SST)	Método Espectrofotométrico (mg/l SST)
20	22	54
100	104	168
500	498	580
1000	1000	890

Se evidenció que el método espectrofotométrico tiene un resultado mayor al del método gravimétrico como se puede observar en el cuadro anterior, la diferencia es porque existe interferencia en la intensidad de absorción de la muestra. La muestra muchas veces se encuentra afectada por el color, en el proceso mismo de la industria y existirá mucha más diferencia, por lo que el método Gravimétrico escogido es el adecuado para la determinación de sólidos totales suspendidos.

- La accesibilidad del empleo del material de referencia secundario de Kaolín, de fácil preparación y larga duración del reactivo.
- Se fundamenta en las necesidades y requerimientos del cliente, porque los mismos se basan en los resultados para su posterior tratamiento de sus aguas, en el control de procesos de tratamiento biológico y físico de aguas residuales, y para evaluar el cumplimiento de las limitaciones que regulan su vertido.

1.3.3 Justificación Social

El Laboratorio Central, es un Departamento de EPSAS que se encarga del control de calidad al agua potable que distribuye la Empresa, dentro de las actividades de control de calidad están contemplados los servicios de ensayo físicoquímico en Aguas Residuales monitoreando a las industrias de La Paz, las descargas Hídricas que afectan al medio ambiente y agua cruda para la producción de agua potable por lo que opera en instalaciones permanentes; la cual asegura una eficaz operación en la prestación de sus servicios.



1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo General

Obtener un método estandarizado y validado en la determinación de sólidos totales suspendidos empleando el método gravimétrico a fin de cumplir con los estándares de competencia técnica requeridos por la Norma ISO/IEC 17025.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Optimizar y validar el método de ensayo para el análisis del parámetro fisicoquímico de sólidos suspendidos totales en aguas crudas y residuales por gravimetría.
- Determinar el rango lineal
- Determinar el límite de detección y de cuantificación.
- Determinar el intervalo de trabajo
- Evaluar la precisión del método (Precisión intermedia y repetibilidad).
- Evaluar la Exactitud del método.
- Evaluar el Sesgo.
- Determinar la incertidumbre del método.
- Elaborar gráficos de control de calidad.
- Establecer documentación necesaria según la Norma ISO/IEC 17025.
- Generar una planilla de Excel que permita la evaluación y la estimación de la incertidumbre.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Agua Residual

Las aguas residuales son el resultado de la utilización del agua para distintos fines. Como consecuencia de este uso, el agua recoge materias en suspensión y disueltas que alteran sus propiedades. Dependiendo del tipo de utilización, las aguas residuales presentan características muy diferentes. En especial, existe una gran diferencia entre las aguas residuales urbanas o domésticas, originadas en el uso del agua en las casas, y las aguas residuales industriales, provenientes de instalaciones fabriles. Entre estas últimas la diversidad es muy acusada, ya que la alteración de propiedades del agua resultante del uso industrial puede variar entre contaminación puramente física (como ocurre en la contaminación térmica que presentan las aguas de refrigeración) hasta contaminación bioquímica de gran complejidad (aguas que reciben efluentes de industrias farmacéuticas o químicas).¹

Cualquiera que sea su procedencia, las aguas residuales plantean una amenaza para el medio ambiente, ya que modifican las características iniciales del medio natural donde se produce su descarga. La importancia de esta amenaza depende de sus propiedades, es decir, su composición y cantidad. Por tanto, antes de escoger un método de tratamiento, el primer paso consiste en averiguar lo más exactamente posible todas las características del agua residual a tratar.

En el caso de las lagunas de estabilización, las aguas residuales son en su práctica totalidad de tipo urbano.

2.1.1 Clasificación de las aguas residuales

Aguas residuales domésticas

Son aquellas de origen residencial y comercial que contienen desechos fisiológicos, entre otros, provenientes de la actividad humana, y deben ser dispuestas adecuadamente.

¹ Composición de Aguas Residuales. M. Espigares García y J.A. Perez Lopez.2009

Aguas residuales industriales

Son aquellas que resultan del desarrollo de un proceso productivo, incluyéndose a las provenientes de la actividad minera, agrícola, energética, agroindustrial, entre otras.

Aguas residuales Municipales

Son aquellas aguas residuales domésticas que pueden estar mezcladas con aguas de drenaje pluvial o con aguas residuales de origen industrial previamente tratadas, para ser admitidas en los sistemas de alcantarillado de tipo combinado.

2.2 Agua Cruda

El agua cruda es el agua tal como se encuentra en las fuentes, en estado natural, no sometida a ningún tratamiento. Se pueden identificar como fuentes de agua cruda a los cursos superficiales o subterráneos, entre ellos los ríos, arroyos, lagos, lagunas y acuíferos, que el hombre usa como materia prima para abastecerse.

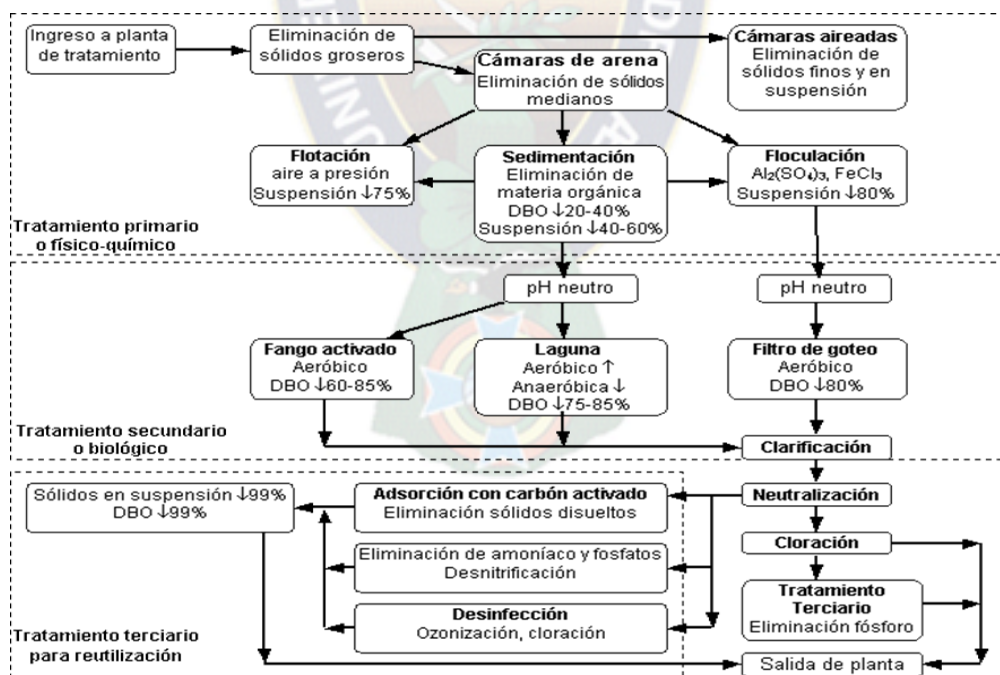


Fig.1 Procesos de tratamiento primario, secundario y terciario²

² <http://www.aguasresidualesmopt>

2.3 Generalidades de los Sólidos

Los sólidos de las aguas residuales constituyen normalmente, menos de dos centésimas por cien en agua residual por peso ($<0.02\%$). Eliminar esta cantidad de sólidos es uno de los objetivos fundamentales de las plantas depuradoras.³

Sólidos son los materiales suspendidos o disueltos en aguas limpias y aguas residuales. Los sólidos totales incluyen los “sólidos totales suspendidos”, o porción de sólidos totales retenida por un filtro, y los “sólidos disueltos totales” o porción que atraviesa el filtro.⁴

El agua tiene como una de sus propiedades más importantes disolver multitud de sustancias, las cuales le confieren unas características distintas.

Las sustancias disueltas pueden provenir de la naturaleza o de las que el hombre genera procedentes de su actividad generando así sólidos. Estas últimas, en el sentido más amplio, dan lugar a la contaminación.

En general, los factores que influyen en la disolución de las sales solubles son las siguientes:

- superficie de contacto,
- longitud del trayecto recorrido,
- concentración de sales en la roca,
- tiempo de contacto,
- temperatura y presión.

³ Aulavirtual.usal.es

<http://www.tod.aguaresidual.com>

⁴ Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales 22da edición pag.2-78

2.4 Sólidos en el agua Residual



Fig.2 Turbiedad y Sólidos suspendidos

Los sólidos en muestras de agua se encuentran entre las características físicas muy importantes así igual que las organolépticas y de temperatura. Los aspectos físicos dan una información muy clara de determinadas características del agua.

Se pueden distinguir los siguientes tipos de sólidos:

- a) Sólidos Totales
- b) Sólidos Suspendidos
- c) Sólidos Disueltos
- d) Sólidos Sedimentables

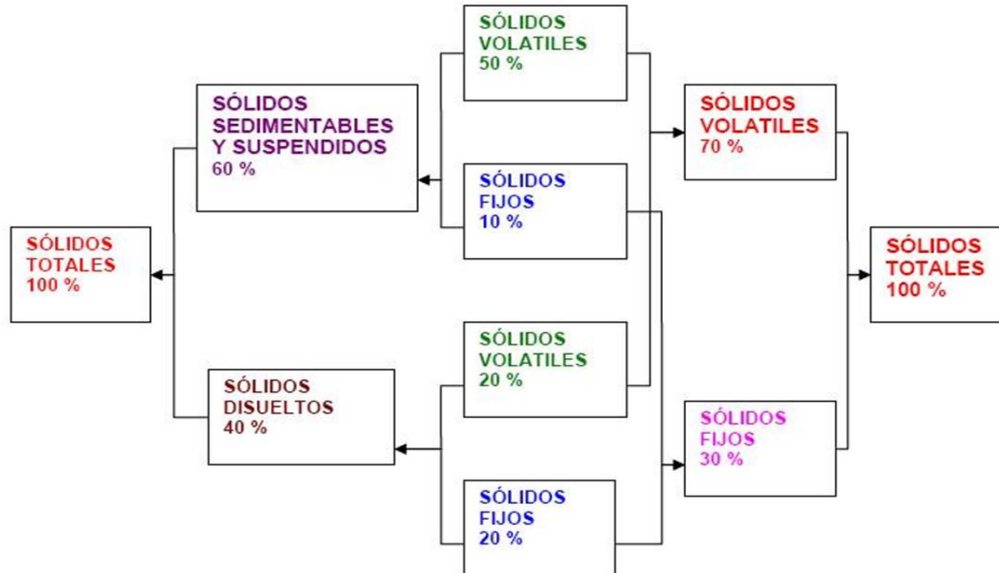


Fig.3 Composición de los Sólidos en Aguas Residuales

- a) **Sólidos totales:** Si tomamos una muestra del agua residual, evaporamos toda el agua y pesamos el residuo seco resultante, obtendremos los sólidos totales contenidos en el agua de partida. Por tanto, esta medida nos da la cantidad total de sólidos presentes, independientemente de su naturaleza y de la forma en la que se encuentren en el agua. Para hacer estas distinciones necesitamos introducir otras definiciones.
- b) **Sólidos Suspendedos:** Son los sólidos que quedan retenidos por el filtro.
- c) **Sólidos Disueltos:** Son aquellos que atraviesan los filtros cuando se toma una muestra de agua residual y se hace pasar a través de un filtro muy fino.
- d) **Sólidos Sedimentables:** Es la fracción de sólidos en suspensión capaz de separarse del agua residual por sedimentación. Esta medida tiene interés en el cálculo de sedimentadores y en las lagunas anaerobias.

La suma de sólidos en suspensión y sólidos disueltos nos da los sólidos totales presentes en el agua residual. Estas relaciones se explican en la figura:

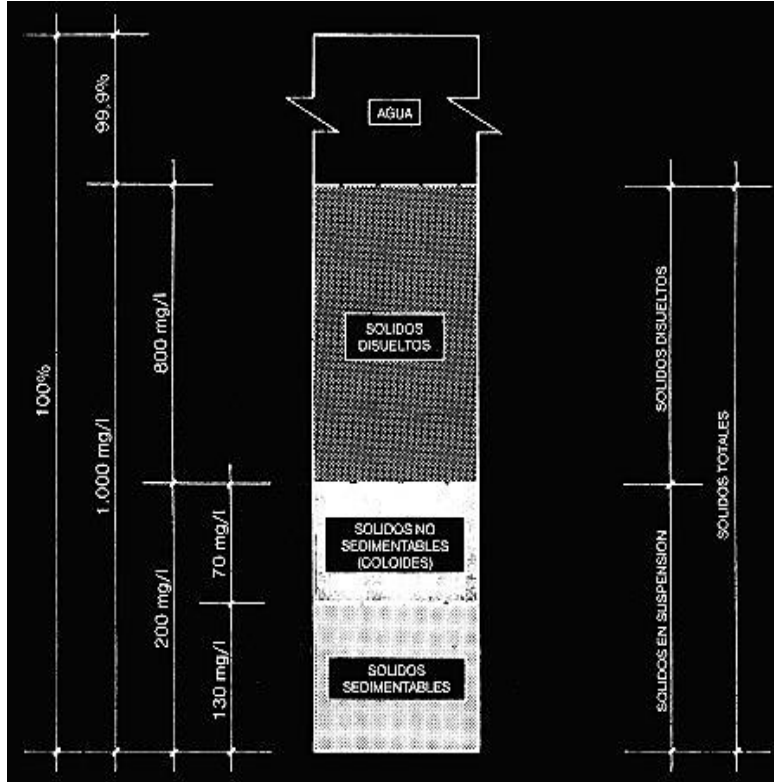


Fig.4 Tipos de sólidos en el Agua Residual⁵

Además de esta clasificación, es importante la distinción entre sólidos inorgánicos y orgánicos. Los sólidos orgánicos pueden ser utilizados como alimento por las bacterias, que de esta forma los estabilizan durante el proceso de depuración. Por consiguiente, la medida de los sólidos orgánicos da una idea de la tratabilidad biológica del agua. Por otra parte, los sólidos inorgánicos son sustancias minerales, y algunas de ellas son utilizadas también por los microorganismos. La suma de sólidos orgánicos e inorgánicos nos da los sólidos totales presentes en el agua. Por tanto, esta clasificación es completamente independiente de la anterior, y cualquiera de las categorías definidas en aquella puede estar integrada por sólidos orgánicos y/o inorgánicos.

Existen dos tipos de sólidos

- Amorfos: Azufre, plástico, caucho, goma y vidrio
- Cristalinos: sales inorgánicas, óxidos, sulfuros, hidróxidos, elementos.

⁵ Fuente: <http://www.aguasresidualesmopt>

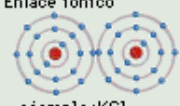
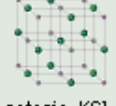


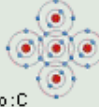

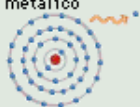
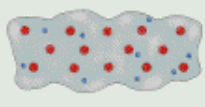
TIPO DE ENLACE	TIPO DE ESTRUCTURA	EJEMPLO DE ESTRUCTURA	PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS
Enlace iónico  ▲ ejemplo: KCl	Red iónica	 ▲ Cloruro de potasio, KCl	Sólidos cristalinos Puntos de fusión elevados Puntos de ebullición elevados Solubles en agua Conducen la electricidad fundidos o en disolución No conducen la electricidad en estado sólido
Enlace covalente  ▲ ejemplo: CH ₄	Moléculas simples	 ▲ Metano, CH ₄	Fundamentalmente líquidos y gases Puntos de fusión bajos Puntos de ebullición bajos Insolubles en agua No conducen la electricidad
 ▲ ejemplo: C	Moléculas gigantes	 ▲ Diamante, C	Sólidos Puntos de fusión elevados Puntos de ebullición elevados La solubilidad y conductividad varían de una sustancia a otra
Enlace metálico  ▲ ejemplo: Ag	Red metálica	 ▲ Plata, Ag	Sólidos cristalinos Dúctiles y maleables Puntos de fusión elevados Puntos de ebullición elevados Insolubles en agua

Fig.5 Características de los Sólidos⁶

2.4.1 Sólidos totales Suspendidos

Sólidos suspendidos, o sólidos no filtrables, se llaman así las partículas insolubles presentes en el seno del agua. Dependiendo del tamaño de las partículas, se pueden dividir en los que son capaces de formar suspensiones estables en el agua en reposo (soluciones coloidales) y los que sólo se encuentran en suspensión cuando el agua está en movimiento partículas sumamente finas, y que causa en el agua la propiedad de turbidez, cuanto mayor es el contenido de sólidos suspendidos, mayor es el grado de turbidez.

A diferencia de los sólidos disueltos, estos pueden separarse con mayor o menor grado de dificultad por procesos mecánicos como son la sedimentación y la filtración.

Las materias de los sólidos suspendidos se componen de materia orgánica e inorgánicos: el material orgánico es principalmente de algas o microorganismos y el inorgánico son: arcillas, silicatos, etc. En relación con su origen, los sólidos suspendidos pueden

⁶ Fuente: Química Inorgánica Dra. Silvia E. Jacobo

proceder de la superficie de la tierra por arrastres naturales o como consecuencia de la actividad del hombre.

Los sólidos suspendidos se dividen en sólidos volátiles y no volátiles, se tiene material orgánico e inorgánico. La materia orgánica es susceptible de separarse por calcinación de la muestra. Para esto, la cápsula que retiene los sólidos suspendidos se calcina a 550°C y el material orgánico se volatiliza en forma de bióxido de carbono y agua. El material inorgánico es inerte y no volátil, por lo que es retenido en la cápsula y por diferencia de peso se pueden cuantificar los sólidos volátiles y no volátiles.

2.5 Implicaciones ambientales

2.5.1 Efectos negativos sobre el medio receptor⁷

En el agua que se encuentra en la naturaleza se pueden encontrar varias impurezas de forma suspendida o disuelta. En la cuantificación de los niveles de impurezas, el término sólido en suspensión describe las partículas en suspensión presentes en una muestra de agua.

Prácticamente, estas partículas se definen por su imposibilidad de ser separadas de la muestra de aguas usando un filtro. Las partículas más pequeñas, incluyendo especies conteniendo cargas iónicas, se refieren como sólidos disueltos. En el agua potable es importante tomar en cuenta ambas concentraciones de sólidos disueltos y en suspensión. El contaminante más común del mundo es la tierra en forma de Sólidos totales Suspendidos.

Primero, debemos considerar algunas implicaciones de los Sólidos totales Suspendidos (STS).

- Altas concentraciones de sólidos en suspensión pueden depositarse en el fondo de un cuerpo de aguas, cubriendo organismos acuáticos, huevos, o

⁷ Aulavirtual.usal.es
<http://www.unodc.org/scientific/validacion>

larvas de macroinvertebrados. Este depósito puede impedir la transferencia de oxígeno y resultar en la muerte de los organismos enterrados bajo esta capa.

- Altas concentraciones de sólidos suspendidos disminuyen la eficacia de agentes desinfectantes del agua potable; por proveer a los microorganismos de un sitio protector frente la presencia de desinfectantes. Esta es una de las razones por las que los STS, también conocido como la turbidez de agua, se filtra en una planta de tratamiento de aguas residuales.
- Hay contaminantes de origen orgánico e inorgánico que son absorbidos en la tierra y que subsiguientemente aumentan la concentración de contaminantes presentes en los sólidos. Es decir que contaminantes absorbidos en sólidos pueden ser transportados a otros cuerpos de agua, resultando en la exposición de contaminantes a organismos lejos del origen de contaminación.
- Disminución del paso de la energía solar y aumento del color

2.6 Separación de Sólidos Suspendidos por Sedimentación

La sedimentación es una operación unitaria dentro de los procesos de tratamiento de aguas que tiene como finalidad el remover los sólidos suspendidos que el agua pueda contener.

Los sólidos en suspensión sedimentables son aquellos que por acción de la gravedad se separan del seno del líquido y son arrastrados hacia el fondo del tanque sedimentador, donde pueden ser separados del agua a la cual se desea darle tratamiento para remoción de dichas partículas.

Los sólidos sedimentables son aquellos que tienen una densidad mayor a la del líquido donde se encuentran, en este caso agua, y su remoción del agua o líquido a tratar es deseable por razones estéticas y de calidad bacteriológica del agua que se pretende consumir.

Aún y cuando teóricamente deben separarse todas las partículas más densas que el líquido que contiene dichos sólidos, la eficiencia del proceso de remoción es

generalmente baja ya que en el proceso de separación están involucrados otros factores como corrientes de turbulencia y de desestabilización de la cama de lodos, etc.

Casi siempre, la operación de separación de sólidos por sedimentación es el primer paso o uno de los primeros pasos en el tratamiento y acondicionamiento de las aguas potables. Aunque aparentemente es una operación sencilla, la eficiencia de la separación de los lodos por sedimentación depende de detalles muy finos que se tienen que evaluar a nivel laboratorio, a través de lo que se llama prueba de jarras. Esta eficiencia en la operación, se refleja en un agua de mayor calidad para etapas posteriores y en la obtención de lodos más compactos.

Un diagrama simple de una operación de sedimentación consiste de lo siguiente: El agua a tratar o influente llega al sedimentador y después de un cierto tiempo de estancia o residencia en el sedimentador, los sólidos suspendidos y que son susceptibles de sedimentar se separan del seno del líquido por acción de la gravedad. En este tipo de tratamiento se tienen dos productos: el agua tratada con un menor contenido de sólidos, y el lodo mismo o sólidos sedimentados. Es deseable que el contenido de sólidos en el lodo producido sea lo más compacto posible; ya que este lodo se debe filtrar y/o secar, y lo más conveniente es minimizar el volumen de lodos producidos.

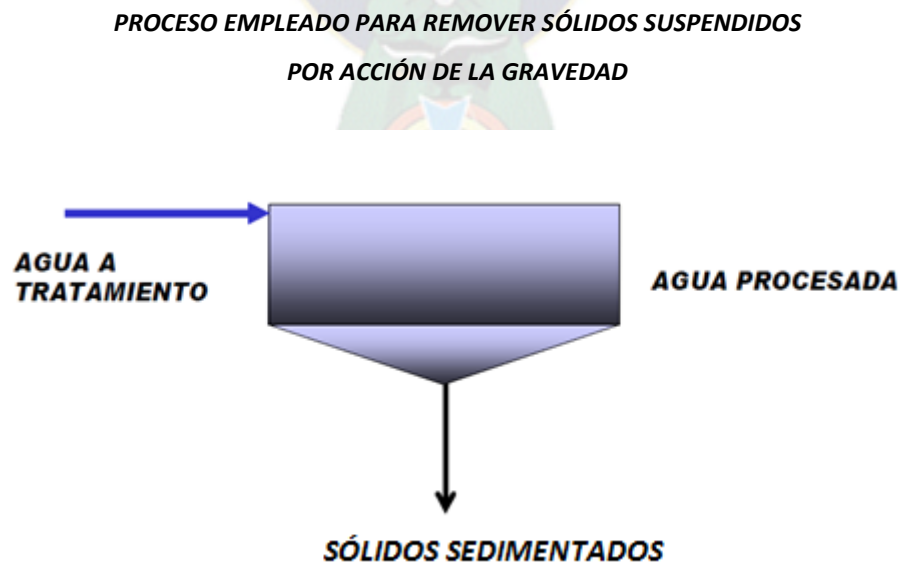


Fig.6 Proceso de sedimentación

2.6.1 Mecanismo de la separación sólido-líquido

La separación del material en suspensión del líquido que lo contiene involucra un proceso netamente físico. En este proceso se manifiestan una serie de fuerzas como son:

La fuerza que provoca que el sólido sedimente y que se debe a la acción de la gravedad.

La fuerza de oposición o el empuje que se manifiesta por el desplazamiento del líquido por la partícula suspendida que se desplaza verticalmente hacia abajo.

La fuerza de fricción que se debe al desplazamiento de la partícula por el fluido.

Si la fuerza gravitatoria es mayor que las fuerzas de oposición, la partícula se precipita al fondo del recipiente (sedimenta), de lo contrario, la partícula no se separa del líquido y será arrastrada por el líquido sobrenadante que sale en la parte superior del sedimentador.

El factor principal que conduce a la sedimentación es la densidad de la partícula. A mayor densidad, mayor fuerza gravitacional y más eficiente separación del sólido. También influye en la separación la densidad del líquido. En nuestro caso, en que estamos hablando específicamente de tratamiento de aguas, el líquido a considerar es agua. El agua tiene una mayor densidad a menores temperaturas. Si la densidad del agua es baja el líquido se separa más fácilmente, ya que la fuerza de oposición está directamente relacionada a la densidad del fluido en que se desplaza la partícula. Aunque la densidad del agua a 10°C y a 30°C no es muy diferente, esta mínima diferencia se manifiesta en una mejor separación del sólido a altas temperaturas, por lo tanto se puede generalizar: a mayor densidad del sólido mejor separación del mismo; a menor densidad del agua (a altas temperaturas) la separación de los sólidos o sedimentación es más eficiente.

2.6.2 Coagulación y Floculación

La coagulación es un proceso fisicoquímico tendiente a formar partículas más grandes y de mayor peso por unidad de volumen (mayor densidad o peso específico). La coagulación consiste en la dosificación de compuestos químicos que provocan la

formación de polímeros que atrapan o encapsulan las partículas coloidales (partículas de muy pequeño tamaño), que por sí mismas nunca lograrían separarse del líquido que las contiene.

En la práctica se emplean coagulantes muy diversos entre ellos tenemos:

- Sulfato de Aluminio
- Sulfato Ferroso
- Sulfato Férrico

Otros agentes que también se emplean para coagular y que se les llama auxiliares de la coagulación son: la cal o hidróxido de calcio y el carbonato de sodio. Estos compuestos favorecen la coagulación al ajustar el valor del pH a un valor óptimo para la formación del polímero que atrapa las partículas o para incrementar la alcalinidad del agua y favorecer la aparición del coágulo.

La floculación es un fenómeno de carácter físico y químico, que provoca la formación de conglomerados de flóculos o partículas a partir de los coágulos formados en el proceso de coagulación. Los floculantes consisten de polímeros sintéticos de muy alto peso molecular, que tienen una estructura morfológica muy especial, que causa que los coágulos formados se adhieran a los ramales de estas moléculas gigantes, por mecanismos de fuerzas de adhesión físicas, así como por fuerzas de atracción electrostática y de otro tipo (fuerzas de London, de Van Der Waals, etc.).

El resultado final de un proceso coagulación/floculación es:

Coagulación: la formación de partículas de mayor tamaño y peso específico, a partir de material coloidal por un proceso de coagulación.

Floculación: La formación de partículas de mayor tamaño y densidad, a partir de los coágulos producidos anteriormente que floculan por la acción de un agente químico

En la práctica, la coagulación se efectúa agregando los reactivos necesarios en un recipiente provisto de una turbina de agitación, que gira a alta velocidad, y que mezcla vigorosamente el o los reactivos y el agua a tratar. A continuación y después de la

coagulación, la floculación se lleva a cabo en un tanque provisto de paletas que giran a baja velocidad, y promueven la interacción y choques entre partículas para que se forme un flóculo de mayor tamaño y densidad, que sea capaz de vencer la resistencia del fluido y provoque la separación del sólido del fluido.

2.7 Validación

Confirmación mediante examen y suministro de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto.

2.7.1 Validación de un Método

1. El proceso de establecer las características de desempeño y limitaciones de un método y la identificación de las influencias que pueden modificar esas características y hasta que punto. ¿Qué analitos pueden determinar el método, en que matrices, en presencia de qué interferencias? ¿En esas condiciones, qué niveles de precisión y de exactitud pueden alcanzarse?
2. El proceso de verificación de que un método es adecuado a su propósito, o sea, para resolver un problema analítico particular

Nota: La definición 1. Es aplicable cuando un método se desarrolla sin tener en mente ningún problema en particular. La definición 2. es aplicable cuando el método se está desarrollando con un propósito específico. En química analítica otro uso comúnmente encontrado del término de validación es en el contexto de instrumentación. La validación de instrumentos se usa para describir el proceso de establecer que un instrumento en un momento dado es capaz de desempeñarse de acuerdo a la especificación diseñada. Estos procesos podrán alcanzarse, por ejemplo, mediante calibraciones o verificación de desempeño.

2.8 Plan de Validación

Este documento menciona el alcance del método, se definen las pruebas o parámetros de validación necesarios y el diseño experimental a desarrollar en base a los requerimientos del método, cronograma de tiempos de ejecución, obtención de las muestras, lista de equipos y materiales en general para todo el desarrollo del método.

Cualquier modificación realizada al plan de validación, durante el proceso, debe quedar debidamente documentada.

Para el desarrollo de la validación es importante que el personal responsable de realizar los análisis se encuentre debidamente calificado y conocer el método de ensayo, el número de mediciones a realizar, así como los equipos, etc. que se establece en el plan de validación.

Los equipos asociados al método deben encontrarse calibrados y controlados para su uso; los resultados obtenidos en toda la validación deben ser registrados y almacenados. El analista deberá realizar los cálculos estadístico matemático con los resultados obtenidos en las pruebas.

2.9 Definiciones de criterios de Validación de Métodos Analíticos⁸

2.9.1 Linealidad

Tradicionalmente se considera que un método es lineal cuando existe una relación directamente proporcional entre la respuesta obtenida cuando se aplica el método y la concentración del analito en la matriz dentro del rango de concentraciones del analito buscado (rango de trabajo). El rango de trabajo viene definido por la finalidad del método y puede representar sólo una parte de la totalidad de la línea recta. Habitualmente los criterios de aceptación implican una prueba de la “bondad de ajuste”. Frecuentemente se utiliza como criterio de la linealidad un coeficiente de correlación (r) elevado, del 0,99. Sin embargo, este criterio no basta para demostrar que existe una relación lineal, por lo que cabe considerar que se puede utilizar un método que no permita establecer un coeficiente de correlación tan alto como el 0,99 pero permita cumplir los fines previstos. Estos parámetros no son aplicables a los métodos cualitativos salvo si se establece un umbral de concentración para reflejar resultados.

⁸ EURACHEM-MÉTODOS ANALÍTICOS ADECUADOS A SU PROPÓSITO-Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados 2da Edición 2005

Para los cálculos de cada nivel se los realiza como sigue el procedimiento descrito a continuación:

1. Calcular los promedios en cada celda con un decimal más que los datos originales:

$$\bar{Y}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} Y_{ijk}$$

2. Calcular la desviación Estándar en cada celda:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p (\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2}{P - 1}}$$

$$S_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij} - 1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}$$

3. Evaluar los resultados y se elimina los valores anómalos de la manera siguiente:

- **Test de Cochran's:**

Calcular el estadístico C con la siguiente ecuación

$$C = \frac{S_{ij}^2 \max}{\sum_{i=1}^p S_{ij}^2}$$

Y comparar con el valor tabulado en caso de incumplimiento se descarta esos datos.

Criterio de Aceptación

Criterio	Evaluación
$C_{tab} \geq C_{exp}$	Se acepta datos

Test de Grubbs

Calcular el G estadístico con la ecuación:

$$G_{ij} = \frac{\bar{Y}_{ij} - \bar{\bar{Y}}_j}{\sqrt{\frac{1}{p_j - 1} \sum_{i=1}^{p_j} (\bar{Y}_{ij} - \bar{\bar{Y}}_j)^2}}$$

Criterio	Evaluación
$G_{tab} \geq G_{exp}$	Se acepta datos

2.9.1.1 Relación entre el valor de referencia y la respuesta obtenida por el método

Con los datos evaluados se debe realizar una correlación lineal entre el valor medido con los valores de referencia.

Todos estos cálculos son posibles y directos con la ayuda del Excel

1. Se debe establecer un modelo lineal

$$\bar{Y}_j = a + b \hat{Y}_j$$

2. Calcular la pendiente y el intercepto con las ecuaciones siguientes:

$$b = \frac{\sum_{j=1}^q \hat{Y}_j * \bar{\bar{Y}}_j - \frac{\sum_{j=1}^q \hat{Y}_j * \sum_{j=1}^q \bar{\bar{Y}}_j}{q}}{\sum_{j=1}^q \hat{Y}_j^2 * \frac{(\sum_{j=1}^q \hat{Y}_j)^2}{q}}$$

$$a = \frac{\sum_{j=1}^q \bar{\bar{Y}}_j - b * \sum_{j=1}^q \hat{Y}_j}{q}$$

3. Calcular el coeficiente de correlación con la ecuación siguiente:

$$r = \frac{\sum_{j=1}^q \hat{Y}_j * \bar{\bar{Y}}_j}{\sqrt{\left(\sum_{j=1}^q \hat{Y}_j^2 - \frac{(\sum_{j=1}^q \hat{Y}_j)^2}{q}\right) \left(\sum_{j=1}^q \bar{\bar{Y}}_j^2 * \frac{(\sum_{j=1}^q \bar{\bar{Y}}_j)^2}{q}\right)}}$$

4. Calcular la covarianza se emplea la siguiente ecuación:

$$COV(\hat{Y}_j, \bar{Y}_j) = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q (\hat{Y}_j - \bar{Y}) * (\bar{Y}_j - \bar{\bar{Y}})$$

5. Calcular la varianza residual con la siguiente ecuación:

$$S_{x/y} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^q (\bar{Y}_j - (a + b * \hat{Y}_j))^2}{q - 2}}$$

2.9.1.2 Comprobar la linealidad

La mejor forma para evaluar la linealidad del método es realizando la prueba estadística de t (t de Student)

1. Calcular la correlación lineal significativa t_r

$$t_r = \frac{r\sqrt{(q-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}}$$

2. Comparar t_r con el valor tabulado t_{tab} con un grado de significancia del 95% y q-2 grados de libertad con el siguiente criterio
- Si $t_r \geq t_{tab}$ existe correlación entre los valores de referencia y la respuesta del método, y el intervalo estudiado es lineal
 - Si $t_r < t_{tab}$ no existe correlación entre los valores de referencia y la respuesta del método, y el intervalo estudiado no es lineal
3. También se obtener la covarianza para comprobación, asumiendo el siguiente criterio.
- Si $COV=0$, el sistema esta incorrelacionado
 - Si $COV<0$, el sistema tiene una proporcionalidad indirecta
 - Si $COV>0$, el sistema tiene una proporcionalidad directa

2.9.2 Límites de Detección y Cuantificación

Cuando se realizan mediciones a niveles bajos del analito o de la propiedad relacionada, como en el ensayo de trazas, es importante saber cuál es la concentración más baja del analito o el valor de su propiedad relacionada, que puede detectarse confiablemente por el método. La importancia de determinar esto y los problemas implícitos, surgen del hecho que la probabilidad de detección no cambia repentinamente de cero a la unidad cuando se cruza un umbral. Los problemas han sido investigados estadísticamente con detalle y se ha propuesto una gama de criterios de decisión. Surgen confusiones adicionales debido a que no existe actualmente un acuerdo universal sobre la terminología aplicada. El término “límite de detección” no es aceptado ampliamente aunque se usa en varios documentos sectoriales. La ISO utiliza como un término general “valor mínimo detectable de la variable de estado definida” el cual en química se traduce como la “concentración neta mínima detectable”. La IUPAC es cautelosa en el uso de “límite de detección” prefiriendo “valor (verdadero) mínimo detectable”.

Con los datos del Intervalo Lineal se calcula estos límites, las ecuaciones para su cálculo se muestran más adelante.

Límite de Detección

Es el menor contenido que puede medirse con una certeza estadística razonable.

La menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba.’

$$L_d = a + 3 S_{y/x}$$

Siendo: a = el término independiente de la recta de regresión

$S_{y/x}$ = Varianza Residual

Límite de Cuantificación

(El contenido) igual o mayor que el menor punto de concentración en la curva de calibración, siendo la menor cantidad que se puede cuantificar en el método de ensayo escogido.

Para el cálculo del límite de cuantificación se utiliza la siguiente ecuación:

$$L_c = a + 10 S_{y/x}$$

Siendo: a = el término independiente de la recta de regresión

$S_{y/x}$ = Varianza Residual

2.9.3 Precisión

Es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.

La precisión mide el grado de acuerdo entre los resultados analíticos obtenidos de una serie de mediciones repetidas del mismo analito realizadas en las condiciones previstas en el método. La precisión refleja los errores aleatorios que se producen cuando se utiliza un método.

Las condiciones en que se mide la precisión se dividen, según opinión general, en condiciones repetibles y condiciones reproducibles.

La repetibilidad de las condiciones existe cuando el mismo analista analiza muestras el mismo día y con el mismo instrumento (por ejemplo, balanza, phmetro, etc.) o los mismos materiales (por ejemplo, reactivos para pruebas visuales) y en el mismo laboratorio. Cualquier cambio de estas condiciones (por ejemplo, diferentes analistas, diferentes días, diferentes instrumentos, diferentes laboratorios) implica que las condiciones sólo serán reproducibles.

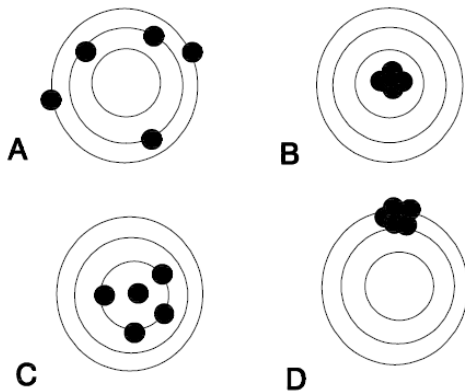


Figura N°7 Dispersión y posición de los Resultados

En la gráfica N°6 se puede observar en **A** no preciso ni exacto, en **B** muy exacto y preciso, en **C** exacto pero no preciso y en **D** preciso pero no exacto.

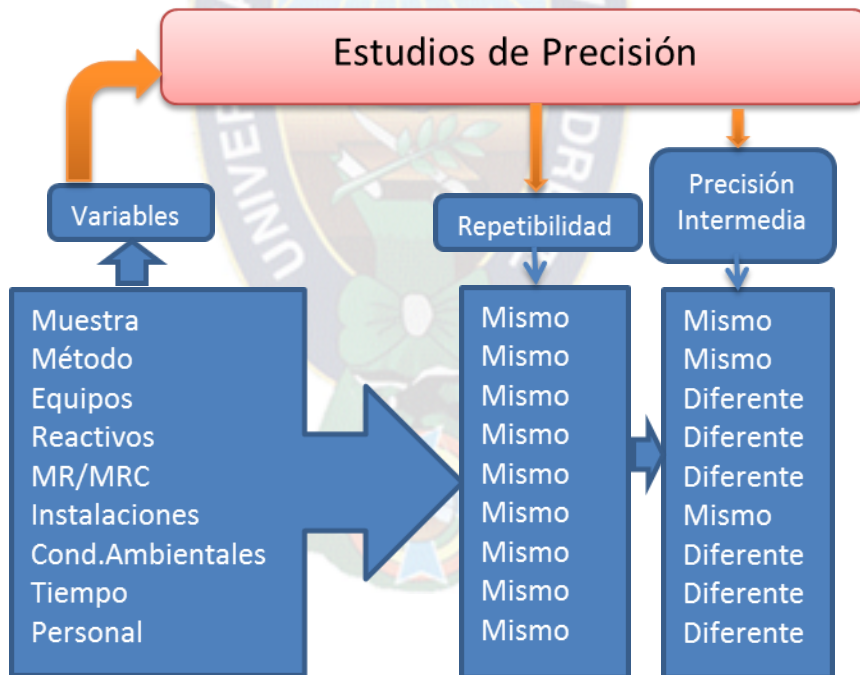


Fig.8 Condiciones de estudio de Precisión

La precisión normalmente se mide en términos de coeficiente de variación o desviación típica relativa de los resultados analíticos obtenidos con patrones de control preparados independientemente.

La precisión depende de la concentración y debe medirse con concentraciones diferentes dentro del rango aceptado, normalmente en la parte baja, media y alta de éste.

Nota: La precisión también depende sólo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o valor especificado. La medida de la precisión generalmente se expresa en términos de imprecisión y se calcula como una desviación estándar de los resultados de la prueba. “resultados de prueba independientes” significa que los resultados fueron obtenidos de tal forma que no son influenciados por cualquier otro resultado previo sobre el mismo o similar objeto de prueba. Las mediciones cuantitativas de la precisión dependen en forma crítica de las condiciones estipuladas. La Repetibilidad y la Reproducibilidad son series particulares de condiciones extremas.

2.9.3.1 Precisión Intermedia

La precisión intermedia expresa la variación dentro de un laboratorio en: diferentes días, diferentes analistas, diferente equipo, etc.

2.9.3.2 Repetibilidad

Precisión en condiciones de repetibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempo cortos.

2.9.3.3 Reproducibilidad

Precisión bajo condiciones de reproducibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en diferentes laboratorios, por diferentes operadores, usando diferentes equipos.

Nota: Una definición válida de reproducibilidad requiere que se especifiquen las condiciones de prueba modificadas. La reproducibilidad puede expresarse cuantitativamente en términos de la dispersión de los resultados.

Evaluación de Resultados

Para el estudio de precisión se evaluara si el método es preciso ejecutando los siguientes pasos:

1. Calcular el promedio

$$\bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} \bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}}$$

2. Calcular la repetibilidad y precisión intermedia

$$\text{Repetibilidad: } S_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) S_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}$$

$$\text{Precisión Intermedia: } S_{wj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) S_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}$$

2.9.4 Exactitud

Es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado.

Medición de la diferencia entre los resultados previstos del análisis y el valor de referencia aceptado, debido a un error sistemático del método y del laboratorio. Normalmente se expresa en porcentaje. La exactitud y la precisión determinan el error total del análisis. La exactitud se determina teóricamente utilizando material de referencia certificado (MRC) si es posible, métodos de referencia, estudios en colaboración o mediante comparación con otros métodos.

La exactitud se puede medir a partir de dos componentes:

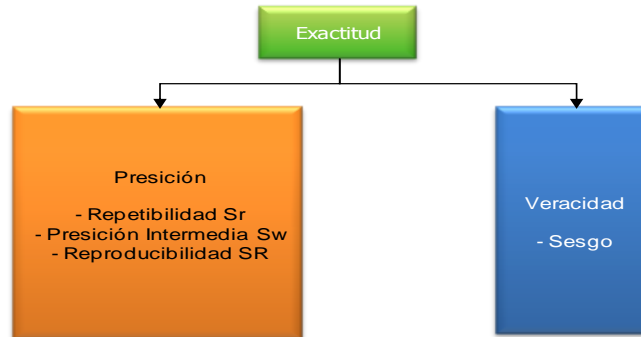


Fig.9 componentes de la exactitud

Verificación de la exactitud

Se aplica la siguiente sistemática:

1. Calcular la t experimental

$$t_{exp} = \frac{\delta_j \sqrt{p_j}}{S_j^2}$$

2. Con el siguiente criterio

Si $t_{exp} \leq t_{tab}$ se puede afirmar que ambos valores no difieren significativamente para el nivel de confianza seleccionado y el método satisface la condición de exactitud.

Si $t_{exp} > t_{tab}$ se puede afirmar que ambos valores difieren significativamente para el valor de confianza seleccionado y por lo tanto el método no satisface la condición de exactitud.

En la práctica, pocas veces se dispone de MRC para analizar.

Los criterios de aceptación de la exactitud deben ser similares a los utilizados para medir la precisión.

2.9.4.1 Sesgo

La diferencia entre el valor esperado de los resultados de prueba y un valor de referencia aceptado.

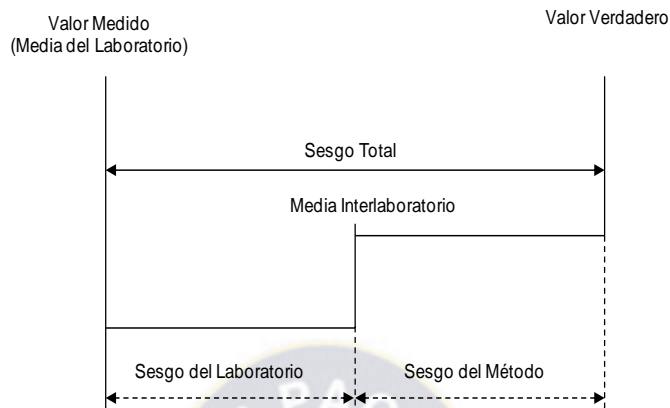


Fig.10 Componentes del Sesgo⁹

Teniendo los resultados evaluados en el intervalo de trabajo y los datos de promedios y la desviación estándar de cada nivel se procede de la siguiente manera:

1. Calcular el sesgo con la ecuación:

$$\delta_j = \bar{y}_j - \hat{y}_j$$

2. Calcular el error cuadrático medio relativo con la ecuación:

$$ECMR = \frac{\sqrt{\delta_j^2 + S_j^2}}{\hat{y}_j} * 100$$

3. Calcular la desviación del sesgo con la ecuación:

$$DESR_\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{p_j} \delta_{ij}^2}{p}}$$

2.9.5 Incertidumbre

La incertidumbre de una medición es el parámetro asociado al resultado, es decir, caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pueden ser atribuidos al mesurando.

⁹ EURACHEM-MÉTODOS ANALÍTICOS ADECUADOS A SU PROPÓSITO-Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados 2da Edición 2005

En este sentido, es importante que para un método validado o verificado por el laboratorio, se realice la determinación de las diferentes fuentes o componentes de la incertidumbre de la medición presentes:¹⁰

- a) Muestreo
- b) Efectos de la muestra: tipo de matriz, almacenamiento, etc.
- c) Sesgos Instrumentales: Las debidas a las características de los equipos utilizados para realizar las medidas tales como: deriva, resolución, magnitudes de influencia. Ejemplo: temperatura
- d) Pureza de Reactivos: materiales de referencia, preparación de estándares.
- e) Analista: Las debidas a la serie de mediciones: variaciones en observaciones repetidas bajo condiciones aparentemente iguales. Ejemplo: paralelaje
- f) Condiciones de medición: Las debidas al certificado de calibración: en el se establecen las correcciones y las incertidumbres asociadas a ellas, para un valor de k determinado, en las condiciones de calibración. Ejemplo: material volumétrico, etc.
- g) Condiciones de medición: temperatura, humedad, etc.
- h) Otras: Método (por ejemplo al interpolar en una recta), tablas (por ejemplo las constantes), pesada, alícuota, efectos computacionales, etc.

Generalmente para el análisis de las fuentes de incertidumbre se utiliza el diagrama de espina de pescado u otro tipo de diseño esquemático que permita con facilidad identificar las fuentes de incertidumbre presentes durante el proceso analítico.

La incertidumbre de la medición comprende, en general, muchos componentes. Algunos de estos pueden ser evaluados por tipo.

Para este fin el laboratorio deberá realizar una evaluación de las incertidumbres tipo A y B que están presentes en el método:

Evaluación de incertidumbre tipo A: Evaluación de un componente por un análisis estadístico de los valores de mediciones obtenidos en condiciones de medición definidas. Ejemplo: realizar varias mediciones en condiciones de repetibilidad.

Evaluación de incertidumbre tipo B: Evaluación de un componente incertidumbre de la medición realizada por otros medios distinto a los del tipo A. Ejemplos: La evaluación

¹⁰ Guía de Aspectos generales sobre la Validación-Instituto de Salud Pública pag.50

basada en la información, obtenidos a partir de un certificado de calibración, obtenidos a partir de los límites deducirse a través de personal la experiencia, etc.

En general, la incertidumbre está dada por los errores sistemáticos y aleatorios presentes en el ensayo analítico mostrada fig.10.

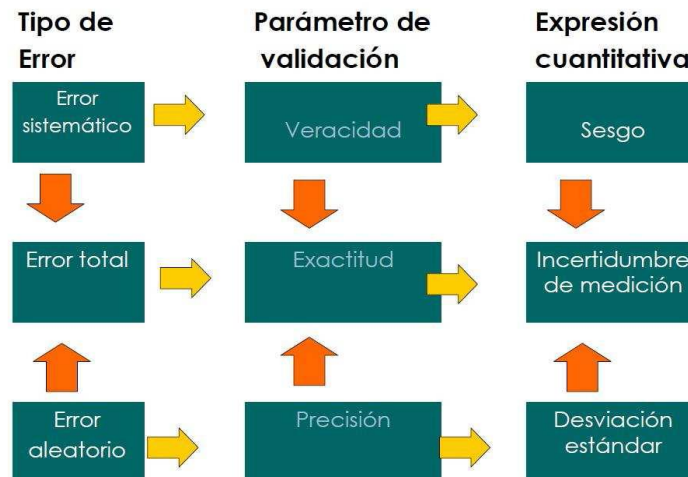


Fig.11 Tipo de Error¹¹

2.9.5.1 Estimación de la incertidumbre en base a datos de validación¹²

La incertidumbre es el parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando.

Al contar con dos fuentes de incertidumbre se asume, como un todo a cada método de ensayo y a esto se conoce como incertidumbre global, y este es el enfoque válido para su estimación (según DTA-CRI-011).

$$u_{rel} = \sqrt{(u_{rel(sistemático)})^2 + (u_{rel(aleatorio)})^2}$$

¹¹ Fuente: National Food Administration of Sweden

¹² Se evaluara según procedimiento interno LAB ISO PRO 15 Validación de métodos de ensayo

Estimación de la incertidumbre en base al componente sistemático y aleatorio

En este caso la incertidumbre es la combinación de ambos componentes. La sistemática para estimación es:

- Calcular la precisión intermedia S_w
- Calcular la desviación del sesgo $DESR\delta$
- Calcular ambos componentes en términos relativos con la siguientes ecuaciones:

$$U_{rel} = \sqrt{(U_{rel(sistemático)})^2 + (U_{rel(aleatorio)})^2}$$

$$U_{rel} = \sqrt{\left(\frac{DESR\delta}{\hat{Y}_{MR}} * 100\right)^2 + \left(\frac{S_{wMR}}{\hat{Y}_{MR}} * 100\right)^2}$$

- Estimar la incertidumbre con la ecuación:

$$u_c = \frac{U_{rel} * y_{ijk}}{100}$$

- Expandirla para poder expresarla con la siguiente ecuación:

$$U = k * u_c = 2 * u_c$$

Especificando el factor de cobertura y el porcentaje de confianza.

2.10 Aseguramiento de la Calidad

Todas aquellas actividades planeadas y sistemáticas implementadas dentro del sistema de calidad y demostradas como necesarias para proporcionar una confianza adecuada de que una entidad cumplirá sus requisitos de calidad.

Uno de esos requisitos de control de calidad es mediante gráficos de control de precisión y sesgo de las mediciones que se realiza en el método de ensayo.

2.10.1 Gráficos de control para el método de Sólidos Totales Suspendidos

2.10.1.1 Gráfico de control para la precisión (Muestra Natural)

Realizar al menos 11 mediciones y cada una por duplicado de muestra natural para elaboración del gráfico de control.

Para la realización de los gráficos control de calidad se siguen los siguientes pasos:

- Calcular el promedio de cada medición y promedio de los promedios con las siguientes ecuaciones:

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

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

- Calcular la desviación estándar con la ecuación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p (\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2}{P - 1}}$$

- Realizar el test de Grubbs para identificar valores anómalos comparando el valor calculado de Z con el valor tabulado (Anexo E).

$$Z_j = \frac{|\bar{X} - \bar{\bar{X}}|}{S}$$

- Calcular la desviación estándar (Sw) con las siguientes ecuaciones:

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{n_i - 1} \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - x_i)^2}$$

$$f_w = \sum_{i=1}^n (n_i - 1)$$

$$S_w = \sqrt{\frac{1}{f_w} \sum_{i=1}^P [(n_i - 1)S_i^2]}$$

- Realizar la prueba F de Fischer. Suponiendo una distribución F de Snedecor

1. Hipótesis nula H_0
2. Alternativa H_1
3. Test estadístico F:
4. Decisiones

$H_1: S^2 < S_w^2$ (Test de una cola)

$$F \leq F_{\text{tabulado}}$$

Si se cumple este requisito se dirá que “No existe diferencia significativa”.

- Calcular el RDA a 99,73%

$$\alpha = 0,27\%; n = 2$$

- Calcular los límites de la distribución de chi con las siguientes ecuaciones:

$$X_{1-\alpha/2}^2 \text{ y } X_{\alpha/2}^2$$

$$LSC = S_w \sqrt{\frac{1}{n-1} X^2 \left(n - 1; \frac{\alpha}{2} \right)}$$

$$VC = S_w$$

$$LIC = S_w \sqrt{\frac{1}{n-1} X^2 \left(n - 1; 1 - \frac{\alpha}{2} \right)}$$

Establecimiento del límite máximo de dispersión:

$$L_{\text{MAX DISPERSION}} = LSC$$

Calcular el coeficiente de variación del valor objetivo y del límite máximo de dispersión con las siguientes ecuaciones:

$$CV_{S_w} = \frac{S_w}{\bar{x}} * 100$$

$$CV = \frac{S_{MAX\ DISPERSION}}{\bar{x}} * 100$$

El seguimiento y control se hará a través de gráficos de control de desviación estándar y CV (valor central).

$$LSC = S_w \sqrt{\frac{1}{n-1} X^2 \left(n-1; \frac{\alpha}{2} \right)}$$

$$LSA = S_w \sqrt{\frac{1}{n-1} X^2 \left(n-1; \frac{\alpha}{2} \right)}$$

$$VC = S_w$$

$$LIA = S_w \sqrt{\frac{1}{n-1} X^2 \left(n-1; 1 - \frac{\alpha}{2} \right)}$$

$$LIC = S_w \sqrt{\frac{1}{n-1} X^2 \left(n-1; 1 - \frac{\alpha}{2} \right)}$$

Donde:

LSC = Límite superior de control

LSA = Límite superior de alerta

VC = Valor central

LIA = Límite inferior de alerta

LIC = límite inferior de control

Resumiendo:

INDICADOR	VALOR OBJETIVO	CRITERIO PREDEFINIDO
Desviación estándar	S_w	$S_w \sqrt{\frac{1}{n-1} X^2 \left(n-1; 1 - \frac{\alpha}{2} \right)} < S_w < S_w \sqrt{\frac{1}{n-1} X^2 \left(n-1; \frac{\alpha}{2} \right)}$

2.10.1.2 Gráfico de control para el Sesgo (Material de Referencia)

Para la obtención del gráfico de control: Realizar al menos 10 a 11 mediciones en medios de control de material de Referencia Certificado (MRC) o Material de Referencia (MR) y las mediciones por duplicado.

Para el control de los promedios se sigue la siguiente sistemática:

- Determinar el promedio de las mediciones de cada repetición y calcular el promedio de los promedios con las ecuaciones siguientes:

$$\bar{X}_{MR} = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\bar{\bar{X}}_{MR} = \frac{\sum \bar{x}_{MC}}{p}$$

- Calcular la desviación estándar con la ecuación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p (\bar{X}_{MC} - \bar{\bar{X}}_{MC})^2}{p - 1}}$$

- Realizar el test de Grubbs para identificar valores anómalos comparando el valor calculado de Z con el valor tabulado (Anexo E)

$$Z_j = \frac{|\bar{X}_{MC} - \bar{\bar{X}}_{MC}|}{S}$$

- Realizar la prueba de significación t de student planteando dos hipótesis

1. Hipótesis nula $H_0: \mu = \mu_0$

2. Alternativa: H_1

Una cola: $\mu < \mu_0$

3. Test estadístico:

$$t_{exp} = \frac{(\bar{\bar{X}}_{MC} - \mu_{cert}) \sqrt{p}}{S}$$

4. Decisiones si

$$t_{exp} < t_{(95,46,p-1)}$$

Si se cumple esta condición se indica que “No existe diferencia significativa”.

- Calcular la Razón de recuperación RR:

$$RR = \left(\frac{X_{medido}}{X_{referencia}} \right) * 100$$

- Calcular el valor promedio:

$$\overline{RR} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n RR_i$$

- Calcular una desviación estándar:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (RR - \overline{RR})^2}{p - 1}}$$

- Realizar el test de Grubbs para identificar valores anómalos comparando el valor calculado de Z con el valor tabulado (Anexo E).

$$Z_j = \frac{|RR - \overline{RR}|}{S}$$

- Realizar la prueba de significación t de student para evaluar la Razón de Recuperación también, planteando dos hipótesis

1. Hipótesis nula Ho: $\mu = \mu_0$

2. Alternativa: H1

Una cola: $\mu < \mu_0$

3. Test estadístico:

$$t_{exp} = \frac{(\overline{RR} - 100) \sqrt{p}}{S_{RR}}$$

4. Decisiones si

$$t_{exp} < t_{(95,46,p-1)}$$

Si se cumple esta condición, se indica “No existe diferencia significativa”.

Los límites de control se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$LSC = 100 + t_{(99,73\%,p-1)} * S$$

$$LSA = 100 + t_{(95,46\%,p-1)} * S$$

$$VC = 100$$

$$LIA = 100 - t_{(95,46\%,p-1)} * S$$

$$LIC = 100 - t_{(99,73\%,p-1)} * S$$

El criterio es:

INDICADOR	VALOR OBJETIVO	CRITERIO PREDEFINIDO
Razón de Recuperación	100	$LSC = 100 + t_{(99,73\%,p-1)} * S >$ $100 > LSC = 100 - t_{(99,73\%,p-1)} * S$

Donde:

LSC = Límite superior de control

LSA = Límite superior de alerta

VC = Valor central

LIA = Límite inferior de alerta

LIC = límite inferior de control

CAPITULO 3

METODOLOGÍA DE TRABAJO

3.1 Requisitos del Cliente



Fig.12 La importancia de conocer la calidad del agua

Se debe establecer los requisitos del cliente que nos permite fortalecer el método escogido y darle un buen uso a los ensayos contratados como lo es con los anexos de la Ley 1333¹³ Ensayos Ambientales de agua, para nuestro caso el parámetro de *sólidos totales suspendidos* tiene un límite de aceptación de 60 mg/l. Una vez teniendo claro los límites de aceptación y teniendo los requisitos de los clientes se escogerá el rango de trabajo.

3.2 Servicios y suministros

Se debe garantizar la provisión de reactivos e insumos con la calidad exigida por el método de *Sólidos Totales Suspendidos*, todo esto deberá ser adquirido por proveedores calificados.

La empresa de EPSAS cuenta con proveedores calificados y evaluados para la adquisición de servicios y suministros, se realizó la compra de reactivo Kaolín, la calibración de los equipos como ser: Balanza Analítica y Horno de Secado, material de vidrio volumétrico de 10ml y de 25ml.

¹³ Según Reglamento en Materia de contaminación Hídrica (Ley 1333 de medio Ambiente)

Cuadro N°2
Especificaciones Requeridas para los Reactivos

Nombre	Especificación	Observaciones
Kaolín	Kaolín polvo finísimo con 94% de pureza con certificado de calidad (registros detallados en carpeta de Control y Manejo de Reactivos).	Cumple
Filtro de fibra de vidrio	Filtro de fibra de vidrio (MN GF-5 ø 25mm) de 100 unidades ref. 4150025.	Cumple
Agua destilada o Desionizada	Conductividad <3 µS/cm.	Cumple

Fuente: Elaboración propia

Cuadro N°3 Equipos utilizados para la realización de validación del método de ensayo STS

Detalle	Trazabilidad Metrológica
Balanza Analítica SARTORIUS	Calibrado con certificado de calibración B-0101-14 por METRICA.
Balanza Analítica SARTORIUS	Calibrado con certificado de calibración B-0102-14 por METRICA.
Estufa de Secado MEMMERT	Calibrado con certificado CC-LT-919 Instituto Boliviano de Metrología
Estufa de Secado MEMMERT	Verificado por el Área.
Bomba de vacío	No aplica
Bomba de vacío	No aplica
Agitador Magnético	No aplica
Agitador Magnético	No aplica
Desecador	No aplica

Fuente: Elaboración propia

Como se observa en el cuadro N°3, los equipos están calibrados y cuentan con su certificado de calibración, por lo cual podemos estar seguros de darle un buen uso y corregir los errores si es así, los cuales se harán controles de verificación continuamente.

3.3 Instalaciones y Condiciones Ambientales¹⁴

Se debe contar con las instalaciones exigidas por el método, se deben tener monitoreadas y controladas las condiciones ambientales que especifica el método.

Para el método de ensayo de *Sólidos Totales Suspendidos* en aguas residuales y agua cruda, no requiere de condiciones especiales, se realizó a temperatura ambiente ($\bar{t} = 12^{\circ}\text{C}$). Pero para los equipos a ser utilizados, se requiere controlar las condiciones ambientales para el buen funcionamiento de los mismos, y son los siguientes:

- Temperatura de laboratorio de área residual.
- Humedad relativa del laboratorio del área residual.
- Temperatura de sala de Balanzas.
- Humedad relativa sala de Balanzas.

¹⁴ Referencia: Documentos externos: Manual de equipo Horno de Secado MEMMERT (LAB-AR-E-020), Manual de Balanza Analítica SARTORIUS (LAB-FQ-E-020), y documento interno: LAB.ISO.PRO11 Instalaciones y condiciones ambientales.



Fig.13 Laboratorio de Agua Residual



Fig.14 Sala de Balanza

Cuadro N° 4 Condiciones Ambientales requeridas para los equipos

Equipo	Temperatura de Trabajo (°C)	Humedad relativa (%)
Estufa de secado Equipo Memmert (LAB-AR-E-020)	5 a 40	<80
Balanza Analítica SARTORIUS (LAB-FQ-E-020)	10 a 40	<80

Fuente: Elaboración propia

Estos controles se lo realiza para prevenir cualquier desvió de lectura y se pueda verificar que los equipos trabajen en conformidad y se les dé un buen uso.

3.4 Método de ensayo

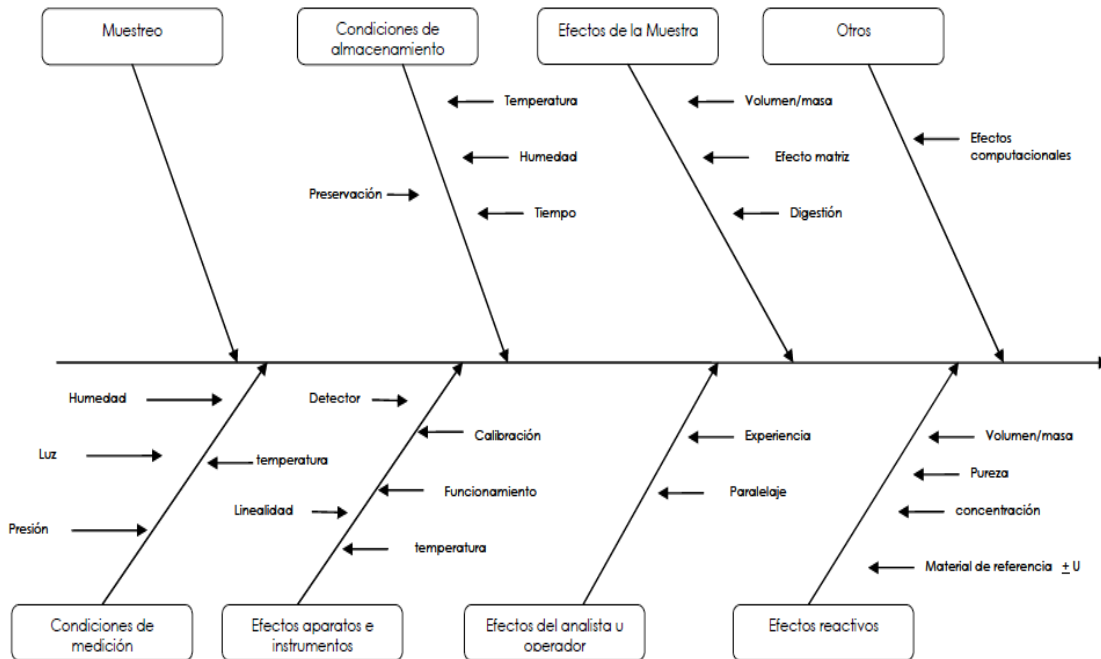


Fig.15 Ishikawa-Posibles efecto y causa al método de ensayo de STS

Se consideró todos los posibles efectos que pueda afectar en la determinación del método de ensayo de sólidos totales suspendidos con la ayuda de la Espina de Pescado-Ishikawa, de ahí que se vio necesario considerar o descartar cualquier incidencia al método y se pudo desarrollar en base a todos los posibles efectos.

Como mínimo se debe tener documentado el método que está sujeto a validación, el contenido del mismo deberá basarse en el punto 5.10.2 de la Norma NB – ISO/IEC – 17025:2005.

El método de ensayo se realizó con la utilización como referencia: Métodos analíticos normalizados APHA, AWWA y WPCF. Edición 22, 2012. Apartado 2540-C Pág. 81 hasta pág. 83.

3.4.1 Descripción general del método para la determinación de Sólidos Totales Suspendidos

Los sólidos totales suspendidos o el residuo no filtrable de una muestra de agua natural o residual industrial o doméstica, se definen como la porción de sólidos retenidos por un filtro de fibra de vidrio que posteriormente se seca a 103-105°C hasta peso constante.

Una muestra bien mezclada se pasa a través de un filtro estándar de fibra de vidrio, previamente pesado, y el residuo retenido se seca a 103- 105°C hasta peso constante. El incremento de peso del filtro representa el total de los sólidos suspendidos.

Si el material suspendido taponaa el filtro y prolonga la filtración, la diferencia entre los sólidos totales y los sólidos disueltos totales puede dar un cálculo aproximado de los sólidos totales suspendidos.

Este método es aplicable a agua Cruda, superficiales, y salinas, aguas residuales domésticas e industriales, en un intervalo de trabajo de 10 a 1000 mg/L.

3.4.1.1 Descripción del Ensayo

Pre-tratamiento de las muestras

Homogenización de la muestra

- Para muestras que no cuenten con bastante carga de sólidos totales en suspensión, utilizar muestra directa para el análisis solo homogenizándolo completamente utilizando agitador magnético, agitando vigorosamente por 30 s como tiempo mínimo.
- Y para las muestras con carga de sólidos totales en suspensión elevados, llevar aproximadamente 500 ml de muestra a la mezcladora durante 30 segundos o más tiempo si la muestra lo requiere para una total homogenización, luego trasvasar a un vaso de precipitados y agitar con ayuda de un agitador magnético para toma de muestra y no decante.

3.4.1.2 Procedimiento del Método de Sólidos Totales Suspendidos

Se sigue el siguiente procedimiento tomando en cuenta las interferencias que el método implica

1. Preparación del filtro de fibra de vidrio, insertar el filtro circular dentro el crisol Gooch de filtrado, con el lado rugoso hacia arriba.



2. Aplicar al vacío y lavar el filtro con tres porciones sucesivas de 10 ml de agua destilada y continuar la succión hasta remover todas las trazas de agua destilada.
3. Llevar el crisol GOOCH ya preparado con el filtro de fibra de vidrio a la Estufa de Secado durante 1 hora, hasta estabilizar la temperatura recomendada que es temperatura de (103 a 105) °C.
4. Sacar el crisol Gooch de la estufa de secado y llevar al desecador por un tiempo de por lo menos 1/2 hora.
5. Sacar del desecador y realizar el pesado inicial del crisol GOOCH sin muestra.

6. Llevar el crisol Gooch al equipo de filtrado para el inicio de la succión de la muestra.



7. Según la carga de *sólidos totales suspendidos* utilizar la pipeta volumétrica de 10, 25 y 50 ml de volumen respectivamente para el análisis de la muestra.
8. Tomar una alícuota de 10, 25 ó 50 ml de muestra según punto (3.4.1.1 homogenización de la muestra) y realizar el filtrado al vacío, el análisis debe realizarse por duplicado.
9. Verificar que el filtrado sea completo.
10. Para muestras con elevado contenido de sólidos disueltos, enjuagar muy bien el filtro para asegurar la remoción del material disuelto.
11. Llevar a la estufa de secado el crisol Gooch con la muestra, a una temperatura de (103 a 105) °C, secar por 2 horas inicialmente hasta encontrar un peso constante.
12. Concluido la etapa de secado llevar al desecador un tiempo de 1 hora para realizar la última pesada.



13. Realizar los cálculos.

3.4.1.3 Interferencias¹⁵

- Elimínense de la muestra las partículas gruesas flotantes o los aglomerados sumergidos de materiales no homogéneos, si se decide que su inclusión no es deseable en un resultado final.
- Puesto que un residuo excesivo sobre el filtro puede formar una costra hidrófila, límitese el tamaño de la muestra para que proporcione un residuo no mayor de 200 mg. Para las muestras ricas en sólidos disueltos, lávese meticulosamente el filtro para asegurar la eliminación del material disuelto.
- Los tiempos de filtración prolongados, consecuencia de la obturación del filtro, pueden originar resultados altos debido a una cantidad excesiva de sólidos capturados en el filtro obturado.

3.4.1.4 Precauciones Generales

Toma y Preservación de muestras

Se debe tomar las muestras hasta llenado total del frasco (volumen de muestra 1 litro).

Usar recipientes de plástico o Vidrio Refractario.

Refrigerar la muestra a 4°C hasta el momento del análisis para minimizar la descomposición microbológica de los sólidos.

¹⁵ Métodos Normalizados para Análisis de Aguas Potables y Residuales APHA-AWWA-WPCF Edición 22 año 2012

Analizar las muestras en un periodo de 8 horas de toma de muestra (conservada 4–10°C). Si se va a almacenar preferiblemente no por más de 24 horas.



3.4.1.5 Preparación de las muestras

Manipuleo de muestras: Para el transporte de las muestras, se conservarán a temperatura de (4 a 10) °C en envases herméticamente cerrados.



Fig.16 Refrigeración de la muestra en el muestreo

Verificación: Determinar si la muestra cumple con lo mencionado 3.4.1.4

- Verificar la correcta identificación de la muestra.
- Verificar si existe un volumen adecuado para el ensayo solicitado.
- Comprobar las condiciones adecuadas de transporte y conservación de la muestra.
- Lavarse las manos, posteriormente usar guantes de látex para la manipulación de las muestras.
- Colocar la muestra listo para procesarlo sobre el mesón de preparación de muestras y atemperarla a temperatura ambiente.

3.5 Equipos y material

El laboratorio debe contar con todos los equipos para el desarrollo del método, estos deben estar en buen funcionamiento y verificar que cumplan con las especificaciones que se requieren para el método de ensayo.

Para el caso, el Laboratorio Central de EPSAS, cuenta con todos los equipos y especificaciones requeridas, los que se utilizaron durante el transcurso de la validación del método de ensayo, en cada una de las etapas y se detalla en los cuadros siguientes:

Cuadro N° 5 Especificaciones Requeridas para el método de Ensayo

Equipo	Resolución Requerida Equipo Horno de Secado	Rango de trabajo para el método	Resolución Equipo	Rango de trabajo del Equipo Horno de Secado	Observaciones
Horno de secado	≤ 1	(103-105)°C	1	0°C a 220°C	Cumple
Balanza Analítica	≤ 0.0001	-	0.0001	-	Cumple

Fuente: Elaboración propia según requerimiento

Como se observa en el cuadro N°5, la especificación para el método, se debe tener un control en la temperatura de secado y pesaje, por lo que se requiere que los equipos cubran los requerimientos, es así que el equipo de horno de secado y Balanza analítica del laboratorio, cumplen con las especificaciones requeridas por el método para poder ser usados en la validación.



Fig.18 Dsecador



Fig.17 Estufa de Secado



Fig.19 Frízer para refrigeración de muestras



Fig.20 Balanza Analítica

Cuadro N° 6 Equipos utilizados para validación del método de ensayo

Código	Equipo
LAB-FQ-E-020	Balanza Analítica SARTORIUS
LAB-FQ-E-043	Balanza Analítica SARTORIUS
LAB-AR-E-020	Estufa de Secado MEMMERT
LAB-FQ-E-080	Estufa de Secado MEMMERT
LAB-AR-E-012	Bomba de vacío
LAB-FQ-E-081	Bomba de vacío
LAB-FQ-E-013	Agitador Magnético
LAB-AR-E-013	Agitador Magnético
LAB-AR-E-040	Desecador

Fuente: Elaboración propia según requerimiento

Cuadro N°7 Especificaciones Requeridas para Materiales

Código	Especificación	Observaciones
AR-PV-004 (Pipeta de un solo trazo)	Pipeta volumétrica clase A, 10 ml (Clase AS Marca Germany).	Cumple
AR-PV-006 (Pipeta de un solo trazo)	Pipeta volumétrica clase A, 25 ml (Clase AS Marca Germany).	Cumple
AR-MV-006	Matraz volumétrico clase A, 1000 ml	Cumple
Crisoles GOOCH	Crisoles GOOCH de diámetro inferior 25mm	Cumple
Propipeta / bulbo de seguridad	Rellena pipetas	Cumple
Vasos de precipitados de 500 ml	Vaso precipitado de 500 ml	Cumple
Vidrio de reloj	Vidrio reloj tamaño grande	Cumple
Espátula	Espátula inoxidable	Cumple
Embudos de vidrio	Embudos de vidrio	Cumple
Pizeta de polietileno	Pizeta de polietileno de 1000 ml	Cumple

Fuente: Elaboración propia según requerimiento

Las especificaciones para los materiales a utilizar, pipetas y matraz volumétrico deben ser de clase A porque el error es menor; y el papel filtro es de fibra de vidrio con un poro muy fino para la retención de sólidos, es así que podemos mostrar en el cuadro N°7 que se cumple con todo lo mencionado para la ejecución del método de ensayo descrito en el punto 3.4.1.

3.6 Trazabilidad

Todo equipo y material que se va a usar para medición esta calibrado, calificado y verificado y de acuerdo a un calendario para la ejecución.

Cuadro N°8 Equipos utilizados para la realización de la validación del método de ensayo

Código	Equipo	Ubicación	Trazabilidad
LAB-FQ-E-020	Balanza Analítica SARTORIUS	Área Fisicoquímica	Calibrado por MÉTRICA con certificado de calibración B-0101-14
LAB-FQ-E-043	Balanza Analítica SARTORIUS	Área Fisicoquímica	Calibrado por MÉTRICA con certificado de calibración B-0102-14.
LAB-AR-E-020	Estufa de Secado MEMMERT	Área de Agua Residual	Calibrado por Instituto Boliviano de Metrología con certificado CC-LT-919-2014
LAB-FQ-E-080	Estufa de Secado MEMMERT	Área Fisicoquímica	Verificado por el Área.

Fuente: Elaboración propia según requerimiento

Cuadro N°9 Material volumétrico

Código	Material	Trazabilidad
AR-PV-004	Pipeta volumétrica clase A, 10 ml (Clase AS Marca Germany).	Calibrado por Instituto Boliviano de Metrología con Certificado de calibración CC-LV-607-2014.
AR-PV-006	Pipeta volumétrica clase A, 25 ml (Clase AS Marca Germany).	Calibrado por Instituto Boliviano de Metrología con Certificado de

		calibración CC-LV-605-2014
AR-MV-006	Matraz volumétrico clase A, 1000 ml	Calibrado por Instituto Boliviano de Metrología con certificado CC-LV-600-2014

Fuente: Elaboración propia según requerimiento

Los equipos y material volumétrico que se llevó a calibrar y se realizó su verificación están dentro de los errores permisibles, asegurando la trazabilidad del método de ensayo se Sólidos Totales Suspendidos.

3.7 Obtención de las muestras para Validación del método de ensayo

Para la obtención de muestras y planteamiento en el plan de validación, en los diferentes niveles denominados N1 (nivel 1), N2 (nivel 2), N3 (nivel 3), N4 (nivel 4), N5 (nivel 5), y N6 (nivel 6) por las diferentes concentraciones que se explicará más adelante en el punto 4.1, para definir las concentraciones en los diferentes niveles que se requiere para alcanzar todo el rango de trabajo, primeramente se muestreó en las diferentes fuentes y posibles concentraciones de sólidos totales suspendidos y se realizó su respectivo análisis de ensayo, así poder definir los diferentes niveles de concentraciones y realizar un plan de validación coherente.

Por lo tanto, las muestras de agua natural se obtuvo¹⁶ del canal de ingreso al floculador (Planta Pampahasi), y canal de ingreso 17000 Choqueyapu (Planta Achachicala) y descarga Efluente de la Planta de Tratamiento de agua residual Puchucollo, también se trabajó con material de referencia secundario preparado a partir de Kaolín. Y así se pudo abarcar todo el rango de trabajo.

Para la toma de muestra se siguió la siguiente sistemática:

N°	Actividad	Responsable	Descripción
1	Frascos para Muestreo	Supervisores y/o Químicos analistas	Prepara los frascos de plástico de polietileno con una capacidad de 2 Litros y/o de 1 litro.

¹⁶ Según Procedimiento interno LAB ISO PRO 12.31

N°	Actividad	Responsable	Descripción
2	Previsiones de seguridad en el muestreo	Responsable de muestreo	<p>Aspectos importantes a tomar en cuenta antes de realizar el muestreo:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Utilice guantes para la toma de muestra. 2. Utilice ropa adecuada para las condiciones en el área de muestreo. 3. Homogenizar la muestra que se va a tomar, para tener una muestra representativa en todo momento. 4. Medir los parámetros de campo, lavar con abundante agua destilada los electrodos que se usaron por cuidado de contaminación y deterioro de equipos de medición en campo. Los equipos deben estar calibrados y ajustados antes de hacer las mediciones. 5. Registrar los datos obtenidos.
3	Codificación del frasco de Muestreo	Responsable de muestreo	Codifica el frasco de muestreo (pone la hora de muestreo, fecha y el punto de la toma).
4	Toma de Muestra	Responsable de muestreo	Enjuaga el frasco 2(dos) a 3(tres) veces con la misma muestra, y procede a la extracción, llenando el frasco hasta rebalse y tapar el frasco con cuidado sin aire.
5	Registrar datos	Responsable de muestreo y/o responsable de cadena de custodia.	Registrar en las planillas de muestreo la fecha, hora y otros datos que puedan influir en las determinaciones analíticas.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL, CÁLCULOS Y RESULTADOS

4.1 Preparación de las muestras

Las muestras analizadas son: matriz de agua residual y agua cruda que son muestras naturales, también se ha realizado preparación de Material de Referencia de Sólidos Totales Suspendedos a partir de Kaolín. Que se detalla en el siguiente cuadro:

NIVEL	Concentración de Sólidos Totales Suspendedos	Punto de Muestreo	Matriz
1	10 mg/l	Material de referencia Kaolin	Material de referencia
2	26 mg/l	Canal de ingreso a floculador Planta Pampahasi	Muestra natural - Agua Cruda
3	94 mg/l	Efluente Serie III, PTAR Puchucollo	Muestra natural - Agua Residual
4	164 mg/l	Canal de Ingreso 17000 Rio Choqueyapu	Muestra natural - Agua Cruda -
5	500 mg/l	Material de referencia Kaolin	Material de referencia
6	1000 mg/l	Material de referencia Kaolin	Material de referencia

4.2 Diseño Experimental del Intervalo de trabajo

Se cuenta con material de referencia y muestras para el análisis del método de ensayo. Para determinar el intervalo lineal del método se trabajó de la siguiente manera:

- Se trabajó con seis niveles de concentraciones dentro del intervalo de trabajo que se desarrolló en el punto 4.1
- Se realizó al menos 12 mediciones en cada nivel de concentración, es decir 6 mediciones por duplicado.

Para la toma de datos de *Sólidos Totales Suspendedos* (mg/l STS) se obtuvo los siguientes datos que se muestra en la siguiente tabla:

Cuadro N°10 Datos obtenidos en los Ensayos de Validación

Unidades	mg/L				VR= Valor Real							
N°	Nivel 1		Nivel 2		Nivel 3		Nivel 4		Nivel 5		Nivel 6	
	VR=	10	VR=	26,0	VR=	94	VR=	164	VR=	500	VR=	1000
	1	2	3	4	5	6						
1	12	12	32	40	96	96	160	160	496	500	992	996
2	12	8	32	32	92	84	168	172	512	512	1000	1008
3	8	12	20	20	96	92	164	160	512	508	1000	996
4	16	12	24	24	96	92	168	176	480	476	988	996
5	12	8	20	24	76	88	164	160	516	512	996	1004
6	12	12	20	28	100	96	164	168	472	480	996	992
7			28	24								
8			20	24								
9			28	36								
10			36	36								

Como se observa en el cuadro N°10 los valores obtenidos en validación, en cada nivel se realizó el ensayo para determinación de sólidos totales suspendidos con varias repeticiones en las distintas muestras (puntos de muestreo) que se señala en el punto 4.1, para obtener los datos de ensayo que nos permitieron hacer la evaluación de repetibilidad, precisión intermedia, exactitud, sesgo y así estimar la incertidumbre.

En el cuadro se muestra los distintos niveles de concentración con los valores reales y los resultados obtenidos en el laboratorio central de EPSAS, en todo el rango de trabajo escogido, que posteriormente se evaluó cada resultado obtenido como se describe en el punto 9.1 y los resultados se muestra a continuación.

EVALUACIÓN DE RESULTADOS POR NIVELES

						Glab 95%	1,887						
						Glab 99%	2,806						
N°	Nivel 1		\bar{y}_{ij}	s_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs						
	VR= 10												
	1												
1	12	12	12,00	0,00	0,00	0,408	CORRECTO	\bar{y}_j	11,33		mg/L		
2	12	8	10,00	2,83	8,00	0,816	CORRECTO	s_j	1,63				
3	8	12	10,00	2,83	8,00	0,816	CORRECTO	C cochran	0,250			Eval cochran	
4	16	12	14,00	2,83	8,00	1,633	CORRECTO	C lab	0,781			CORRECTO	
5	12	8	10,00	2,83	8,00	0,816	CORRECTO						
6	12	12	12,00	0,00	0,00	0,408	CORRECTO						
7													
8													
9													
10													
						Glab 95%	2,290						
						Glab 99%	2,806						
N°	Nivel 2		\bar{y}_{ij}	s_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs						
	VR= 26												
	2												
1	32	40	36,00	5,66	32,00	1,424	CORRECTO	\bar{y}_j	27,40		mg/L		
2	32	32	32,00	0,00	0,00	0,762	CORRECTO	s_j	6,04				
3	20	20	20,00	0,00	0,00	1,225	CORRECTO	C cochran	0,267			Eval cochran	
4	24	24	24,00	0,00	0,00	0,563	CORRECTO	C lab	0,602			CORRECTO	
5	20	24	22,00	2,83	8,00	0,894	CORRECTO						
6	20	28	24,00	5,66	32,00	0,563	CORRECTO						
7	28	24	26,00	2,83	8,00	0,232	CORRECTO						
8	20	24	22,00	2,83	8,00	0,894	CORRECTO						
9	28	36	32,00	5,66	32,00	0,762	CORRECTO						
10	36	36	36,00	0,00	0,00	1,424	CORRECTO						
						Glab 95%	1,887						
						Glab 99%	1,973						
N°	Nivel 3		\bar{y}_{ij}	s_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs						
	VR= 94												
	3												
1	96	96	96,00	0,00	0,00	0,674	CORRECTO	\bar{y}_j	92,00		mg/L		
2	92	84	88,00	5,66	32,00	0,674	CORRECTO	s_j	5,93				
3	96	92	94,00	2,83	8,00	0,337	CORRECTO	C cochran	0,562			Eval cochran	
4	96	92	94,00	2,83	8,00	0,337	CORRECTO	C lab	0,779			CORRECTO	
5	76	88	82,00	8,49	72,00	1,685	CORRECTO						
6	100	96	98,00	2,83	8,00	1,011	CORRECTO						
7													
8													
9													
10													

EVALUACIÓN DE RESULTADOS POR NIVELES

							Glab 95%	1,887		
							Glab 99%	1,973		
N°	Nivel 4		\bar{y}_{ij}	s_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs			
	VR= 164									
	4									
1	160	160	160,00	0,00	0,00	1,101	CORRECTO	\bar{y}_j	165,33 mg/L	
2	168	172	170,00	2,83	8,00	0,963	CORRECTO	s_j	4,84	
3	164	160	162,00	2,83	8,00	0,688	CORRECTO	C cochran	0,50	Eval cochran
4	168	176	172,00	5,66	32,00	1,376	CORRECTO	C tab	0,779	CORRECTO
5	164	160	162,00	2,83	8,00	0,688	CORRECTO			
6	164	168	166,00	2,83	8,00	0,138	CORRECTO			
7										
8										
9										
10										

							Glab 95%	1,887		
							Glab 99%	1,973		
N°	Nivel 5		\bar{y}_{ij}	s_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs			
	VR= 500									
	5									
1	496	500	498,00	2,83	8,00	0,000	CORRECTO	\bar{y}_j	498,00 mg/L	
2	512	512	512,00	0,00	0,00	0,814	CORRECTO	s_j	17,20	
3	512	508	510,00	2,83	8,00	0,697	CORRECTO	C cochran	0,50	Eval cochran
4	480	476	478,00	2,83	8,00	1,162	CORRECTO	C tab	0,779	CORRECTO
5	516	512	514,00	2,83	8,00	0,930	CORRECTO			
6	472	480	476,00	5,66	32,00	1,279	CORRECTO			
7										
8										
9										
10										

							Glab 95%	1,887		
							Glab 99%	1,973		
N°	Nivel 6		\bar{y}_{ij}	s_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs			
	VR= 1000									
	6									
1	992	996	994,00	2,83	8,00	0,664	CORRECTO	\bar{y}_j	997,00 mg/L	
2	1000	1008	1004,00	5,66	32,00	1,550	CORRECTO	s_j	4,52	
3	1000	996	998,00	2,83	8,00	0,221	CORRECTO	C cochran	0,27	Eval cochran
4	988	996	992,00	5,66	32,00	1,107	CORRECTO	C tab	0,779	CORRECTO
5	996	1004	1000,00	5,66	32,00	0,664	CORRECTO			
6	996	992	994,00	2,83	8,00	0,664	CORRECTO			
7										
8										
9										
10										

4.3 Linealidad:

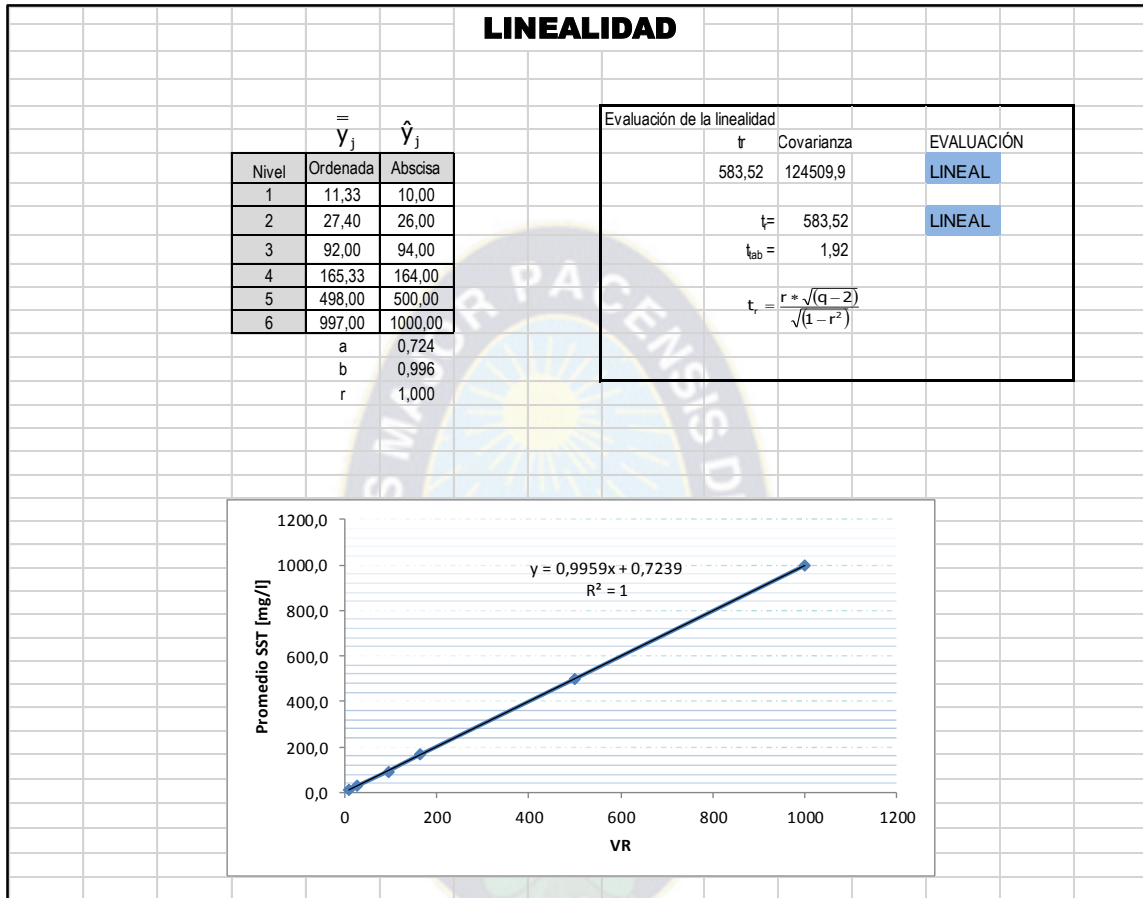
Para esta evaluación se realizó los ensayos con Material Referencia, muestra de agua natural: agua cruda y agua residual como se indicó en el punto 2.1, utilizando 6 niveles de concentraciones y se muestra en el siguiente cuadro

Cuadro N°11 Distintos Niveles y su concentración

Nivel	Sólidos Totales Suspendidos (mg/l)
1	10
2	26
3	94
4	164
5	500
6	1000

- ✓ Los ensayos se realizaron por duplicado, utilizando los equipos y materiales en el mismo laboratorio para la realizar los ensayos de determinación de Sólidos Totales Suspendidos.
- ✓ Una vez que se obtuvo los datos experimentales y evaluados se debe realizar una correlación lineal entre el valor medido con los valores de referencia como se desarrolló en el punto 2.9.1.1 y comprobar la linealidad como se muestra en el punto 2.9.1.2, los cálculos y resultados se muestran a continuación.

EVALUACIÓN DE LA LINEALIDAD DEL MÉTODO



Con la evaluación de linealidad del método realizada se puede afirmar que el método de sólidos totales suspendidos es lineal en todo el rango de trabajo experimental escogido.

4.4 Límite de Detección y de Cuantificación

Con los datos del Intervalo Lineal se calculó estos límites de detección y cuantificación, con las ecuaciones que se describió en el punto 2.9.2 para su cálculo, los resultados se muestran a continuación:

LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN			
Mediante la recta:	S x/y	1,478	$LD = 0.7239 + 3 * 1.47822 = 5 \text{ mg/l STS}$
	LD	5 mg/L	
	LC	16 mg/L	$LC = 0.7239 + 10 * 1.47822 = 16 \text{ mg/l STS}$
El método para la determinación de STS en agua Cruda y Agua Residual es aplicable de acuerdo al siguiente Rango de Trabajo:			
	Limite inferior	Limite superior	Unidades
	16	1000	mg/L

4.5 Precisión del método

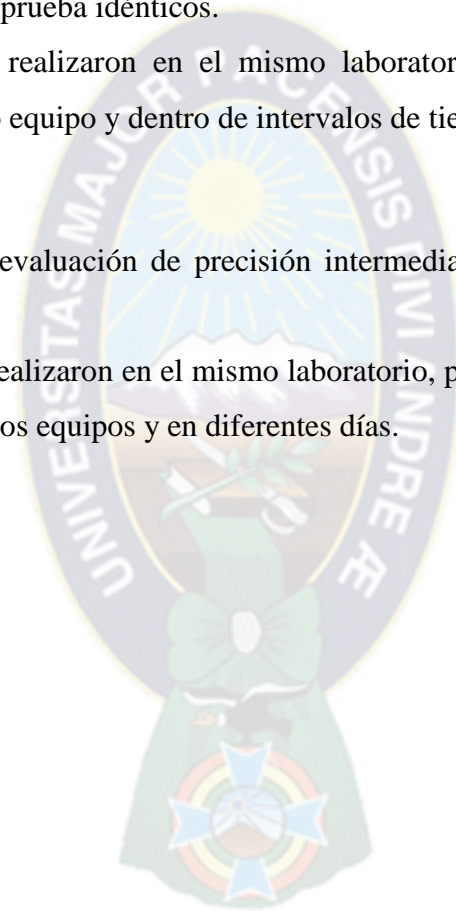
Para la evaluación de precisión del método se determinó la repetibilidad y precisión intermedia. Para la evaluación se siguió los pasos que se describió en el punto 2.9.3.

Repetibilidad:

- ✓ Para realizar la evaluación de repetibilidad se realizó los ensayos por duplicado, sobre objetos de prueba idénticos.
- ✓ Los ensayos se realizaron en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempo cortos.

Precisión Intermedia:

- ✓ Para realizar la evaluación de precisión intermedia, se realizó los ensayos por duplicado
- ✓ Los ensayos se realizaron en el mismo laboratorio, pero con distintos operadores, usando los mismos equipos y en diferentes días.



EVALUACIÓN DE PRECISIÓN DEL MÉTODO POR NIVELES

EVALUACIÓN DE REPETIBILIDAD										
Unidades mg/L										
Ensayista	Nivel 1		Nivel 2		Nivel 6					
	1	2	1	2	1	2	1	2	3	4
Mariela Vargas	12	12	32	40	992	996				
	12	8	32	32	1000	1008				
	8	12	20	20	1000	996				
	12	12	24	24	996	996				
			20	24						
							Clab 95%	1,481		
							Clab 99%	1,496		
Nº	Nivel 1		\bar{y}_{ij}	s_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs	$(n_{ij}-1)S_{ij}^2$	$(n_{ij}-1)$	
1	12	12	12,00	0,00	0,00	0,866	CORRECTO	0,000	1	\bar{y}_j 11,00 mg/L
2	12	8	10,00	2,83	8,00	0,866	CORRECTO	8,000	1	s_j 1,15
3	8	12	10,00	2,83	8,00	0,866	CORRECTO	8,000	1	C cochran 0,50 Eval cochran
4	12	12	12,00	0,00	0,00	0,866	CORRECTO	0,000	1	C lab 0,905 CORRECTO
5										
6										
$S_{ij}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1) s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1)} = 4,000$										
$S_{rj} = 2,00$										
							Clab 95%	1,715		
							Clab 99%	1,764		
Nº	Nivel 2		\bar{y}_{ij}	s_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs	$(n_{ij}-1)S_{ij}^2$	$(n_{ij}-1)$	
1	32	40	36,0	5,7	32,0	1,339	CORRECTO	32,0	1	\bar{y}_j 26,80 mg/L
2	32	32	32,0	0,0	0,0	0,757	CORRECTO	0,0	1	s_j 6,87
3	20	20	20,0	0,0	0,0	0,990	CORRECTO	0,0	1	
4	24	24	24,0	0,0	0,0	0,408	CORRECTO	0,0	1	
5	20	24	22,0	2,8	8,0	0,699	CORRECTO	8,0	1	C cochran 0,80 Eval cochran
6										C lab 0,840 CORRECTO
$S_{ij}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1) s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1)} = 8,000$										
$S_{rj} = 2,83$										
							Clab 95%	1,481		
							Clab 99%	1,496		
Nº	Nivel 6		\bar{y}_{ij}	s_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs	$(n_{ij}-1)S_{ij}^2$	$(n_{ij}-1)$	
1	992	996	994,0	2,8	8,0	0,926	CORRECTO	8,000	1	\bar{y}_j 998,00 mg/L
2	1000	1008	1004,0	5,7	32,0	1,389	CORRECTO	32,000	1	s_j 4,32
3	1000	996	998,0	2,8	8,0	0,000	CORRECTO	8,000	1	C cochran 0,67 Eval cochran
4	996	996	996,0	0,0	0,0	0,463	CORRECTO	0,000	1	C lab 0,905 CORRECTO
5										
6										
$S_{ij}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1) s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1)} = 12,000$										
$S_{rj} = 3,46$										

EVALUACIÓN DE PRECISIÓN DEL MÉTODO POR NIVELES

REPRODUCIBILIDAD INTERNA O PRECISIÓN INTERMEDIA												
		Unidades mg/L										
Ensayista	Nivel 1		Nivel 2		Nivel 3		Nivel 4		Nivel 5		Nivel 6	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	12	12	32	40	96	96	160	160	496	500	992	996
2	12	8	32	32	92	84	168	172	512	512	1000	1008
3	8	12	20	20	96	92	164	160	512	508	1000	996
4	16	12	24	24	96	92	168	176	480	476	988	996
5	12	8	20	24	76	88	164	160	516	512	996	1004
6	12	12	20	28	100	96	164	168	472	480	996	992
7			28	24								
8			20	24								
9			28	36								
10			36	36								
					120.000		Glab 95% Glab 99%		1,887 1,973			
Nº	Nivel 1		\bar{y}_{ij}	s_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs	$(n_i - 1)S_{ij}^2$	$(n_i - 1)$	\bar{y}_j	S_j	mg/L
1	12	12	12,00	0,00	0,00	0,408	CORRECTO	0,000	1	11,33	1,63	
2	12	8	10,00	2,83	8,00	0,816	CORRECTO	8,000	1	C Cochran	0,250	Eval Cochran
3	8	12	10,00	2,83	8,00	0,816	CORRECTO	8,000	1	C tab	0,779	CORRECTO
4	16	12	14,00	2,83	8,00	1,633	CORRECTO	8,000	1			
5	12	8	10,00	2,83	8,00	0,816	CORRECTO	8,000	1			
6	12	12	12,00	0,00	0,00	0,408	CORRECTO	0,000	1			
7												
8												
9												
10												
					120.0000		Glab 95% Glab 99%		2,290 2,482			
Ensayista	Nivel 2		\bar{y}_{ij}	s_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs	$(n_i - 1)S_{ij}^2$	$(n_i - 1)$	\bar{y}_j	S_j	mg/L
1	32	40	36,00	5,66	32,00	1,424	CORRECTO	32,000	1	27,40	6,04	
2	32	32	32,00	0,00	0,00	0,762	CORRECTO	0,000	1	C Cochran	0,267	Eval Cochran
3	20	20	20,00	0,00	0,00	1,225	CORRECTO	0,000	1	C tab	0,600	CORRECTO
4	24	24	24,00	0,00	0,00	0,563	CORRECTO	0,000	1			
5	20	24	22,00	2,83	8,00	0,894	CORRECTO	8,000	1			
6	20	28	24,00	5,66	32,00	0,563	CORRECTO	32,000	1			
7	28	24	26,00	2,83	8,00	0,232	CORRECTO	8,000	1			
8	20	24	22,00	2,83	8,00	0,894	CORRECTO	8,000	1			
9	28	36	32,00	5,66	32,00	0,762	CORRECTO	32,000	1			
10	36	36	36,00	0,00	0,00	1,424	CORRECTO	0,000	1			
					128.0000		Glab 95% Glab 99%		1,887 1,973			
Ensayista	Nivel 3		\bar{y}_{ij}	s_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs	$(n_i - 1)S_{ij}^2$	$(n_i - 1)$	\bar{y}_j	S_j	mg/L
1	96	96	96,00	0,00	0,00	0,674	CORRECTO	0,000	1	92,00	5,93	
2	92	84	88,00	5,66	32,00	0,674	CORRECTO	32,000	1	C Cochran	0,562	Eval Cochran
3	96	92	94,00	2,83	8,00	0,337	CORRECTO	8,000	1	C tab	0,779	CORRECTO
4	96	92	94,00	2,83	8,00	0,337	CORRECTO	8,000	1			
5	76	88	82,00	8,49	72,00	1,685	CORRECTO	72,000	1			
6	100	96	98,00	2,83	8,00	1,011	CORRECTO	8,000	1			
7												
8												
9												
10												
					128.0000		Glab 95% Glab 99%		1,887 1,973			
					120.0000		Glab 95% Glab 99%		1,887 1,973			
					128.0000		Glab 95% Glab 99%		1,887 1,973			

$$S_{w_j}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) S_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} = 5,33$$

Swj = 2,31

$$S_{w_j}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) S_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} = 12,00$$

Swj = 3,46

$$S_{w_j}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) S_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} = 21,33$$

Swj = 4,62

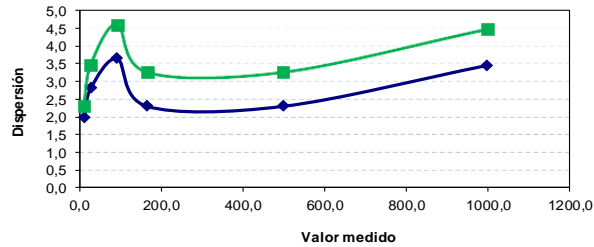
EVALUACIÓN DE PRECISIÓN DEL MÉTODO POR NIVELES

						Gleb 95% 1,887				
						Gleb 99% 1,973				
Ensayista	Nivel 4		\bar{y}_{ij}	S_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs	$(n_i - 1)S_i^2$	$(n_i - 1)$	
	4									
1	160	160	160,00	0,00	0,00	1,101	CORRECTO	0,000	1	
2	168	172	170,00	2,83	8,00	0,963	CORRECTO	8,000	1	
3	164	160	162,00	2,83	8,00	0,688	CORRECTO	8,000	1	
4	168	176	172,00	5,66	32,00	1,376	CORRECTO	32,000	1	
5	164	160	162,00	2,83	8,00	0,688	CORRECTO	8,000	1	
6	164	168	166,00	2,83	8,00	0,138	CORRECTO	8,000	1	
7										
8										
9										
10										
		\bar{y}_j	165,33	mg/L						
		S_j	4,84							
		C cochrán	0,500	Eval cochrán						
		C tab	0,779	CORRECTO						
		$S_{w_j}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)S_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)}$	10,667							
		Swj =	3,27							
						Gleb 95% 1,887				
						Gleb 99% 1,973				
Ensayista	Nivel 5		\bar{y}_{ij}	S_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs	$(n_i - 1)S_i^2$	$(n_i - 1)$	
	5									
1	496	500	498,00	2,83	8,00	0,000	CORRECTO	8,000	1	
2	512	512	512,00	0,00	0,00	0,814	CORRECTO	0,000	1	
3	512	508	510,00	2,83	8,00	0,697	CORRECTO	8,000	1	
4	480	476	478,00	2,83	8,00	1,162	CORRECTO	8,000	1	
5	516	512	514,00	2,83	8,00	0,930	CORRECTO	8,000	1	
6	472	480	476,00	5,66	32,00	1,279	CORRECTO	32,000	1	
7										
8										
9										
10										
		\bar{y}_j	498,00	mg/L						
		S_j	17,20							
		C cochrán	0,500	Eval cochrán						
		C tab	0,779	CORRECTO						
		$S_{w_j}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)S_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)}$	10,667							
		Swj =	3,27							
						Gleb 95% 1,887				
						Gleb 99% 1,973				
Ensayista	Nivel 6		\bar{y}_{ij}	S_{ij}	S_{ij}^2	G grubbs	EVAL Grubbs	$(n_i - 1)S_i^2$	$(n_i - 1)$	
	6									
1	992	996	994,00	2,83	8,00	0,664	CORRECTO	8,000	1	
2	1000	1008	1004,00	5,66	32,00	1,550	CORRECTO	32,000	1	
3	1000	996	998,00	2,83	8,00	0,221	CORRECTO	8,000	1	
4	988	996	992,00	5,66	32,00	1,107	CORRECTO	32,000	1	
5	996	1004	1000	5,656854	32,00	0,664	CORRECTO	32,000	1	
6	996	992	994	2,828427	8,00	0,664	CORRECTO	8,000	1	
7										
8										
9										
10										
		\bar{y}_j	997,00	mg/L						
		S_j	4,52							
		C cochrán	0,267	Eval cochrán						
		C tab	0,779	CORRECTO						
		$S_{w_j}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)S_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)}$	20,00							
		Swj =	4,47							

La determinación de la repetibilidad y precisión intermedio del método de ensayo de Sólidos Totales Suspendedos se resume en la siguiente tabla

\bar{y}_j mg/L	S_j mg/L	S_w mg/L
11,33	2,000	2,31
27,40	2,828	3,46
92,00	3,650	4,62
165,33	2,310	3,27
498,00	2,310	3,27
997,00	3,464	4,47

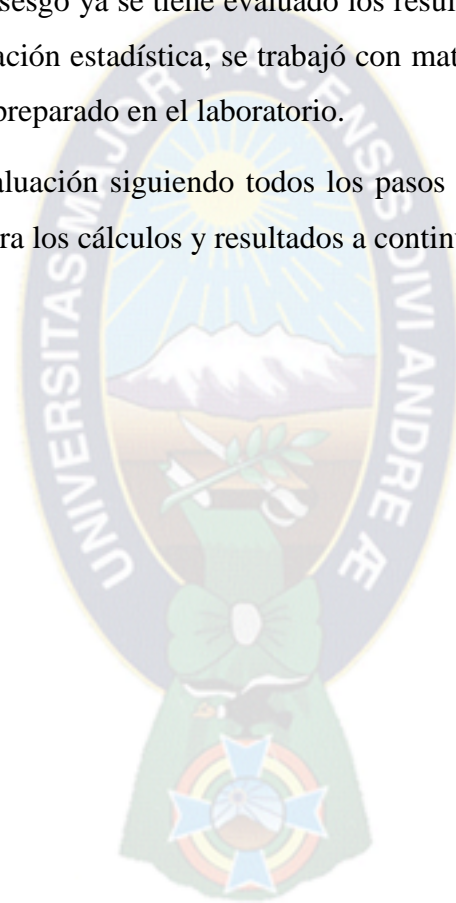
Precisión



4.6 Exactitud del método

La exactitud se puede medir a partir de dos componentes: precisión (repetibilidad S_r , precisión Intermedia S_w) y Sesgo.

- ✓ Se realizó el análisis de exactitud a partir de los datos obtenidos en todo el rango lineal, en los seis niveles como se mencionó en el punto 4.1.
- ✓ Para cálculo del sesgo ya se tiene evaluado los resultados que deben pertenecer a una misma población estadística, se trabajó con material de referencia Kaolín de valor conocido, preparado en el laboratorio.
- ✓ Se realizó la evaluación siguiendo todos los pasos que se describió en el punto 2.9.4. y se muestra los cálculos y resultados a continuación.



EVALUACIÓN DE EXACTITUD DEL MÉTODO POR NIVELES

EXACTITUD												
Unidades		mg/L										
N°	Nivel 1		Nivel 2		Nivel 3		Nivel 4		Nivel 5		Nivel 6	
	VR=	10	VR=	26	VR=	94	VR=	164	VR=	500	VR=	1000
	1	2	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
1	12	12	32	40	96	96	160	160	496	500	992	996
2	12	8	32	32	92	84	168	172	512	512	1000	1008
3	8	12	20	20	96	92	164	160	512	508	1000	996
4	16	12	24	24	96	92	168	176	480	476	988	996
5	12	8	20	24	76	88	164	160	516	512	996	1004
6	12	12	20	28	100	96	164	168	472	480	996	992
7			28	24								
8			20	24								
9			28	36								
10			36	36								

N°	Nivel 1		\bar{y}_i	δ_{ij}^2
	VR=	10,0		
	1			
1	12,00	12,00	12,00	4,00
2	12,00	8,00	10,00	0,00
3	8,00	12,00	10,00	0,00
4	16,00	12,00	14,00	16,00
5	12,00	8,00	10,00	0,00
6	12,00	12,00	12,00	4,00
7	0,00	0,00		
8	0,00	0,00		
9	0,00	0,00		
10	0,00	0,00		

$\bar{y}_i = 11,33$ mg/L
 $S_j = 1,63$
 $\delta_j = \bar{y}_i - \hat{y}_j = 1,33$ mg/L → Sesgo
 $ECMR = \frac{\sqrt{\delta_j^2 + S_j^2}}{\hat{y}_j} * 100 = 21,08$ % → Error cuadrático medio Relativo
 $DESR_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \delta_{ij}^2}{p_j}}$ → Desviación del Sesgo

EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD	
$t_{exp} = \frac{ \delta_j * \sqrt{p_j}}{S_j}$	
$t_{exp} = 2,00$	EVAL
$t_{lab} = 2,02$	EXACTO
$DESR_s = 2,00$ mg/L	

N°	Nivel 2		\bar{y}_i	δ_{ij}^2
	VR=	26		
	2			
1	32,00	40,00	36,00	100,00
2	32,00	32,00	32,00	36,00
3	20,00	20,00	20,00	36,00
4	24,00	24,00	24,00	4,00
5	20,00	24,00	22,00	16,00
6	20,00	28,00	24,00	4,00
7	28	24	26	0,00
8	20	24	22	16,00
9	28	36	32	36,00
10	36	36	36	100,00

$\bar{y}_i = 27,40$ mg/L
 $S_j = 6,04$
 $\delta_j = \bar{y}_i - \hat{y}_j = 1,40$ mg/L → Sesgo
 $ECMR = \frac{\sqrt{\delta_j^2 + S_j^2}}{\hat{y}_j} * 100 = 23,85$ % → Error cuadrático medio Relativo
 $DESR_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \delta_{ij}^2}{p_j}}$ → Desviación del Sesgo

EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD	
$t_{exp} = \frac{ \delta_j * \sqrt{p_j}}{S_j}$	
$t_{exp} = 0,73$	EVAL
$t_{lab} = 1,83$	EXACTO
$DESR_s = 5,90$ mg/L	

N°	Nivel 3		\bar{y}_i	δ_{ij}^2
	VR=	94		
	3			
1	96,00	96,00	96,00	4,00
2	92,00	84,00	88,00	36,00
3	96,00	92,00	94,00	0,00
4	96,00	92,00	94,00	0,00
5	76,00	88,00	82,00	144,00
6	100,00	96,00	98,00	16,00
7				
8				
9				
10				

$\bar{y}_i = 92,00$ mg/L
 $S_j = 5,93$
 $\delta_j = \bar{y}_i - \hat{y}_j = 2,00$ mg/L → Sesgo
 $ECMR = \frac{\sqrt{\delta_j^2 + S_j^2}}{\hat{y}_j} * 100 = 6,66$ % → Error cuadrático medio Relativo
 $DESR_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \delta_{ij}^2}{p_j}}$ → Desviación del Sesgo

EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD	
$t_{exp} = \frac{ \delta_j * \sqrt{p_j}}{S_j}$	
$t_{exp} = 0,83$	EVAL
$t_{lab} = 2,02$	EXACTO
$DESR_s = 5,77$	

EVALUACIÓN DE EXACTITUD DEL MÉTODO POR NIVELES

Nº	Nivel 4		\bar{y}_{ij}	δ_{ij}^2	\bar{y}_j	Sj	mg/L	EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD
	VR= 164							
	4							
1	160	160	160,00	16,00	165,33	4,84	mg/L	$t_{exp} = \frac{ \delta_j * \sqrt{p_j}}{S_j}$ $t_{exp} = 0,67$ $t_{tab} = 2,02$ $DESR_d = 4,62$ <p style="text-align: center;">EVAL EXACTO</p>
2	168	172	170,00	36,00	$\delta_j = y_j - \hat{y}_j$	$\delta_j = 1,33$ mg/L → Sesgo	Error cuadrático medi	
3	164	160	162,00	4,00				
4	168	176	172,00	64,00	ECMR = $\frac{\sqrt{\delta_j^2 + S_j^2}}{\hat{y}_j} * 100$	ECMR = 3,06 % → Relativo	Desviación del Sesgo	
5	164	160	162,00	4,00				
6	164	168	166,00	4,00	DESR _s = $\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{p_j} \delta_{ij}^2}{p_j}}$	DESRS = 1,33 mg/L → Sesgo	DESRS = 3,06 % → Relativo	
7								
8								
9								
10								

Nº	Nivel 5		\bar{y}_{ij}	δ_{ij}^2	\bar{y}_j	Sj	mg/L	EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD
	VR= 500							
	5							
1	496,0	500,0	498,00	4,00	498,00	17,20	mg/L	$t_{exp} = \frac{ \delta_j * \sqrt{p_j}}{S_j}$ $t_{exp} = 0,28$ $t_{tab} = 2,02$ $DESR_d = 15,83$ <p style="text-align: center;">EVAL EXACTO</p>
2	512,0	512,0	512,00	144,00	$\delta_j = y_j - \hat{y}_j$	$\delta_j = 2,00$ mg/L → Sesgo	Error cuadrático medi	
3	512,0	508,0	510,00	100,00				
4	480,0	476,0	478,00	484,00	ECMR = $\frac{\sqrt{\delta_j^2 + S_j^2}}{\hat{y}_j} * 100$	ECMR = 3,46 % → Relativo	Desviación del Sesgo	
5	516,0	512,0	514,00	196,00				
6	472,0	480,0	476,00	576,00	DESR _s = $\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{p_j} \delta_{ij}^2}{p_j}}$	DESRS = 3,46 % → Relativo	DESRS = 3,46 % → Relativo	
7	0,0	0,0						
8	0,0	0,0						
9								
10								

Nº	Nivel 6		\bar{y}_{ij}	δ_{ij}^2	\bar{y}_j	Sj	mg/l	EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD
	VR= 1000							
	6							
1	992,0	996,0	994,00	244036,00	997,00	4,52	mg/l	$t_{exp} = \frac{ \delta_j * \sqrt{p_j}}{S_j}$ $t_{exp} = 1,63$ $t_{tab} = 2,02$ $DESR_d = 497,02$ <p style="text-align: center;">EVAL EXACTO</p>
2	1000,0	1008,0	1004,00	254016,00	$\delta_j = y_j - \hat{y}_j$	$\delta_j = 3,00$ mg/l → Sesgo	Error cuadrático medi	
3	1000,0	996,0	998,00	248004,00				
4	988,0	996,0	992,00	242064,00	ECMR = $\frac{\sqrt{\delta_j^2 + S_j^2}}{\hat{y}_j} * 100$	ECMR = 0,54 % → Relativo	Desviación del Sesgo	
5	996,0	1004,0	1000,00	250000,00				
6	996,0	992,0	994,00	244036,00	DESR _s = $\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{p_j} \delta_{ij}^2}{p_j}}$	DESRS = 0,54 % → Relativo	DESRS = 0,54 % → Relativo	
7								
8								
9								
10								

4.7 Incertidumbre del método

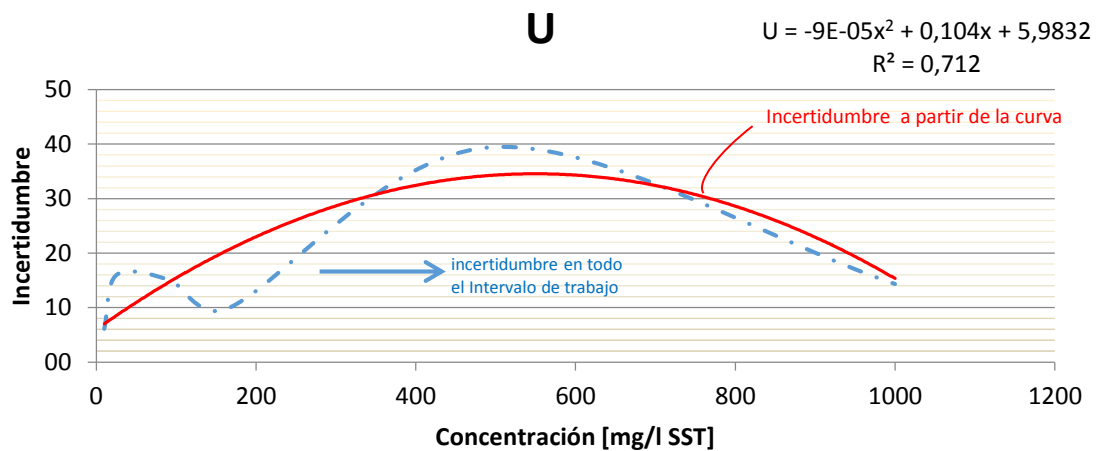
La estimación de la incertidumbre se calculó en base al componente sistemático y aleatorio, es decir la combinación de ambos componentes.

La sistemática para estimación de la incertidumbre se realizó siguiendo el procedimiento que se describe en el punto 2.9.5.1.

GRAFICA DE INCERTIDUMBRE				
	y^{\wedge}	% urel	uc	U
	10	30.6	3.1	6.1
	26	30.9	8.0	16.0
	94	8.0	7.5	15.0
	164	3.0	4.9	9.8
	500	3.9	19.7	39.5
	1000	0.7	7.2	14.3

CONC	incertidumbre a partir de la curva:	
188	U =	22

Gráfica N°2 MRS Vs U



Fuente: Elaboración Propia a partir de los datos de todo el Rango lineal

En la gráfica N°2 se puede observar, la línea punteada es la incertidumbre hallada en todo el intervalo que se trabajó, la línea rígida es la ecuación que más se ajusta, para poder hallar la incertidumbre a partir de la curva, así se obtuvo la ecuación que nos

permite calcular la incertidumbre del método de Sólidos Totales Suspendidos, incertidumbre a partir de la curva.

La curva hallada corresponde a una ecuación polinómica, fue la que más se ajustó a nuestros datos experimentales de incertidumbre obtenidos, por esa razón es que se considera óptimo para poder hallar la incertidumbre en las distintas concentraciones de sólidos totales suspendidos que podamos atender en laboratorio.

$$U = -0.00009 x^2 + 0.104 x + 5.9832$$

Donde:

x = *Concentración de sólidos totales suspendidos de la muestra en mg/l*

U = *Incertidumbre de la muestra en mg/l*



4.8 Gráficos de control para el método

4.8.1 Gráfico de control para precisión del método en Muestras Naturales

- ✓ Se realizó 11 mediciones por duplicado en distintos tipos de muestra, es decir en distintas concentraciones de sólidos totales suspendidos en muestras naturales para la elaboración del grafico de control.
- ✓ En la realización de los gráficos de control para precisión se siguieron el procedimiento que se describió en el punto 2.10.1.1, los cálculos y resultados se muestran a continuación.



LÍMITES GRÁFICOS DE CONTROL PARA MUESTRA NATURAL

CONTROL DE CALIDAD INTERNO						
p	V1	V2	PROMEDIO	S	n-1	(n-1)*S ²
1	372,000	368,000	370,000	2,828	1,00	8,00
2	148,000	140,000	144,000	5,657	1,00	32,00
3	168,000	160,000	164,000	5,657	1,00	32,00
4	80,000	76,000	78,000	2,828	1,00	8,00
5	44,000	44,000	44,000	0,000	1,00	0,00
6	164,000	176,000	170,000	8,485	1,00	72,00
7	36,000	40,000	38,000	2,828	1,00	8,00
8	92,000	84,000	88,000	5,657	1,00	32,00
9	96,000	92,000	94,000	2,828	1,00	8,00
10	28,000	20,000	24,000	5,657	1,00	32,00
11	356,000	364,000	360,000	5,657	1,00	32,00
			143,091		11,00	264,00
					Sw =	4,90
			criterio Thonks %5		S =	7,15
Prueba de F de Fischer (suponiendo una distribución F de Snedecor)						
			F experimental	0,46886428	F= Sw2/S2	
			F tab ((n-1,95.46%,p)=	5,09		
CRITERIO: si F experimental <= F tabulado de Snedecor entonces "No existe diferencia significativa"						
Establecimiento de los límites de control						
			chi (1,99.73%, a/2)	10,273	Valores de "Chi cuadrado" encontrados por tablas	
			chi (1,99.73%,1- a/2)	2,86E-06		
			chi (1,95.46%, a/2)	5,191		
			chi (1,95.46%,1- a/2)	8,10E-04		
			LSC	LSA	VC	LIA
			15,70	11,16	4,90	0,14
					LIC	0,008

Donde:

LSC: Límite superior de control

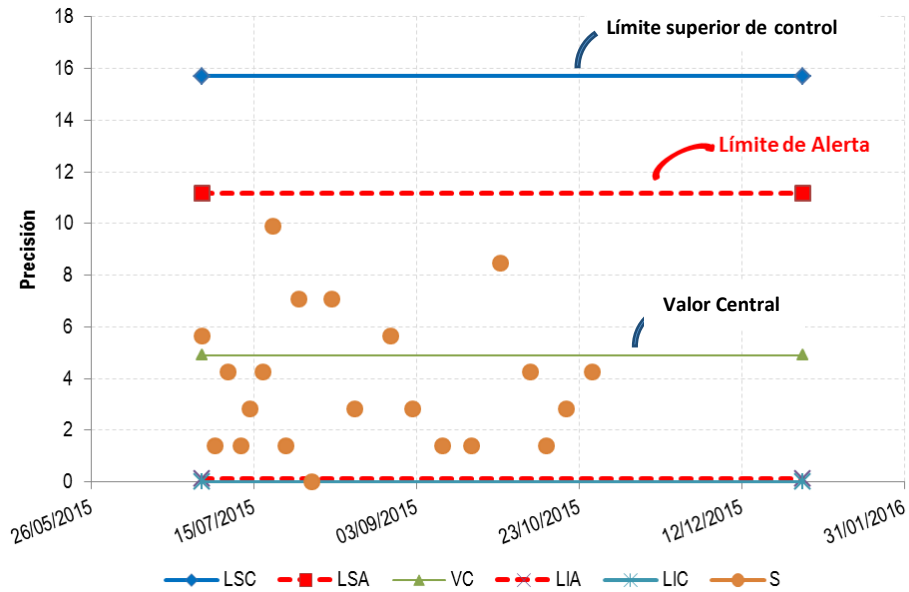
LSA: Límite superior de alerta

VC: Valor central

LIA: Límite inferior de alerta

LIC: Límite inferior de control

Grafica N°3 Gráfico de Control de Calidad-Muestra Natural
Sólidos Totales Suspendidos



En la gráfica N°3 se obtuvo los límites de control para el método de sólidos totales suspendidos: valor central VC, límite superior de alerta LSA y límite superior de control. Estos límites nos sirven para control de calidad del método, cuyo límite superior de control no deberá superar en los análisis de las muestras.

4.8.2 Gráfico de Control para Material de Referencia

- ✓ El gráfico de control de sesgo se utilizó material de referencia Kaolín preparado en laboratorio, el indicador es el valor medio de Razón de Recuperación y Exactitud.
- ✓ Para la obtención del gráfico de control: Se realizó 11 mediciones en medios de control es decir en material de referencia y las mediciones fueron por duplicado.
- ✓ Para la realización de los gráficos de control de Sesgo se siguieron el procedimiento que se describió en el punto 2.10.1.2, los cálculos y resultados se muestran a continuación.



LÍMITES GRÁFICOS DE CONTROL PARA MATERIAL DE REFERENCIA

p	R1	R2	$\bar{X} = \sum X/n$	Grubbs $Z = \frac{ \bar{X}_{MC} - \bar{X}_{MC} }{S}$	Evaluación Grubbs	%RR	Grubbs $Z = \frac{ \bar{X}_{MC} - \bar{X}_{MC} }{S}$	Evaluación Grubbs
1	520.00	524.00	522	1.71	CORRECTO	104.4	1.71	CORRECTO
2	516.00	508.00	512	0.75	CORRECTO	102.4	0.75	CORRECTO
3	512.00	496.00	504	0.02	CORRECTO	100.8	0.02	CORRECTO
4	512.00	516.00	514	0.94	CORRECTO	102.8	0.94	CORRECTO
5	500.00	496.00	498	0.59	CORRECTO	99.6	0.59	CORRECTO
6	512.00	500.00	506	0.17	CORRECTO	101.2	0.17	CORRECTO
7	492.00	500.00	496	0.79	CORRECTO	99.2	0.79	CORRECTO
8	492.00	488.00	490	1.36	CORRECTO	98.0	1.36	CORRECTO
9	500.00	512.00	506	0.17	CORRECTO	101.2	0.17	CORRECTO
10	512.00	508.00	510	0.56	CORRECTO	102.0	0.56	CORRECTO
11	476.00	500.00	488	1.55	CORRECTO	97.6	1.55	CORRECTO
			504			100.8		
			10.41			2.082		
Valor "p"	p=	11.00			Grubbs tab 95%	2.355		
	p-1=	10.00			Grubbs tab 99%	2.564		
Valor "n"	n=	2						
			promedio de promedios	504.182			Encontrando t student tabulado:	
			Desviación estándar (S)	10.410			$t_{(99,73, p-1), \text{dos colas}}$	3.957
			Desviación (S _{RR})	2.082			$t_{(95,46, p-1), \text{dos colas}}$	2.285
Prueba t de student:								
			$t_{\text{experimental}}$	1.332			Criterio:	
			t tab (95,46, p-1) 2 colas	1.854			$t_{\text{experimental}} < t_{\text{tab}(95,46, p-1) \text{ una cola}}$	
							1.332 <	1.871
NO EXISTE DIFERENCIA SIGNIFICATIVA								
Los límites para la grafica serán:								
	LSC	LSA	VC	LIA	LIC			
	108.24	104.76	100.00	95.24	91.76			
	108.24	104.76	100.00	95.24	91.76			

Donde:

LSC: Límite superior de control

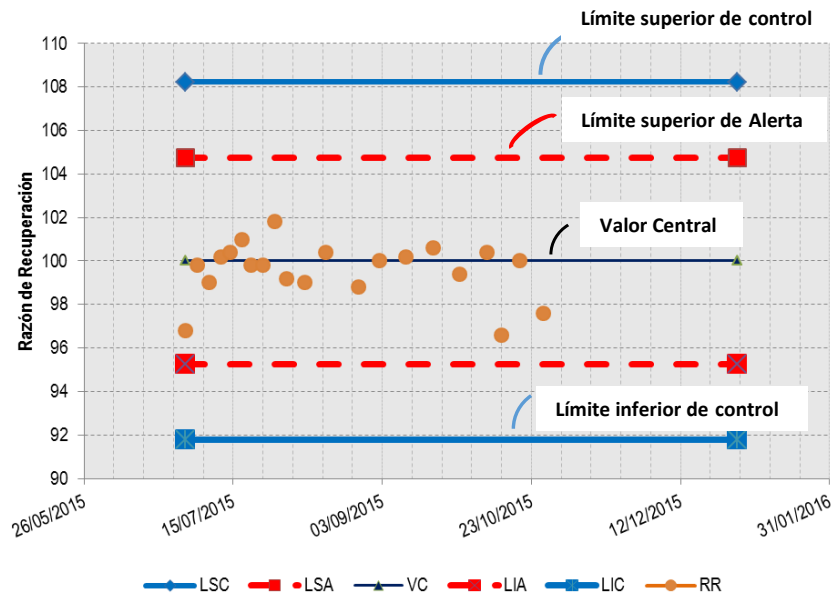
LSA: Límite superior de alerta

VC: Valor central

LIA: Límite inferior de alerta

LIC: Límite inferior de control

**Gráfico N°4 Gráfico de Control de Calidad-Material de Referencia de Sólidos
Totales Suspendidos**



Este gráfico de control para Material de Referencia, se determinó a partir de la indicador de razón de recuperación del material de referencia, con los límites de control determinados estaremos seguros de una buena ejecución del método de ensayo, los cuales cuando se tenga un valor por encima del límite de alerta, se deberá ver una posible desviación del método y con una acción preventiva no permitir que el método de ensayo este fuera de control.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

1. El método de análisis de Sólidos Suspendedos Totales en el presente documento fue seleccionado del *Standard Methods*, por lo tanto es un método normalizado.
2. Se determinó la **linealidad** del método de sólidos totales suspendidos, siendo lineal desde 10 mg/l hasta 1000 mg/l de sólidos totales suspendidos.
3. Se determinó el **límite de detección y el límite de cuantificación**, a partir de la evaluación de los resultados de validación del método de sólidos suspendidos totales teniendo como resultado:

LD	LC
Límite de Detección	Límite de Cuantificación
5 mg/l STS	16 mg/l STS

Límite de detección 5 mg/l STS y de cuantificación 16 mg/l STS, estos se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles de la norma de descargas hídricas (anexo E) vigente en la actualidad. Por lo cual nos indica que está correctamente desarrollado y es apto para ser aplicado en aguas residuales y crudas, bajo las condiciones de trabajo desarrollado en el método.

4. Se estableció el **rango de trabajo** a partir del resultado del límite de cuantificación, por lo tanto el método de sólidos totales suspendidos es apto para ser aplicado desde 16mg/l a 1000 mg/l de sólidos totales suspendidos.
5. En el estudio de **precisión del método**, se realizó la evaluación de repetibilidad y precisión intermedia, los resultados obtenidos son los siguientes:

Nivel	\bar{y}_j mg/L	S_r mg/L	S_w mg/L
1	11	2,00	2,31
2	27	2,83	3,46
3	92	3,65	4,62
4	165	2,31	3,27
5	498	2,31	3,27
6	997	3,46	4,47

Se ha cumplido con las condiciones de repetibilidad empleando el mismo método, muestra, laboratorio, analista, y el mismo equipo; en intervalos reducidos de tiempo. Para la precisión intermedia, los ensayos fueron realizados por duplicado en todos los niveles de concentración, cumpliendo las condiciones: misma muestra, mismo método, mismo laboratorio, diferente personal, y en un tiempo diferente de ensayo.

Para la aceptación o rechazo de valores anómalos se realizó todas las pruebas estadísticas pertinentes, el en cual se obtuvo un resultado óptimo, cumpliendo con esta condición a un nivel de confianza del 95,46% en los diferentes niveles de concentración.

Se evaluó la **exactitud** del método de ensayo, estudiando dos componentes principales que son la “Veracidad” y la “Precisión”. La veracidad expresada en términos de sesgo, y la Precisión expresada en términos tales como la desviación estándar, la cual indica la dispersión de los resultados. El estudio se realizó en base a los datos obtenidos en el estudio de la linealidad del método.

En resumen podemos decir que el método *es exacto para un nivel de confianza del 95,46 % en todo el rango de trabajo con los siguientes resultados que se resumen a continuación:*

Nivel	Sesgo δ (mg/l)	Sj (dispersión de los	t exp	t tab	Criterio de aceptación	Conclusión
1	1,3	1,6	2,000	2,091	t exp \leq t tab Exacto	Se puede afirmar que los valores no difieren significativamente para el nivel de confianza calculado, por lo tanto concluimos que el método es exacto.
2	1,4	6,0	0,733	1,894		
3	2,0	5,9	0,826	2,091		
4	1,3	4,8	0,674	2,091		
5	2,0	17,2	0,285	2,091		
6	3,0	4,5	1,627	2,091		

6. Se adjunta el cuadro resumen con los resultados obtenidos en la validación del parámetro de sólidos totales suspendidos por el método gravimétrico.

Nivel de concentración	Valor Real	Promedio	Precisión Intermedia	Repetibilidad	Incertidumbre Relativa Sistemática	Incertidumbre Relativa Aleatoria	incertidumbre relativa
Nº	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	%	%	%
1	10	11	2.31	2.00	20.00	23.09	30.6
2	24	27	3.46	2.83	27.84	13.32	30.9
3	94	92	4.62	3.65	6.26	4.91	8.0
4	164	165	3.27	2.31	2.23	1.99	3.0
5	500	498	3.27	2.31	3.89	0.65	3.9
6	1000	997	4.47	3,46	0.56	0.45	0.7

Se evaluaron cada uno de los niveles de concentración de sólidos totales suspendidos, en precisión y su incertidumbre relativa tanto sistemática y aleatoria.

7. Se estimó la **incertidumbre** en cada uno de los niveles con un factor de cobertura de 2 y con un nivel de confianza del 95,46% como se observa en el siguiente cuadro:

Valor Real STS (mg/l)	Incertidumbre U (mg/l)
10	6.1
26	16.0
94	15.0
164	9.8
500	39.5
1000	14.3

Los valores obtenidos de incertidumbre son diferentes en los distintos niveles de concentración, por eso motivo se decidió ajustar a la ecuación que más se ajusten los valores de incertidumbre hallada en todo el rango de trabajo, la ecuación de incertidumbre para el método es el siguiente:

$$U = -0.00009 x^2 + 0.104 x + 5.9832$$

Donde:

x = Concentración de sólidos totales suspendidos de la muestra en mg/l

U = Incertidumbre de la muestra en mg/l

Y el reporte final del ensayo será:

$$\text{Sólidos totales suspendidos de la muestra} = (x \pm U) \text{ mg/l}$$

8. Se elaboraron los gráficos de control de calidad para material de referencia y también gráficos de control para muestras naturales, con el fin de tener controlado posibles desvíos en el método de ensayo de sólidos totales suspendidos, se usaron datos obtenidos en validación; datos ya evaluados y aceptados (eliminando datos anómalos), por tanto el gráfico de control obtenido se incorpora al sistema de control de calidad del Laboratorio Central de EPSAS y se aceptan los límites de control fijados que son válidos para el control de calidad del parámetro.
9. Se adjunta el cuadro resumen con los resultados obtenidos en la validación del método de ensayo de sólidos totales suspendidos por el método gravimétrico en matriz de agua residual y agua cruda.

No.	Parámetro	Valor obtenido en validación	Conclusión
1.	Linealidad o Rango lineal	10 mg/l a 1000 mg/l $r = 1$	El método de sólidos totales suspendidos es lineal en todo el rango de trabajo escogido.
2.	Intervalo de trabajo o Rango de Trabajo	16 mg/l a 1000 mg/l	El método es aplicado desde el límite de cuantificación encontrado hasta donde el método es lineal (1000 mg/l).

3.	Límite de Detección	LD = 5 mg/l	El valor encontrado es teórico.																																			
4.	Límite de Cuantificación	LC = 16 mg/l	El valor encontrado será aplicado al método de sólidos totales suspendidos.																																			
5.	Precisión intermedia	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Nivel</th> <th>Sw (mg/l)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>2,31</td></tr> <tr><td>2</td><td>3,46</td></tr> <tr><td>3</td><td>4,62</td></tr> <tr><td>4</td><td>3,27</td></tr> <tr><td>5</td><td>3,27</td></tr> <tr><td>6</td><td>4,90</td></tr> </tbody> </table>	Nivel	Sw (mg/l)	1	2,31	2	3,46	3	4,62	4	3,27	5	3,27	6	4,90	Los resultados de precisión intermedia son mayores a los de repetibilidad.																					
Nivel	Sw (mg/l)																																					
1	2,31																																					
2	3,46																																					
3	4,62																																					
4	3,27																																					
5	3,27																																					
6	4,90																																					
6.	Repetibilidad	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Nivel</th> <th>Sr (mg/l)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>2,00</td></tr> <tr><td>2</td><td>2,83</td></tr> <tr><td>3</td><td>3,65</td></tr> <tr><td>4</td><td>2,31</td></tr> <tr><td>5</td><td>2,31</td></tr> <tr><td>6</td><td>3,46</td></tr> </tbody> </table>	Nivel	Sr (mg/l)	1	2,00	2	2,83	3	3,65	4	2,31	5	2,31	6	3,46	Los resultados de repetibilidad son menores a los de precisión intermedia cumple el criterio de aceptación: Repetibilidad ≤ Precisión Intermedia																					
Nivel	Sr (mg/l)																																					
1	2,00																																					
2	2,83																																					
3	3,65																																					
4	2,31																																					
5	2,31																																					
6	3,46																																					
7.	Exactitud	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Nivel</th> <th>Sesgo δ (mg/l)</th> <th>Sj (dispersión de los)</th> <th>t exp</th> <th>t tab</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>1,3</td><td>1,6</td><td>2,000</td><td>2,091</td></tr> <tr><td>2</td><td>1,4</td><td>6,0</td><td>0,733</td><td>1,894</td></tr> <tr><td>3</td><td>2,0</td><td>5,9</td><td>0,826</td><td>2,091</td></tr> <tr><td>4</td><td>1,3</td><td>4,8</td><td>0,674</td><td>2,091</td></tr> <tr><td>5</td><td>2,0</td><td>17,2</td><td>0,285</td><td>2,091</td></tr> <tr><td>6</td><td>3,0</td><td>4,5</td><td>1,627</td><td>2,091</td></tr> </tbody> </table>	Nivel	Sesgo δ (mg/l)	Sj (dispersión de los)	t exp	t tab	1	1,3	1,6	2,000	2,091	2	1,4	6,0	0,733	1,894	3	2,0	5,9	0,826	2,091	4	1,3	4,8	0,674	2,091	5	2,0	17,2	0,285	2,091	6	3,0	4,5	1,627	2,091	El método es <i>exacto</i> , porque no existen diferencias significativas con el valor de referencia y cumple con $t_{exp} \leq t_{tab}$ en todos los niveles e concentración
Nivel	Sesgo δ (mg/l)	Sj (dispersión de los)	t exp	t tab																																		
1	1,3	1,6	2,000	2,091																																		
2	1,4	6,0	0,733	1,894																																		
3	2,0	5,9	0,826	2,091																																		
4	1,3	4,8	0,674	2,091																																		
5	2,0	17,2	0,285	2,091																																		
6	3,0	4,5	1,627	2,091																																		
8.	Incertidumbre de medida	$U = -9E-05x^2 + 0,104x + 5,9832$ <p>U = Incertidumbre de la muestra en mg/l X = Concentración de la muestra en mg/l Reporte final: STS = (x ± U) mg/l</p>	Se estimó la incertidumbre global del método en base a los factores aleatorios y sistemáticos. Obteniendo la ecuación matemática a partir de la curva que más se ajusta a los valores.																																			
9.	Límites de Control Muestras naturales para	<table border="1"> <thead> <tr> <th>LSC</th> <th>LSA</th> <th>VC</th> <th>LIA</th> <th>LIC</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>16 mg/l</td> <td>11 mg/l</td> <td>5 mg/l</td> <td>0 mg/l</td> <td>0 mg/l</td> </tr> </tbody> </table>	LSC	LSA	VC	LIA	LIC	16 mg/l	11 mg/l	5 mg/l	0 mg/l	0 mg/l	Son aceptados porque se calculó a partir de resultados reales en muestras naturales y evaluados en validación.																									
LSC	LSA	VC	LIA	LIC																																		
16 mg/l	11 mg/l	5 mg/l	0 mg/l	0 mg/l																																		

10.	Límites de Control para Material Referencia	<table border="1"> <thead> <tr> <th>LSC</th> <th>LSA</th> <th>VC</th> <th>LIA</th> <th>LIC</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>108%</td> <td>105%</td> <td>100%</td> <td>92%</td> <td>95%</td> </tr> </tbody> </table>					LSC	LSA	VC	LIA	LIC	108%	105%	100%	92%	95%	Son aceptados porque se usó material de referencia con valor central definido, y nos ayudará a que el método de ensayo este controlado ya que se tiene el valor de referencia.
		LSC	LSA	VC	LIA	LIC											
108%	105%	100%	92%	95%													

10. Los resultados obtenidos demuestran que el método de análisis para la determinación de Sólidos Totales Suspendidos es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas residuales y crudas según la ley 1333 de descargas hídricas.

11. Se mejoró el método de ensayo, con procedimientos analíticos adecuados al propósito del laboratorio, es decir, que son procesos específicos que se desarrollan en trabajos rutinarios de muestreo y análisis.

5.2 Recomendaciones

- ✓ Se recomienda trabajar con material de referencia certificado en cualquier validación, pero no se descarta el uso de un material de referencia secundario como se trabajó en este caso, por no encontrarse disponible en el mercado por tal motivo se preparó en laboratorio a partir de Kaolín.
- ✓ Durante el tiempo que dure la próxima calibración de equipos o material de vidrio, es necesario hacer las verificaciones intermedias de los mismos; para poder tener todo controlado y mantener la trazabilidad, para no tener una no conformidad de resultados posibles interferencias del método.
- ✓ Tener cuidado con el material volumétrico que se utiliza y verificar que los errores no afecten al resultado final y si es así corregirlos para su reporte final.
- ✓ Cuando se tiene solución preparada de material de referencia a partir de Kaolín, se recomienda su uso después de la preparación de un mes posteriormente desechar.
- ✓ Antes de proceder a realizar el análisis, se recomienda seguir las instrucciones de manejo, transporte y muestreo, teniendo cuidado con las posibles interferencias que el método implica.

BIBLIOGRAFÍA

- APHA, A. W. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- Documentación Interna de Laboratorio Central EPSAS.
 - LAB ISO PRO 11 Instalaciones y condiciones ambientales.
 - LAB ISO PRO 13 Incertidumbre de la Medición.
 - LAB ISO PRO 14 Aseguramiento de la calidad de los Resultados.
 - LAB ISO PRO 15 Validación.
 - LAB ISO PRO 16 Control de Equipos de Medición.
 - LAB ISO PRO 27 Manejo de material de Referencia Área Residual.
 - LAB ISO FOR AR 04.09 Resultados Área Residual.
- CONVENIN ISO 3534-1. (1995). Términos Relativos a Probabilidades y Estadística General. Caracas: fondonorma.
- Edmundo Rocha. (2009). “Ingeniería de Tratamiento y Acondicionamiento del Aguas”.
- Frank Dunnivant. (2012). “Sólidos Suspendidos Totales”
- EURACHEM (2005). “Guía de Laboratorio para Validación de Métodos y Temas Relacionados” (traducción).
- VIM (2012). Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados.
- Curso QAP. “ Norma ISO/IEC 17025”.
- Diego Moya Alarcón (2014). “Validación de Métodos Físicoquímicos”.
- Diego Moya Alarcón (2014). “Estimación de la Incertidumbre de la medición”.
- Diego Moya Alarcón (2014). “Gráficas de Control de Calidad”.
- Anselmo Araolaza (2014). “Introducción a la Incertidumbre”.

ANEXOS



ANEXO A

VOCABULARIO (EURACHEM)

a) Calidad:

La totalidad de propiedades y características de un producto o servicio que se refieren a su capacidad para satisfacer necesidades declaradas o implícitas.

b) Pruebas de Desempeño:

La evaluación periódica del desempeño de laboratorios individuales y grupos de laboratorios que se realiza mediante la distribución de materiales típicos por un organismo de prueba independiente, para que sean analizados por los participantes sin supervisión.

c) Material de Referencia (MR):

Material o sustancia suficientemente homogéneas y estables con propiedades especificadas, que se ha establecido es idóneo para uso en la medición o en el análisis de las propiedades nominales. (Referencia: VIM, JCGM 200:2008)

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

d) Material de Referencia Certificado (MRC):

Material de referencia acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña a una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

Es decir, es un material de referencia, al que se le ha asignado un contenido de analito especificado en un certificado a través de un método trazable.

e) Método normalizado:

Método apropiado para el ensayo dentro de su alcance, publicado por organismos de normalización internacional, nacional o regional (ISO, EN, NM, ASTM, BS, DIN, IRAM, etc.) o por organizaciones reconocidas en diferentes ámbitos (AOAC, FIL-IDF, EPA, USP etc.).

f) Nivel:

Es la concentración de una sustancia de interés en una solución estándar o matriz. Generalmente, se habla en términos de nivel de concentración.

g) Trazabilidad:

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por medio de la cual éstos pueden ser relacionados, con una incertidumbre determinada, a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones.

h) Trazabilidad Metrológica:

Propiedad de un resultado de medición, mediante el cual el resultado puede estar relacionado con una referencia a través de una cadena continua y documentada de calibraciones, cada una que contribuyen a la incertidumbre de medición. (Referencia: VIM, JCGM 200:2008)

Propiedad del resultado de una medición o del valor con su incertidumbre, que puede a través de una cadena ininterrumpida de comparación relacionarse a una referencia establecida, generalmente patrones de referencia nacionales o internacionales. (Referencia: IUPAC Nomenclature In Evaluation Of Analytical Methods Including Detection And Quantification Capabilities).

i) Verificación:

Aportación de evidencia objetiva de que un elemento dado satisface los requisitos especificados.

Confirmación mediante examen y suministro de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos especificados.

Suministro de prueba(s) objetiva(s) de que un elemento dado satisface el (los) requisito(s) especificado(s). (Referencia: VIM, JCGM 200:2008)

Es decir, es la comprobación experimental de que un método establecido funciona de acuerdo con las especificaciones, en las condiciones disponibles en el laboratorio usuario. Se entiende como verificación a las pruebas realizadas por un laboratorio en la rutina de trabajo que permiten comprobar y documentar la aplicabilidad y uso adecuado del método por parte del laboratorio.

ANEXO B

a) Certificado de Material de Referencia Kaolín



Code Number 18672 Kaolin Finest Powder

Properties & Specifications

Composition:	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Appearance:	White Powder
Whiteness(%)	≥ 94
Particle Size (-2 μm %)	≥ 90
325mesh residue(45 μm %)	≤ 0.005
Oil Absorbency (g/100g)	> 60
Moisture (%)	≤ 0.5
Disperse Sediment (um)	≤ 45
Refractive Index	1.62
PH	6.0-8.0
Al_2O_3 (%)	45 ± 2.0
SiO_2 (%)	52 ± 2.0
Fe_2O_3 (%)	≤ 0.5
TiO_2	< 1.5
CaO	< 0.5
MgO	< 0.3
K_2O	< 0.1
Na_2O	< 0.2
MnO_2	< 0.004

b) Certificado de Calibración del Equipo Estufa de Secado



Instituto Boliviano de Metrología

CERTIFICADO DE CALIBRACION

CC-LT-1027-2014

Laboratorio: Temperatura

Teléfono: 591-2 2372046 Int. 121 - 123

Solicitante: EMPRESA PUBLICA SOCIAL DE AGUA Y SANEAMIENTO S.A.

Dirección: Av. de Las Américas N° 705, Zona Villa Fátima
La Paz - Bolivia

Medio Isotérmico: ESTUFA DE SECADO
Rango de trabajo: desde T. Amb + 5 °C hasta 220 °C
División de escala del indicador: 1 °C

Fabricante: MEMMERT

Numero de Tipo/Modelo UM400

Número de serie: b499.0742

Número de identificación: LAB-AR-E-020

Lugar de Calibración: Laboratorio de Agus Residuales

Fecha de calibración: 2014-12-03

Fecha de Emisión: 2014-12-08

Número de páginas del certificado: 5

Elaborado por:

Autorizado por:



ANEXO C

a) Informe de evaluación de uso de factores de corrección

INFORME

PARA: **JEFATURA DE DEPARTAMENTO**

JEFATURA DE DIVISIÓN

DE: Mariela Vargas H.

Analista Química

ASUNTO: **Conclusión de los resultados del estudio de evaluación del uso de factores de corrección para resultados de STS Área Residual.**

FECHA: 10 de septiembre del 2015

Se ha realizado el estudio de identificación de todos los factores que intervienen en el cálculo de los resultados de área residual.

El peso inicial del crisol goch sin muestra y el peso final con muestra, en este caso el error al final se resta y no afecta en la medición final de la concentración.

Para el caso de los volúmenes tomados para la muestra se verifico su incidencia al resultado final y se realizó los cálculos estadístico matemático el cual evaluó la diferencia entre cada resultado con uso de factores de corrección y sin estos.

Los criterios utilizados para la aceptación o rechazo de los resultados vienen definidos por el siguiente cuadro:

Evaluación del resultado

$$\zeta = \frac{x - x_a}{u(x)^2 + u(x_a)^2} \quad E_n = \frac{x - x_a}{U(x)^2 + U(x_a)^2}$$

Caso1: Incertidumbre sobre estimada $|E_n|$ es siempre significativamente menor a 1 o $|\zeta|$ menor a 2.

Caso2: Correcto La mayoría de los valores de $|E_n|$ están en el rango de 0 a 1, o $|\zeta|$ en el rango de 0 a 2

Caso3: Incertidumbre sub estimada $|E_n|$ es frecuentemente mayor a 1 o $|\zeta|$ frecuentemente mayor a 2.

En **conclusión** y de acuerdo a los cálculos desarrollados por la hoja Excel adjunto al presente informe podemos decir que no existe diferencia significativa entre los resultados encontrados y por tanto el uso de factores de corrección son despreciables al reporte final de resultados de sólidos suspendidos totales en el área residual.

Es cuanto se informa.

Atentamente.

Mariela Vargas Huanca

ANEXO D

Material utilizado en la validación

Figura 1.



Figura 2.

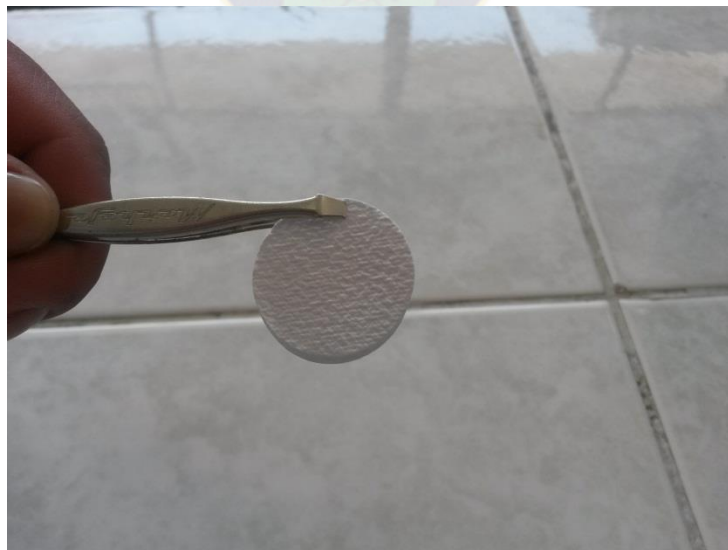


Figura 3.



Figura 4.



Figura 5.



ANEXO E

TABLAS DE CONSULTA

a) LÍMITES PERMISIBLES PARA DESCARGAS A CUERPOS DE AGUA mg/l

(A – 2¹) ley 1333

PARÁMETROS	DIARIO	MES
Cobre	1.0	0.5
Zinc	3.0	1.5
Plomo	0.6	0.3
Cadmio	0.3	0.15
Arsénico	1.0	0.5
Cromo + 3	1.0	0.5
Cromo + 6	0.1	0.05
Mercurio	0.002	0.001
Fierro	1.0	0.5
Antimonio(&)	1.0	
Estaño	2.0	1.0
Cianuro libre (a)	0.2	0.10
Cianuro libre (b)	0.5	3.0
PH	6.9	6.9
Temperatura(*)	+5°c	+5°c
Compuestos fenólicos	1.0	0.5
Sólidos Susp. Totales	60	
Colifecales (NMP/100 ml)	1000	
Aceite y Grasas (c)	10.0	
Aceite y Grasas (d)	20.0	
DB05	80.0	
DQ0(e)	250.0	
DQ0(f)	300.0	
Amonio como N	4.0	2.0
Sulfuros	2.0	1.0

(*) Rango de viabilidad en relación a la Temperatura Media de cuerpo receptor

(a), (c), (e) aplicable a descargas de procesos mineros e industriales en general

(b), (d), y (f) Aplicable a descargas de procesos hidrocarburíferos

(&) En caso de descargas o derrames de antimonio iguales o mayores a 2500 Kg., se deberá reportar a la autoridad ambiental.

¹ Anexo A-2 del Reglamento en Materia de Contaminación Hídrica (Ley 1333 de Medio Ambiente)

b) TABLAS ESTADÍSTICAS

VALORES TABULADOS DE "t" A 95,46% Y 99,73% DE PROBABILIDAD

Grados de libertad	95,46%		99,73%		Grados de libertad	95,46%		99,73%	
	Una Cola	Dos Colas	Una Cola	Dos Colas		Una Cola	Dos Colas	Una Cola	Dos Colas
1	6,964	13,999	117,890	235,784	26	1,756	2,102	3,035	3,316
2	3,088	4,532	13,553	19,206	27	1,754	2,098	3,025	3,303
3	2,461	3,310	7,256	9,219	28	1,752	2,094	3,016	3,291
4	2,218	2,871	5,480	6,620	29	1,749	2,091	3,007	3,280
5	2,091	2,650	4,687	5,507	30	1,747	2,088	2,999	3,270
6	2,013	2,518	4,247	4,904	31	1,746	2,085	2,992	3,261
7	1,960	2,430	3,969	4,530	32	1,744	2,082	2,985	3,252
8	1,922	2,368	3,778	4,277	33	1,742	2,080	2,978	3,244
9	1,894	2,321	3,640	4,094	34	1,741	2,077	2,972	3,236
10	1,871	2,285	3,535	3,957	35	1,739	2,075	2,966	3,229
11	1,854	2,256	3,453	3,850	36	1,738	2,073	2,961	3,222
12	1,839	2,233	3,387	3,764	37	1,736	2,071	2,956	3,216
13	1,827	2,213	3,332	3,694	38	1,735	2,069	2,951	3,210
14	1,816	2,196	3,287	3,636	39	1,734	2,067	2,946	3,204
15	1,807	2,182	3,248	3,586	40	1,733	2,065	2,942	3,199
16	1,800	2,170	3,215	3,544	41	1,732	2,064	2,938	3,194
17	1,793	2,159	3,187	3,507	42	1,731	2,062	2,934	3,189
18	1,787	2,150	3,162	3,475	43	1,730	2,061	2,930	3,184
19	1,782	2,142	3,139	3,447	44	1,729	2,059	2,927	3,180
20	1,777	2,134	3,120	3,422	45	1,728	2,058	2,924	3,175
21	1,773	2,127	3,102	3,400	46	1,727	2,057	2,920	3,171
22	1,769	2,121	3,086	3,380	47	1,727	2,056	2,917	3,168
23	1,765	2,116	3,071	3,361	48	1,726	2,054	2,914	3,164
24	1,762	2,111	3,058	3,345	49	1,725	2,053	2,912	3,160
25	1,759	2,106	3,046	3,330	50	1,724	2,052	2,909	3,157

VALORES TABULADOS DE "CHI CUADRADO " A 95,46% Y 99,73%

G.L	$\chi^2(n-l; \frac{\alpha}{2})$	$\chi^2(n-l; \frac{\alpha}{2})$	$\chi^2(n-l; \frac{\alpha}{2})$	$\chi^2(n-l; \frac{\alpha}{2})$	G. L	$\chi^2(n-l; \frac{\alpha}{2})$	$\chi^2(n-l; \frac{\alpha}{2})$	$\chi^2(n-l; \frac{\alpha}{2})$	$\chi^2(n-l; \frac{\alpha}{2})$
	99,73%		95,46%			99,73%		95,46%	
1	2,863E-06	10,273	8,096E-04	5,191	26	9,543	53,011	13,653	42,329
2	2,702E-03	13,215	4,592E-02	7,571	27	10,135	54,423	14,377	43,606
3	2,971E-02	15,630	2,018E-01	9,560	28	10,735	55,828	15,106	44,878
4	1,058E-01	17,800	4,597E-01	11,371	29	11,341	57,225	15,839	46,145
5	2,380E-01	19,821	7,958E-01	13,073	30	11,954	58,615	16,578	47,407
6	4,234E-01	21,739	1,192	14,703	31	12,573	59,999	17,321	48,665
7	6,562E-01	23,580	1,634	16,277	32	13,198	61,377	18,068	49,918
8	9,306E-01	25,361	2,114	17,810	33	13,829	62,749	18,819	51,168
9	1,241	27,093	2,626	19,308	34	14,466	64,116	19,573	52,414
10	1,584	28,785	3,164	20,777	35	15,107	65,477	20,331	53,656
11	1,954	30,442	3,724	22,223	36	15,753	66,832	21,093	54,895
12	2,350	32,070	4,304	23,648	37	16,405	68,183	21,858	56,130
13	2,768	33,671	4,901	25,055	38	17,061	69,530	22,626	57,363
14	3,206	35,250	5,514	26,447	39	17,721	70,871	23,398	58,592
15	3,662	36,808	6,140	27,824	40	18,385	72,209	24,172	59,818
16	4,135	38,347	6,778	29,188	41	19,054	73,542	24,949	61,042
17	4,624	39,870	7,428	30,541	42	19,727	74,871	25,728	62,262
18	5,126	41,377	8,088	31,883	43	20,403	76,196	26,511	63,480
19	5,641	42,871	8,757	33,215	44	21,083	77,518	27,296	64,696
20	6,169	44,352	9,435	34,539	45	21,767	78,835	28,083	65,909
21	6,707	45,820	10,121	35,855	46	22,454	80,150	28,872	67,119
22	7,256	47,278	10,814	37,163	47	23,144	81,461	29,664	68,328
23	7,814	48,725	11,514	38,464	48	23,838	82,768	30,459	69,534
24	8,382	50,163	12,221	39,758	49	24,535	84,073	31,255	70,738
25	8,959	51,591	12,934	41,047	50	25,235	85,374	32,053	71,940

VALORES TABULADOS DE "F"
F DE SNEDECOR A 95,46% DE PROBABILIDAD

f_1/f_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	195,963	242,082	261,728	272,488	279,251	283,887	287,260	289,823	291,836	293,459
2	20,538	21,026	21,191	21,274	21,323	21,356	21,380	21,398	21,412	21,423
3	10,955	10,287	9,974	9,794	9,678	9,596	9,536	9,490	9,453	9,423
4	8,246	7,386	6,996	6,772	6,627	6,526	6,450	6,392	6,346	6,309
5	7,025	6,112	5,700	5,463	5,309	5,201	5,120	5,058	5,008	4,968
6	6,341	5,409	4,989	4,747	4,589	4,478	4,394	4,330	4,279	4,237
7	5,906	4,968	4,544	4,300	4,140	4,026	3,942	3,876	3,824	3,781
8	5,607	4,666	4,241	3,995	3,834	3,719	3,634	3,567	3,514	3,470
9	5,388	4,446	4,021	3,775	3,613	3,498	3,411	3,344	3,290	3,246
10	5,221	4,280	3,855	3,608	3,446	3,330	3,243	3,175	3,120	3,076
11	5,090	4,150	3,725	3,478	3,315	3,199	3,111	3,043	2,988	2,943
12	4,984	4,046	3,621	3,374	3,211	3,094	3,006	2,937	2,882	2,836
13	4,897	3,960	3,535	3,288	3,125	3,008	2,919	2,850	2,795	2,749
14	4,824	3,888	3,464	3,217	3,053	2,936	2,847	2,778	2,722	2,676
15	4,763	3,827	3,404	3,156	2,992	2,875	2,786	2,716	2,660	2,614
16	4,709	3,775	3,352	3,104	2,940	2,822	2,733	2,663	2,607	2,560
17	4,663	3,730	3,307	3,059	2,895	2,777	2,688	2,618	2,561	2,514
18	4,622	3,690	3,267	3,020	2,856	2,737	2,648	2,578	2,521	2,474
19	4,586	3,655	3,233	2,985	2,821	2,702	2,613	2,542	2,485	2,438
20	4,554	3,624	3,202	2,954	2,790	2,671	2,581	2,511	2,454	2,406



VALORES TABULADOS DE "F"
F DE SNEDECOR A 99,73% DE PROBABILIDAD

f_1/f_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	55593,947	68586,606	74125,707	77160,077	79067,495	80375,126	81326,597	82049,629	82617,512	83075,263
2	368,871	369,370	369,537	369,620	369,670	369,704	369,727	369,745	369,759	369,770
3	84,984	75,860	72,192	70,197	68,941	68,076	67,445	66,963	66,584	66,277
4	43,825	36,490	33,577	31,995	30,997	30,310	29,807	29,423	29,120	28,874
5	30,327	24,131	21,688	20,360	19,523	18,944	18,520	18,196	17,940	17,733
6	24,049	18,544	16,382	15,207	14,464	13,951	13,574	13,286	13,058	12,873
7	20,520	15,465	13,485	12,409	11,728	11,256	10,909	10,644	10,433	10,263
8	18,289	13,548	11,693	10,685	10,046	9,603	9,278	9,028	8,829	8,668
9	16,763	12,250	10,488	9,529	8,921	8,499	8,188	7,950	7,760	7,606
10	15,657	11,319	9,627	8,705	8,121	7,715	7,415	7,185	7,002	6,853
11	14,822	10,621	8,983	8,091	7,525	7,131	6,840	6,617	6,439	6,294
12	14,169	10,079	8,485	7,617	7,065	6,681	6,397	6,179	6,005	5,864
13	13,647	9,647	8,089	7,240	6,700	6,324	6,047	5,832	5,662	5,523
14	13,219	9,295	7,767	6,935	6,405	6,035	5,762	5,552	5,384	5,247
15	12,862	9,002	7,500	6,681	6,160	5,796	5,527	5,320	5,154	5,019
16	12,561	8,756	7,276	6,469	5,954	5,596	5,330	5,125	4,961	4,828
17	12,302	8,546	7,085	6,287	5,779	5,425	5,162	4,959	4,797	4,665
18	12,079	8,364	6,920	6,131	5,629	5,278	5,018	4,817	4,656	4,525
19	11,883	8,205	6,776	5,995	5,498	5,150	4,892	4,693	4,534	4,403
20	11,711	8,066	6,649	5,876	5,382	5,038	4,782	4,584	4,426	4,297



VALORES TABULADOS DE "C" PARA EL TEST DE COCHRAN'S A 1% Y 5% DE PROBABILIDAD

p	n=2		n=3		n=4		n=5		n=6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2	---	---	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
21	0,465	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,179	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,173	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,168	0,173	0,146	0,154	0,131
29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124
31	0,355	0,286	0,235	0,193	0,186	0,155	0,159	0,134	0,141	0,120
32	0,347	0,280	0,229	0,188	0,181	0,151	0,155	0,131	0,138	0,117
33	0,339	0,273	0,224	0,184	0,177	0,147	0,151	0,127	0,134	0,114
34	0,332	0,267	0,218	0,179	0,172	0,144	0,147	0,124	0,131	0,111
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
36	0,318	0,256	0,208	0,172	0,165	0,137	0,140	0,118	0,124	0,106
37	0,312	0,251	0,204	0,168	0,161	0,134	0,137	0,116	0,121	0,103
38	0,306	0,246	0,200	0,164	0,157	0,131	0,134	0,113	0,119	0,101
39	0,300	0,242	0,196	0,161	0,154	0,129	0,131	0,111	0,116	0,099
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097

VALORES TABULADOS DE "G" PARA EL TEST DE GRUBB'S A 1% Y 5% DE PROBABILIDAD

p	Prueba simple de un solo valor alejado		Prueba doble de dos valores alejados	
	Arriba de 1%	Arriba de 5%	Bajo 1%	Bajo 5%
3	1,155	1,154	---	---
4	1,496	1,481	0,0000	0,0002
5	1,764	1,715	0,0018	0,0090
6	1,973	1,887	0,0116	0,0349
7	2,139	2,020	0,0308	0,0708
8	2,274	2,127	0,0563	0,1101
9	2,387	2,215	0,0851	0,1492
10	2,482	2,290	0,1150	0,1864
11	2,564	2,355	0,1448	0,2213
12	2,636	2,412	0,1738	0,2537
13	2,699	2,462	0,2016	0,2836
14	2,755	2,507	0,2280	0,3112
15	2,806	2,548	0,2530	0,3367
16	2,852	2,586	0,2767	0,3603
17	2,894	2,620	0,2990	0,3822
18	2,932	2,652	0,3200	0,4025
19	2,968	2,681	0,3398	0,4214
20	3,001	2,708	0,3585	0,4391
21	3,031	2,734	0,3761	0,4556
22	3,060	2,758	0,3927	0,4711
23	3,087	2,780	0,4019	0,4857
24	3,112	2,802	0,4234	0,4994
25	3,135	2,822	0,4376	0,5123
26	3,158	2,841	0,4510	0,5245
27	3,179	2,859	0,4638	0,5360
28	3,199	2,876	0,4759	0,5470
29	3,218	2,893	0,4875	0,5574
30	3,236	2,908	0,4985	0,5672
31	3,253	2,924	0,5091	0,5766
32	3,270	2,938	0,5192	0,5856
33	3,286	2,952	0,5288	0,5941
34	3,301	2,965	0,5381	0,6023
35	3,316	2,978	0,5469	0,6101
36	3,330	2,991	0,5554	0,6175
37	3,343	3,003	0,5636	0,6247
38	3,356	3,014	0,5714	0,6316
39	3,369	3,025	0,5789	0,6382
40	3,381	3,036	0,5862	0,6445

VALORES TABULADOS DE "h y k" PARA EL TEST DE MANDEL A 1% DE PROBABILIDAD

p	h	k								
		n								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,71	1,64	1,58	1,53	1,49	1,46	1,43	1,41	1,39
4	1,49	1,91	1,77	1,67	1,60	1,55	1,51	1,48	1,45	1,43
5	1,72	2,05	1,85	1,73	1,65	1,59	1,55	1,51	1,48	1,46
6	1,87	2,14	1,90	1,77	1,68	1,62	1,57	1,53	1,50	1,47
7	1,98	2,20	1,94	1,79	1,70	1,63	1,58	1,54	1,51	1,48
8	2,06	2,25	1,97	1,81	1,71	1,65	1,59	1,55	1,52	1,49
9	2,13	2,29	1,99	1,82	1,73	1,66	1,60	1,56	1,53	1,50
10	2,18	2,32	2,00	1,84	1,74	1,66	1,61	1,57	1,53	1,50
11	2,22	2,34	2,01	1,85	1,74	1,67	1,62	1,57	1,54	1,51
12	2,25	2,36	2,02	1,85	1,75	1,68	1,62	1,58	1,54	1,51
13	2,27	2,38	2,03	1,86	1,76	1,68	1,63	1,58	1,55	1,52
14	2,30	2,39	2,04	1,87	1,76	1,69	1,63	1,58	1,55	1,52
15	2,32	2,41	2,05	1,87	1,76	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
16	2,33	2,42	2,05	1,88	1,77	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
17	2,35	2,44	2,06	1,88	1,77	1,69	1,64	1,59	1,55	1,52
18	2,36	2,44	2,06	1,88	1,77	1,70	1,64	1,59	1,56	1,52
19	2,37	2,44	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,59	1,56	1,53
20	2,39	2,45	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53
21	2,39	2,46	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53
22	2,40	2,46	2,08	1,90	1,78	1,70	1,65	1,60	1,56	1,53
23	2,41	2,47	2,08	1,90	1,78	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
24	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
25	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
26	2,43	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
27	2,44	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
28	2,44	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53
29	2,45	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53
30	2,45	2,49	2,10	1,91	1,79	1,71	1,65	1,61	1,57	1,53

VALORES TABULADOS DE "h y k" PARA EL TEST DE MANDEL A 1% DE PROBABILIDAD

p	h	k									
		n									
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	
3	1,15	1,71	1,64	1,58	1,53	1,49	1,46	1,43	1,41	1,39	
4	1,49	1,91	1,77	1,67	1,60	1,55	1,51	1,48	1,45	1,43	
5	1,72	2,05	1,85	1,73	1,65	1,59	1,55	1,51	1,48	1,46	
6	1,87	2,14	1,90	1,77	1,68	1,62	1,57	1,53	1,50	1,47	
7	1,98	2,20	1,94	1,79	1,70	1,63	1,58	1,54	1,51	1,48	
8	2,06	2,25	1,97	1,81	1,71	1,65	1,59	1,55	1,52	1,49	
9	2,13	2,29	1,99	1,82	1,73	1,66	1,60	1,56	1,53	1,50	
10	2,18	2,32	2,00	1,84	1,74	1,66	1,61	1,57	1,53	1,50	
11	2,22	2,34	2,01	1,85	1,74	1,67	1,62	1,57	1,54	1,51	
12	2,25	2,36	2,02	1,85	1,75	1,68	1,62	1,58	1,54	1,51	
13	2,27	2,38	2,03	1,86	1,76	1,68	1,63	1,58	1,55	1,52	
14	2,30	2,39	2,04	1,87	1,76	1,69	1,63	1,58	1,55	1,52	
15	2,32	2,41	2,05	1,87	1,76	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52	
16	2,33	2,42	2,05	1,88	1,77	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52	
17	2,35	2,44	2,06	1,88	1,77	1,69	1,64	1,59	1,55	1,52	
18	2,36	2,44	2,06	1,88	1,77	1,70	1,64	1,59	1,56	1,52	
19	2,37	2,44	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,59	1,56	1,53	
20	2,39	2,45	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53	
21	2,39	2,46	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53	
22	2,40	2,46	2,08	1,90	1,78	1,70	1,65	1,60	1,56	1,53	
23	2,41	2,47	2,08	1,90	1,78	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53	
24	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53	
25	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53	
26	2,43	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53	
27	2,44	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53	
28	2,44	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53	
29	2,45	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53	
30	2,45	2,49	2,10	1,91	1,79	1,71	1,65	1,61	1,57	1,53	