

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

Desarrollo de un método de toma automática de muestras de aguas residuales utilizando un
robot muestreador portátil

Disertación previa a la obtención del título Licenciada en Ciencias Químicas, especialidad
Química Analítica

LUCÍA PATRICIA RIVADENEIRA RIVERA

Quito, 2013

Certifico que la disertación de Licenciatura en Ciencias Químicas, especialidad Química Analítica, de la candidata Lucía Patricia Rivadeneira Rivera, ha sido concluida de conformidad con las normas establecidas; por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente.

24 de abril de 2013

M. Sc. Wendy Heredia Rojas

DEDICATORIA

A mi madre y hermanas por su amor y apoyo incondicional, por ser la inspiración de mi vida.

A mi Georgie por estar siempre pendiente de mí.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por tomarme de la mano y guiarme en mi camino

A M.Sc. Alexandra Hidalgo por la confianza depositada en mí y por alentarme a continuar.

A la M.Sc. Wendy Heredia por su apoyo para la realización de este trabajo.

Al personal del CESAQ-PUCE por facilitarme los medios para que este trabajo fuera desarrollado.

A la Escuela de Química de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador por la oportunidad de desarrollo profesional

A mi madre por ser mi apoyo incondicional y por siempre creer en mí

A mis hermanas por estar siempre conmigo y por alentarme a continuar.

A mi padre por su ayuda en la realización de este trabajo

A Victor Alfonso por su constante motivación y apoyo para realizar esta tesis.

A todos mis familiares y amigos que han creído en mí y han caminado junto a mí.

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO 1	5
1 PARTE TEÓRICA.....	5
1.1 AGUAS RESIDUALES	5
1.1.1 PLANTAS DE TRATAMIENTO.....	7
1.2 TOMA DE MUESTRA DE AGUAS	8
1.2.1 FORMULACIÓN DE LOS OBJETIVOS DEL PROGRAMA DE TOMA DE MUESTRA.....	9
1.2.1.1 INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO.....	10
1.2.1.2 CONTROL DE PROCESOS	10
1.2.1.3 REGULACIÓN DE PROCESOS.....	10
1.2.2 TOMA DE MUESTRAS REPRESENTATIVAS.....	11
1.2.2.1 FRECUENCIA DE LA TOMA DE MUESTRA	17
1.2.3 ADECUADO MANEJO Y PRESERVACIÓN DE LAS MUESTRAS	18
1.2.3.1 ENVASES PARA EL TOMA DE MUESTRA.....	18
1.2.3.2 PRESERVACIÓN	19
1.2.4 TRAZABILIDAD DE LAS MUESTRAS	23
1.2.5 ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD EN LA TOMA DE MUESTRA ..	26
1.2.6 ANÁLISIS IN SITU	27
1.2.6.1 MEDICIÓN DEL pH.....	28
1.2.6.2 MEDICIÓN DE TEMPERATURA.....	29
1.3 MÉTODOS DE TOMA DE MUESTRA.....	30
1.3.1 MÉTODOS MANUALES.....	30
1.3.2 TÉCNICAS AUTOMATIZADAS	31
1.3.3 MUESTREADORES AUTOMÁTICOS	31
CAPÍTULO 2	33
2 MATERIALES Y MÉTODOS	33
2.1 VALIDACIÓN DE UN MÉTODO	33

2.1.1	PROCESO DE VALIDACIÓN.....	36
2.1.1.1	MÉTODO DE ENSAYO.....	36
2.1.1.2	PUESTA A PUNTO	37
2.1.1.3	PARÁMETROS DE VALIDACIÓN	37
2.1.1.3.1	EXACTITUD	37
2.1.1.3.2	PRECISIÓN	40
2.1.1.4	FIJACIÓN DE OBJETIVOS	42
2.1.1.5	DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO	42
2.1.1.6	PRUEBA T DE STUDENT PARA MUESTRAS EMPAREJADAS	42
2.2	MATERIALES Y EQUIPOS	43
2.2.1	MATERIALES.....	44
2.2.2	EQUIPOS	44
2.2.2.1	EQUIPO MUESTREADOR PORTÁTIL TELEDYNE ISCO 6712	45
2.2.2.1.1	LÍNEA DE SUCCIÓN	47
2.2.2.1.2	FILTROS.....	48
2.2.2.1.3	SONDAS SDI 12.....	48
2.2.2.1.4	CICLO DE TOMA DE MUESTRA	49
2.3	PROCESO DE VALIDACIÓN DEL MÉTODO	51
2.3.1	NECESIDAD ANALITICA.....	51
2.3.2	PUESTA A PUNTO	51
2.3.3	PARÁMETROS DE VALIDACIÓN Y OBJETIVOS.....	53
2.3.4	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	54
2.3.5	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	56
CAPÍTULO 3		58
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
3.1	DESARROLLO DEL MÉTODO DE TOMA AUTOMÁTICA DE MUESTRAS DE AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO UN ROBOT AUTOMUESTREADOR PORTÁTIL	58
3.2	PRECISIÓN Y EXACTITUD DE MEDICIÓN DE pH	61
3.3	PRECISIÓN Y EXACTITUD PARA MEDICIÓN DE TEMPERATURA	69
3.4	ROBUSTEZ.....	75
CAPÍTULO 4		78
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	78

LISTA DE TABLAS

Tabla No. 2.1 - Esquema del proceso de validación [15].....	35
Tabla No. 3.2 - Resumen de mediciones de ph y temperatura en las tres empresas	61
Tabla No. 3.3 - Repetibilidad, reproducibilidad en medición de pH de las tres empresas.	63
Tabla No. 3.4 - Repetibilidad y Reproducibilidad de pH del método	65
Tabla No. 3.5 – Cálculo de coeficiente de correlación lineal - pH.....	66
Tabla No. 3.6 - Prueba t para medias de dos muestras emparejadas – pH.....	68
Tabla No. 3.7 - Repetibilidad y reproducibilidad en medición de temperatura	70
Tabla No. 3.8 - Repetibilidad y reproducibilidad en medición de temperatura del método	72
Tabla No. 3.9 – Cálculo de coeficiente de correlación lineal - Temperatura.....	73
Tabla No. 3.10 - Prueba t para medias de dos muestras emparejadas. Temperatura	75
Tabla No. 3.11 - Porcentaje de error en pruebas adicionales. DQO.....	76
Tabla No. 3.12 - Porcentaje de error en pruebas adicionales. Aceites y grasas	77

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración No. 2.1 – Foto del equipo automuestreador portátil.....	45
Ilustración No. 2.2 - Partes del automuestreador portátil	46
Ilustración No. 2.3 - Diagrama del ciclo de toma de muestra	49

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico No. 2.1 - Correlación lineal temperatura.....	52
Gráfico No. 3.2 - Correlación lineal pH.....	67
Gráfico No. 3.3 - Correlación lineal - temperatura.....	74

LISTA DE ANEXOS

Anexo A - Base de datos de resultados obtenidos en tres empresas diferentes.....	85
Anexo B - Envase, Tipo y Tamaño de muestra, Preservación y Almacenamiento.....	97

RESUMEN

Para asegurar un análisis consistente de la composición y propiedades del agua, es fundamental que la toma de muestra sea completamente confiable. La toma de muestra es un factor clave para garantizar una evaluación eficiente con criterios de calidad.

El aumento de las exigencias en las regulaciones de los procesos industriales ha incrementado la necesidad de introducir métodos automáticos que aseguren la exactitud y la consistencia en la toma de muestras.

Por esta razón, en esta investigación se ha desarrollado y validado un método de toma automática de muestras de aguas residuales, utilizando un robot muestreador portátil, con el fin de optimizar el proceso de toma de muestra con un monitoreo continuo de pH y temperatura.

La validación fue realizada por comparación con un método manual validado y acreditado. Se tomaron muestras simultáneas tanto con el muestreador portátil Teledyne Isco 6712 como de manera manual. Durante todo el proceso de toma de muestra, se realizaron monitoreos de pH y temperatura con el automuestreador y al mismo tiempo se realizaron monitoreos manuales.

En base a los resultados obtenidos se concluye que el método automático desarrollado cumple con los criterios de validación establecidos, optimizando así el proceso de toma de muestra y garantizando confiabilidad en los resultados obtenidos.

ABSTRACT

To ensure a consistent analysis of the composition and properties of wastewater, it is essential to have a fully reliable sampling method. The sampling process is a key factor to guarantee an efficient quality control of the entire procedure of wastewater treatment.

The increasing demands on the regulations on industrial wastewater treatment have similarly augmented the need to introduce automated methods that will ensure an exact and consistent sampling practice.

This is why, for the purposes of this study, an automated wastewater sampling method has been developed and validated in order to optimize the sampling procedure, including constant monitoring of pH and temperature.

This validation was undertaken by comparison with an accredited and validated manual method. Samples were taken simultaneously with the Teledyne Isco 6712 and manually. Similarly, during the entire process, pH and temperature were monitored in both an automated and manual manner.

Based on the obtained results, this study concludes that the automated method developed satisfies the established validation criteria, optimizing on this way the sampling procedure and ensuring the reliability of the results.

KEYWORDS: Wastewater Sampling, Automatic Samplers, pH, Temperature, Validation process.

INTRODUCCIÓN

Los problemas ambientales son cada vez más complejos, y requieren soluciones eficaces. Uno de los sistemas ambientales que mayor atención necesita es el sistema de monitoreo de aguas residuales. La automatización de los sistemas de toma de muestras trae consigo beneficios técnicos, económicos y de regulación ambiental.

Estos métodos automatizados están siendo introducidos en el Ecuador, pero lastimosamente, la cantidad de investigaciones sobre este tema es limitada.

Los objetivos de esta investigación son desarrollar y validar un método de toma de muestra automático de aguas residuales, validar la medición de pH y temperatura mediante el muestreador portátil, optimizar el proceso de toma de muestras y aplicar el método desarrollado en el monitoreo de plantas de tratamiento.

En la primera sección de este trabajo se encuentra la revisión bibliográfica para sustentar la investigación realizada, que incluye los parámetros para asegurar la calidad de la toma de muestras, importancia del monitoreo de pH y temperatura, métodos de toma de muestra, ventajas de los métodos automáticos, entre otros, misma que facilitará la comprensión de este trabajo.

En la segunda sección se encuentran los materiales y equipos utilizados con una breve explicación del automuestreador Teledyne Isco 6712, así como el desarrollo del diseño experimental del método. En este capítulo se encuentran también las ecuaciones utilizadas para el análisis estadístico de los resultados.

En la tercera sección se encuentran detallados los resultados de esta investigación, así como su descripción y análisis.

En el cuarto capítulo se encuentran las conclusiones obtenidas de esta investigación, en base al análisis de los resultados.

CAPÍTULO 1

1 PARTE TEÓRICA

1.1 AGUAS RESIDUALES

Debido a su ciclo hidrológico, las masas de agua existentes en la tierra se encuentran en constante movimiento, los movimientos ascendentes se producen gracias a la energía calorífica y los descendentes se deben a la gravedad.

Los componentes de este ciclo son: precipitación, escorrentía y evapotranspiración.

- Precipitación.- Es el agua de la atmósfera que llega a la superficie del suelo como lluvia, nieve, granizo o rocío.
- Escorrentía.- Es el agua precipitada que no sufre evaporación. Parte de esta agua fluye por ríos hacia mares y lagos. Esta es la escorrentía superficial o directa. Otra parte se infiltra y fluye subterráneamente dando lugar a la escorrentía subterránea.
- Evapotranspiración.- Es el agua que precipita y regresa a la atmósfera producto de la evaporación directa y a la evapotranspiración de las plantas [1].

La desviación temporal del agua de su ciclo para ser usada y después devuelta a la naturaleza se conoce como fuente de agua. Estas pueden ser aguas de consumo y aguas residuales. A continuación se detalla brevemente cada una de ellas:

- **Aguas de Consumo:** Estas aguas provienen de fuentes superficiales y subterráneas. De estas aguas se obtiene el agua potable mediante procedimientos que la hacen apta para el consumo humano.

Los abastecimientos de agua subterránea se forman debido a un proceso de filtración de agua de lluvia, ríos y lagos, entre otros. Para extraer este tipo de agua se utilizan pozos. Este tipo de fuente de agua constituye uno de los principales recursos para ciudades y pueblos pequeños [2].

Las aguas superficiales provienen de ríos, lagos, embalses, manantiales, los cuales brindan agua de mejor calidad que la mayoría de las corrientes debido al efecto de la autopurificación por sedimentación y reposo.

- **Aguas Residuales:** Son las aguas de abastecimiento de una población después de haber sido contaminadas por diversos usos. Son una combinación de desechos producidos por: usos en los domicilios, corrientes fluviales, industrias, construcciones, agricultura, etc.

Las aguas residuales se clasifican de acuerdo a su procedencia en aguas negras domésticas, aguas lluvias y desechos industriales [3].

Para el presente trabajo se dará especial atención a las aguas residuales de desechos industriales.

En las industrias el agua es utilizada para diversos fines. Antes de devolverla a la naturaleza, es necesario que ésta sea tratada para descontaminarla y así reducir la cantidad de sustancias responsables de los procesos contaminantes.

Los procesos necesarios para la descontaminación del agua se enuncian en las siguientes líneas, de manera muy general, ya que el detalle de este tema es poco relevante para los fines de este estudio.

1.1.1 PLANTAS DE TRATAMIENTO

La depuración de las aguas es realizada mediante una serie de procesos químicos y biológicos antes de su descarga final en las plantas de tratamiento.

Para la implantación de una planta de tratamiento se toman en cuenta varios factores tales como la superficie disponible, la distancia a las poblaciones urbanas o suburbanas (por problemas de olores), costos de construcción, mantenimiento y funcionamiento, entre otros.

El proceso general de una planta de tratamiento de aguas residuales consiste en las siguientes etapas: Pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario [1].

Con el fin de que las aguas residuales puedan ser desechadas, éstas deben cumplir con ciertos parámetros, los cuales se encuentran regulados en la legislación ambiental.

1.2 TOMA DE MUESTRA DE AGUAS

El objetivo de la toma de muestra es conocer y controlar las características físicas, químicas y biológicas del agua que pueden ser utilizadas por el ser humano para diversas finalidades (abastecimiento, recreación, preservación, etc.) o que puedan afectar negativamente los diversos cuerpos de aguas naturales o artificiales [4].

En general, en términos de análisis químicos, la toma de muestras es el proceso de obtención de la muestra a ensayar con el objetivo de asegurar la validez del resultado evitando errores debidos a contaminación, degradación, etc. de las muestras a ensayar [5].

En el caso de aguas, se refiere a la toma de una pequeña porción del agua, que sea fácil de transportar, en cantidad suficiente para los propósitos de análisis y a la vez que sea representativa de todo el lote. Este propósito implica que las concentraciones relativas de los componentes de la porción tomada serán iguales a las concentraciones de los componentes del lote muestreado, e implica también que las muestras serán transportadas de tal manera que no habrá cambios significativos en la composición de las muestras antes de que los análisis sean realizados.

La exactitud de los resultados del análisis de laboratorio depende de la calidad de la toma de muestras realizada. Si la técnica es pobre, entonces los resultados también lo serán. El realizar un plan de toma de muestras y atenerse a él, reduce los riesgos de errores y garantiza resultados precisos en los análisis.

Los seis parámetros a tener en cuenta para asegurar la calidad de la toma de muestras son:

- Formulación de los Objetivos del Programa de Toma de muestra
- Toma de muestras representativas
- Adecuado Manejo y Preservación de las muestras
- Trazabilidad de las muestras
- Aseguramiento de la Calidad del Toma de muestra
- Análisis in situ apropiado [6]

1.2.1 FORMULACIÓN DE LOS OBJETIVOS DEL PROGRAMA DE TOMA DE MUESTRA

Existen tres razones principales por las que se realiza toma de muestras y analizan las aguas residuales industriales: investigación y desarrollo, control de procesos y regulación.

Los siguientes párrafos describen brevemente cada una de ellas.

1.2.1.1 INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO

Se usa para determinar la eficiencia del tratamiento por proceso o el tratamiento en general, caracterizar los efluentes y los sedimentos, optimizar los procesos de tratamiento de las aguas, determinar los efectos de los efluentes, sedimentos y aguas de consumo en la salud, establecer bases sólidas para el tratamiento de aguas residuales.

1.2.1.2 CONTROL DE PROCESOS

El objetivo es producir un efluente de mejor calidad, optimizar y mantener las variables físicas, químicas y biológicas del control del proceso que afectan la eficiencia del tratamiento, determinar la recuperación de recursos por cada proceso, determinar existencia de sustancias tóxicas o de sustancias que interfieren con la eficiencia del proceso.

1.2.1.3 REGULACIÓN DE PROCESOS

La mayor parte de la toma de muestras y análisis de aguas es realizada para comprobar el cumplimiento de las regulaciones existentes en la legislación de cada país [7].

1.2.2 TOMA DE MUESTRAS REPRESENTATIVAS

Para garantizar una toma de muestra significativa, se debe tomar en cuenta el sitio donde ésta va a ser tomada.

Debido a que la calidad del agua varía en cada lugar, en la mayoría de sistemas de agua, es necesario seleccionar un programa de toma de muestra apropiado para las necesidades requeridas.

El sitio donde se va a realizar la toma de muestra debe ser representativo. Se define a lugar representativo como el sitio donde al medir los parámetros específicos, refleje las condiciones reales de todo el lote de agua [5].

Los diferentes sitios donde se debe hacer la toma de muestra dependen del tipo de agua que se va a estudiar, si son aguas superficiales, de consumo, subterráneas o residuales. Para cada uno de estos casos existe un procedimiento específico. Para el presente trabajo, se dará mayor énfasis a la toma de muestra de aguas residuales

Entre los factores que influyen en la selección del sitio de toma de muestra están:

- La homogeneidad del agua: La turbulencia y mezcla adecuada del agua, resultante de su caída por vertederos, por ejemplo, mejoran la homogeneidad o la distribución homogénea de sus constituyentes.
- La no homogeneidad: La mezcla pobre, por ejemplo, la estratificación en lagos o en la descarga de aguas residuales. Diferentes densidades de los componentes, como aceites o sólidos suspendidos. Reacciones químicas o biológicas en el agua.
- Otras consideraciones como la degradación de la calidad del agua en áreas específicas, la idoneidad para mediciones de caudal, conveniencia y accesibilidad.

Comúnmente el objetivo de la toma de muestra es el que define el lugar en el que ésta se va a realizar. Como una guía general, se puede decir que para elegir el sitio de toma de muestra se debe tratar de evitar una turbulencia excesiva porque pueden perderse componentes volátiles. Se recomienda coleccionar las muestras bajo la superficie del agua en áreas donde el agua se encuentra tranquila.

Otro factor que influye en la representatividad de la toma de muestra de aguas es el tipo de toma de muestra. Existen dos tipos de toma de muestra, la toma de muestra simple de inmersión y la toma de muestra compuesta.

Las muestras simples son muestras individuales que se toman en un punto determinado en un período corto de tiempo, generalmente segundos o minutos, de tal manera que representan una muestra puntual en una determinada área de toma de muestra. Este tipo de toma de muestra se conoce como toma de muestra simple de inmersión [8].

Se realizan las tomas de muestras simples de inmersión cuando la concentración de los parámetros que van a ser medidos no varían con el tiempo, o cuando se necesita la información de esa muestra puntual por separado, o cuando la espera entre muestras puede interferir en los resultados de los análisis del laboratorio. Este tipo de muestras son utilizadas, por ejemplo, en reservas protegidas de aguas subterráneas, en reservas de aguas que reciben tratamiento convencional, en algunas aguas superficiales que están bien homogeneizadas, pero muy rara vez en corrientes de aguas residuales, ríos, lagos, costas, estuarios o columnas de aguas subterráneas.

Cuando se conoce que una fuente varía con el tiempo, se debe tomar muestras a intervalos y analizarlas por separado para saber la extensión, frecuencia y duración de estas variaciones.

Si la composición de la fuente varía de un lugar a otro, se debe tomar muestras en distintos puntos donde se cree que la variación va a ocurrir, por ejemplo río arriba y río abajo.

Cuando la toma de muestra es realizada de manera manual, se sigue el siguiente protocolo de toma de muestra simple de inmersión:

- Colocarse los elementos de protección personal (EPPs) adecuados para el caso.
- Tomar una botella pre-etiquetada y del material apropiado a la muestra a tomar.
- Remover el tapón sin tocar su superficie interna
- Tomar la botella con una mano por debajo del cuello y sumergirla en el efluente con un movimiento dirigido aguas arriba.
- Reponer el tapón y colocar la botella en una heladera con cantidad suficiente de hielo (dos veces el volumen de la muestra en meses cálidos y uno a uno en meses fríos).
- Una vez terminada la toma de las muestras, preservarlas de ser necesario, embalar, y enviar sin demora al laboratorio” [8].

El segundo tipo de toma de muestra es el compuesto, se obtiene tomando una serie de muestras discretas, ya sea en diferentes sitios, a diferentes profundidades o en el mismo punto a diferentes horas del día. Este tipo de muestra se utiliza cuando se espera que las concentraciones de los parámetros a analizar varíen con el tiempo. La cantidad de muestra a tomar debe ser no menos de 120 mL por toma. En este tipo de toma de muestra las muestras pueden ser tomadas en relación a tres parámetros: tiempo, espacio y caudal [8].

- Muestras compuestas en relación al tiempo.- Se toma en corrientes de agua de caudal constante.
- Muestras compuestas en relación al espacio.- Se toma en lugares donde la composición del agua varía tanto en la superficie como en profundidad.
- Muestras compuestas en relación al caudal.- Estas muestras se toman cuando la masa del agua varía a lo largo del día.

Hay dos tipos de toma de muestra compuesto: toma de muestra compuesto secuencial y toma de muestra compuesto de flujo proporcional.

En la toma de muestra compuesto secuencial las muestras son tomadas mediante bombeo continuo o mezclando iguales cantidades de agua tomadas a intervalos de tiempo iguales.

La toma de muestra compuesta de flujo proporcional consiste en obtener las muestras mediante bombeo constante de volúmenes proporcionales al flujo, o mezclando iguales cantidades de agua tomadas a intervalos que son inversamente proporcionales al volumen del caudal, o mezclando volúmenes de agua proporcionales al caudal, colectadas a intervalos de tiempo.

El protocolo a seguir para la toma de muestras compuestas de inmersión es el siguiente:

- Seguir el protocolo de las muestras simples de inmersión.

- La botella para la muestra debe ser, como en todos los casos, de un material apropiado a la naturaleza del efluente.
- Guardar esta muestra parcial en una heladera a 4°C hasta que se complete la toma de todas las submuestras de la muestra múltiple. Si fuera necesario, llevar a cabo la preservación sin esperar a completar la muestra.
- Anotar en el registro de campo la hora de la toma de la submuestra y el volumen
- Repetir tantas veces como se haya detallado en el esquema de toma de muestra [8].

Entre las ventajas de la utilización de la toma de muestra compuesta se encuentran la obtención de muestras representativas de fuentes heterogéneas, y volumen mayor de muestra. Este tipo de toma de muestra presenta también desventajas, como son: dilución potencial de los analitos bajo límites de detección, puede aumentar posibles riesgos de interferencias en el análisis, mayor posibilidad de reacción entre analitos y la información respecto a estos en relación a las muestras individuales puede perderse.

No se debe utilizar este tipo de toma de muestra cuando los componentes del agua a muestrear o sus características están sujetos a cambios durante su almacenamiento. Si es así, es mejor analizar cada muestra tomada tan pronto como sea posible, de preferencia en el sitio de la toma de muestra. Ejemplo de esto son gases disueltos, cloro residual, temperatura y pH. Cambios en los componentes, tales como oxígeno disuelto o dióxido de carbono, pH o temperatura, pueden producir cambios secundarios en ciertos constituyentes inorgánicos, como son hierro, manganeso, alcalinidad o dureza.

Es preferible utilizar la toma de muestra compuesta secuencial solamente cuando se va a determinar componentes que se conoce se mantienen estables en las condiciones de toma de muestra, preservación y almacenamiento.

1.2.2.1 FRECUENCIA DE LA TOMA DE MUESTRA

Hay varios factores que deben ser tomados en cuenta a la hora de definir la frecuencia con que se va a realizar la toma de muestra. Entre ellos se encuentran el tipo de agua a ser estudiada, los parámetros que van a ser analizados, el uso que se le va a dar al agua, entre otros.

En el control de los procesos de tratamiento, la frecuencia de toma de muestra será determinada por el parámetro a ser analizado, el cual a su vez, está relacionado con el origen del agua, caudal, etc.

La legislación ambiental del Distrito Metropolitano de Quito, en la Ordenanza 213 exige que se realice un monitoreo compuesto de ocho submuestras de manera trimestral para controlar la calidad de las aguas residuales de las empresas que producen descargas contaminantes en las aguas [9].

1.2.3 ADECUADO MANEJO Y PRESERVACIÓN DE LAS MUESTRAS

Al realizar la toma de muestra, se entiende que la muestra tomada es una parte que representa el lote total muestreado, y que su composición será la misma que la composición del material muestreado. Se toma un volumen que sea suficiente para posterior análisis en el laboratorio y que sea fácil de transportar.

Para que el análisis sea exacto, es indispensable que el toma de muestra, la preservación y el almacenamiento sean buenos, y por esto es necesario disminuir los riesgos de contaminación que pueda haber al muestrear, minimizando los contaminantes del recipiente y envases de toma de muestra, y preservando y almacenando las muestras correctamente.

1.2.3.1 ENVASES PARA LA TOMA DE MUESTRA

Para la preparación del material a ser utilizado en toma de muestra y almacenamiento, se debe conocer el tipo de cuerpo de agua o los parámetros a ser analizados.

Los envases están hechos generalmente de plástico y de vidrio, pero se debe elegir entre uno u otro. Por ejemplo, sílica, sodio y boro pueden ser liberados del vidrio hacia la muestra, lo cual no ocurre con el plástico.

También trazas de algunos pesticidas y metales pueden ser adsorbidos en las paredes del recipiente de vidrio.

Para muestras que contienen compuestos orgánicos no se debe utilizar envases de plástico a menos que estén hechos de polímeros fluorados como el PTFE (politetrafluoretileno).

Algunos analitos de la muestra pueden adherirse a las paredes de los envases de plástico, así como componentes de los envases de plástico pueden contaminar la muestra.

Se debe utilizar envases de vidrio para todos los análisis de compuestos orgánicos tales como pesticidas y aceites y grasas.

Algunos analitos, como por ejemplo muestras que contengan bromo y algunos pesticidas son sensibles a la luz, por esta razón debe ser utilizado vidrio ámbar para minimizar la fotodegradación [10].

1.2.3.2 PRESERVACIÓN

Tan pronto como la muestra es tomada, cambios químicos y biológicos empiezan a ocurrir en ésta, y no es posible obtener una estabilidad completa. Las mejores técnicas de

preservación lograrán retrasar un poco estos cambios hasta que las muestras sean analizadas.

Algunas muestras son más susceptibles a estos cambios que otras. Algunos cationes son adsorbidos en las paredes del envase de recolección, como son aluminio, cadmio, cromo, cobre, hierro, plomo, manganeso, plata y zinc. Para evitar esta adsorción, es recomendable que este tipo de muestras sean recolectadas en frascos de vidrio o plástico acidificados a un pH menor a 2.

Al cambiar la temperatura de la muestra, el pH puede cambiar significativamente, también pueden perderse los gases disueltos, como son el oxígeno y el dióxido de carbono. Es por eso que es mejor determinar el pH, la temperatura y estos gases disueltos apenas se toma la muestra, in situ.

“El hierro y el manganeso son rápidamente solubles en sus estados de oxidación más bajos pero relativamente insolubles en sus estados de oxidación más altos. Sin embargo, estos cationes pueden precipitar o disolverse desde un sedimento, dependiendo del potencial redox de la muestra. La actividad microbiológica puede ser responsable de cambios en el contenido de nitrato-nitrito-amoniaco, disminuciones en la concentración de fenol y en DBO, o reducción de sulfato a sulfuro. El cloro residual es reducido a cloruro. El sulfuro, sulfito, ion ferroso, yoduro y cianuro pueden perderse por oxidación. El color, olor y turbidez pueden aumentar, disminuir o cambiar cualitativamente. El sodio, sílica y boro

pueden ser liberados desde el envase de vidrio. El cromo hexavalente puede ser reducido a ión crómico” [4].

También los cambios biológicos que ocurren en la muestra influyen en el estado de oxidación de sus componentes.

Cuando existen en la muestra compuestos orgánicos volátiles, es importante el llenado completo del envase en que se recolecta, para evitar que se pierdan. Para esto, se llenan completamente los frascos con la muestra, y se las tapa mientras están sumergidos. Existen frascos diseñados específicamente para este tipo de muestra, los cuales tienen en la tapa una membrana a la cual la muestra se fija. Se debe evitar también la formación de burbujas de aire, de ser así, hay que descartar la muestra y tomar otra.

Se debe escoger un preservante que no vaya a interferir con el análisis. La muestra debe ser preservada inmediatamente después de tomada.

Cada muestra a ser analizada requiere un trato diferente, también un método de preservación puede interferir con otro, así que, de ser necesario, se debe separar las muestras y preservarlas por separado de acuerdo a la necesidad del análisis.

Estos métodos de preservación son limitados, y sirven para retardar la acción biológica, retardar la hidrólisis de los compuestos químicos y reducir la volatilidad de los componentes de la muestra.

Para el conteo de coliformes de una muestra de agua, influye mucho el tiempo transcurrido entre toma de muestra y análisis. Por esto es mejor analizar la muestra apenas se la toma. Si las muestras no son refrigeradas, el análisis debe ser realizado máximo hasta 30 horas después de haber tomado la muestra, y si es conservada a 4°C desde la toma de muestra, puede ser realizado el análisis hasta 54 horas después [4].

El tiempo que debe transcurrir entre la toma de la muestra y su análisis depende de varios factores, como son, la naturaleza de la muestra, el análisis que se va a realizar y las condiciones en que es almacenada, es por esto que no es posible establecer un tiempo exacto entre toma de muestra y análisis.

Hay algunos parámetros que deben ser tomados en el campo, apenas es tomada la muestra, pero para muestras compuestas, por ejemplo, se debe esperar hasta el final del día para homogenizar la muestra y enviarla al laboratorio.

Si las muestras son almacenadas en la oscuridad y a bajas temperaturas, los cambios generados por microorganismos son retrasados.

El tiempo entre toma de muestra y análisis debe ser el menor posible, pero para minimizar los cambios que puedan ocurrir a los componentes, se debe mantener las muestras a bajas temperaturas, no congeladas. Es mejor no utilizar hielo seco porque produce congelamiento de las muestras y estas pueden romper los envases de vidrio, además también puede producir un cambio en el pH.

La tabla - Anexo B describe la cantidad de muestra requerida, envase, método de preservación y tiempo de almacenamiento que se sugiere para cada tipo de parámetro.

1.2.4 TRAZABILIDAD DE LAS MUESTRAS

Al proceso de llevar el rastro del manejo de una muestra desde el momento de la toma, análisis hasta la disposición final se le conoce como trazabilidad de las muestras. Este proceso es usado para demostrar el control de la muestra cuando los datos son requeridos para objetivos de regulación, sin embargo, también es útil para controles de rutina [10].

Para garantizar la trazabilidad de las muestras, se utilizan “cadenas de custodia”, las cuales son formatos impresos diseñados para la recolección y toma de datos en el campo. La utilización de cadenas de custodia adecuadamente diseñadas asegurará también la integridad del reporte de los datos del análisis.

Los siguientes puntos resumen los aspectos de un típico procedimiento de cadena de custodia:

- **Identificación de las muestras a través de etiquetas (código de barras):** Es necesario utilizar etiquetas para evitar que las muestras se confundan. Etiquetas adhesivas pueden ser usadas. La información en las etiquetas debe incluir: número de muestra (número único que identifique la muestra), tipo de muestra, nombre de la persona que muestrea, fecha y hora de la toma de muestra, sitio de toma de muestra y preservante utilizado. Las etiquetas deben ser pegadas al envase antes de la toma o inmediatamente después de realizada ésta.
- **Sellado de las muestras:** Estos deben ser utilizados de tal manera que se pueda detectar si existe algún intento de alteración no autorizada a la muestra.
- **Libro de Registro:** Registrar toda la información referente a las mediciones de campo. Incluir en la bitácora: el objetivo de la toma de muestra, punto de toma de muestra, nombre y dirección del contacto, productor del material a ser analizado y dirección, referencias del sitio y fotografías.
- **Cadenas de Custodia para registro:** Llenar una cadena de custodia por cada muestra o grupo de muestras. Incluye la siguiente información: número de muestra, firma de la persona que muestrea, hora, fecha, dirección, tipo de muestra, requerimientos de preservación, firmas de las personas encargadas. Todos los datos deben ser llenados en el momento y lugar de la toma de la muestra.

- Hoja del pedido de análisis: Esta hoja acompaña las muestras al laboratorio. La persona encargada de la toma de muestra llena los datos pertinentes que son básicamente los mismos que se guardan en el cuaderno de registro. La parte del laboratorio debe ser llenado por el personal del laboratorio. Estos datos son el nombre de la persona que recibe la muestra, número de muestra del laboratorio, fecha de recepción de la muestra, condiciones de cada muestra, y parámetros a ser analizados.
- Envío de la muestra al laboratorio: La muestra debe ser enviada al laboratorio lo más pronto posible, si se puede, apenas se toma la muestra, y si no, ésta dura hasta dos días después de tomada.
- Recepción e ingreso de las muestras: En el laboratorio, el custodio de las muestras revisa la condición de las mismas y la información de las etiquetas, y la compara con la cadena de custodia antes de aceptarlas para su análisis. Después de aceptarla, el custodio le asigna un número de laboratorio, ingresa el número y los datos de la muestra y la almacena en un cuarto seguro o en un cuarto frío a la temperatura requerida hasta que ésta sea asignada a un analista.
- Asignación de la muestra a un analista: Generalmente el jefe del laboratorio es quien asigna las muestras para su análisis. Una vez que la muestra está en el laboratorio, el supervisor o el analista es responsable de su custodia.

- **Eliminación:** Las muestras deben ser almacenadas adecuadamente hasta que hayan sido analizadas. Después pueden ser eliminadas de acuerdo a las regulaciones existentes [10].

1.2.5 ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD EN LA TOMA DE MUESTRA

La misión de un laboratorio de análisis es producir resultados que son válidos, certeros y de calidad conocida. Todas las mediciones están sujetas a un error que puede ser sistemático o al azar. El aseguramiento de la calidad es un programa diseñado para que este proceso de medición sea lo más confiable posible. Los procedimientos de aseguramiento de la calidad están diseñados para determinar las posibles fuentes de error [10].

Hay diversas fuentes por las que la muestra puede ser contaminada, las siguientes precauciones, aquí detalladas, deben ser tomadas para prevenir cualquier contaminación o deterioro de la misma:

- Utilizar recipientes nuevos, si son reutilizados limpiarlos escrupulosamente antes de ser usados, con agua caliente y detergente de laboratorio, deben ser enjuagados con agua corriente y después con agua destilada.
- Las botellas limpias deben ser almacenadas en bolsas plásticas hasta el momento de ser utilizadas.

- Utilizar sólo el recipiente recomendado para cada tipo de muestra. Usar preservantes libres de contaminantes.
- La parte interior de las botellas y tapas no deben ser tocadas.
- Las botellas por usar deben permanecer tapadas hasta su uso.
- Mantener las botellas con y sin muestras dentro de las heladeras
- La limpieza del vehículo de transporte es esencial para evitar la contaminación
- El humo de los cigarrillos y combustión pueden contaminar las muestras con metales pesados.

Para evitar el deterioro de las muestras se debe tener en cuenta que no se debe permitir que las muestras se calienten, deben almacenarse en contenedores que permitan enfriarlas a unos 4°C, las heladeras deben ser acondicionados con hielo en cantidades suficientes.

Las muestras deben ser enviadas al laboratorio sin demora, de manera que estas lleguen de preferencia dentro de las 24 horas de obtenidas [8].

1.2.6 ANÁLISIS IN SITU

La medición in situ es realizada en el campo, en el momento de la toma de muestra. Esto se practica debido a que ciertas características de la muestra no son estables y pueden sufrir alteraciones al ser transportadas al laboratorio.

Son varios los parámetros que pueden ser analizados in situ, pero para fines de realización de este trabajo, se presta especial interés en el análisis de pH y temperatura.

1.2.6.1 MEDICIÓN DEL pH

La medición del pH es una de las pruebas más importantes y utilizadas en el control de procesos de aguas residuales, como son neutralización, precipitación, coagulación, desinfección y control de corrosión. Todos estos procesos son dependientes del pH.

Para la medición del pH, el método que se utiliza es el método electrométrico, cuyo principio básico de funcionamiento es la determinación de la actividad de los iones hidrógeno mediante medición potenciométrica utilizando un electrodo estándar de vidrio y un electrodo de referencia [10].

El electrodo de vidrio está libre de interferencias causadas por el color, turbidez, oxidantes, o alta salinidad de la muestra.

El pH es afectado por la temperatura en dos formas:

- Efectos mecánicos que son causados por cambios en las propiedades del electrodo, al aumentar la temperatura los electrodos tardan en alcanzar la estabilidad térmica.

- Efectos químicos causados por cambios en el equilibrio.

Para la medición del pH se utiliza un pHmetro que consiste en un potenciómetro, un electrodo de vidrio y un dispositivo para compensar la temperatura.

En pruebas de rutina se utiliza un pHmetro preciso y reproducible con una resolución de 0,1 unidades de pH, con un rango de 0 a 14 y equipado con un compensador de temperatura.

1.2.6.2 MEDICIÓN DE TEMPERATURA

La medición de la temperatura es utilizada para cálculos de alcalinidad, en estudios de saturación y estabilidad con respecto al carbonato de calcio, en el cálculo de salinidad, y en otras operaciones de laboratorio.

Las temperaturas elevadas de la descarga de agua pueden tener un impacto ecológico muy grande. Este impacto puede ser tan fuerte como el que producen los contaminantes químicos [1].

Al ser descargada agua con temperatura mayor a 35°C produce:

- Reducción de oxígeno disuelto en la masa de agua
- Aumento de la velocidad de las reacciones químicas, ocasionando que se oxiden algunos compuestos, lo cual reduce la cantidad de oxígeno disuelto
- Los organismos acuáticos al no estar acostumbrados a otras temperaturas pueden morir asfixiados, ya que su metabolismo es acelerado por el calor y necesitan respirar mayor cantidad de oxígeno.

1.3 MÉTODOS DE TOMA DE MUESTRA

El monitoreo de la calidad del agua requiere tomas de muestras representativas utilizando una metodología apropiada. En general, los métodos de toma de muestra se clasifican en manuales y automáticos [11].

1.3.1 MÉTODOS MANUALES

Requiere un uso mínimo de equipos, pero puede resultar muy largo en un programa de toma de muestra extenso. Requiere de técnicos entrenados, y, al ser ésta generalmente para regulación o investigación, son necesarias complejas técnicas de toma manual de muestra.

1.3.2 TÉCNICAS AUTOMATIZADAS

El acelerado incremento de la industria y la explotación inmoderada de los recursos naturales hacen que cada día los problemas ambientales sean más complejos y requieran la búsqueda de soluciones eficaces e inmediatas. Una de las áreas que más apoya al análisis ambiental en el monitoreo de procesos de sistemas ambientales es la instrumentación mediante sistemas electrónicos y computarizados, la cual permite monitorear y controlar las variables involucradas en estos procesos [12].

1.3.3 MUESTREADORES AUTOMÁTICOS

La utilización de técnicas automatizadas de toma de muestra es cada vez mayor debido a sus múltiples ventajas, como son, versatilidad y confiabilidad, facilidad para realizar toma de muestras con mayor frecuencia, reducción de errores humanos que ocurren en la toma manual de muestra, entre otras.

Los muestreadores automáticos están disponibles en distintos niveles de sofisticación, desempeño, confiabilidad, mecánica y costos.

No todos los automuestreadores son ideales para la misma situación. Para su selección, las siguientes variables deben ser tomadas en cuenta:

- Variación de las características del agua con el tiempo
- Variación del caudal con el tiempo
- La gravedad específica del líquido y la concentración de los sólidos suspendidos
- Presencia de materia flotante

Los factores que también deben ser tomados en cuenta durante el proceso de selección del automuestreador son:

- El alcance que se necesite
- La dificultad para su instalación
- El grado de exactitud que se requiera

Hay varias ventajas en la utilización de un muestreador automático, entre ellas están la obtención de muestras constantemente, el uso mínimo de mano de obra para la toma de muestra, y la posibilidad de obtener mayor número de muestras en distintas botellas, dando la posibilidad de analizar por separado cada una.

CAPÍTULO 2

2 MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describe el método utilizado, las pruebas realizadas y el desarrollo del método en sí. Siguiendo esta secuencia, se explica la metodología estándar de validación de un método en términos generales y así mismo, las ecuaciones utilizadas para la obtención de los resultados presentados, los materiales, métodos y proceso de validación utilizados en este estudio.

2.1 VALIDACIÓN DE UN MÉTODO

Antes de introducir un nuevo método para ser usado en el laboratorio, debe confirmarse que éste es apto para cumplir con el fin previsto. La validación es la confirmación por pruebas y la provisión de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico propuesto [13].

El método debe ser validado:

- Antes de ser introducido y utilizado como método de rutina

- Cuando un método ya validado cambia alguna de sus condiciones
- Cuando se desarrolla un nuevo método
- Cuando se quiere establecer mejoras en un método, o ampliar su alcance
- Cuando se debe mostrar la equivalencia entre dos métodos [14]

En la Tabla No. 2.1 se detalla el esquema del proceso de validación:

Tabla No. 2.1 - Esquema del proceso de validación [15]

Necesidad Analítica	Establece la necesidad de validar un método de análisis
Método	Selección de un método analítico en base a bibliografía. Comprende la elaboración de un procedimiento de ensayo donde se detalla todos los aspectos técnicos y de calidad del método.
Puesta a punto	Actividad previa a la validación. Permite conocer más a fondo el método, verificar su correcto funcionamiento y determinar variables a controlar.
Elección de los parámetros de validación	Son características que evalúan el funcionamiento de un método y establecen la base para la validación de un método de ensayo. Entre los parámetros a verificar se tiene: linealidad, precisión de repetibilidad, precisión de reproducibilidad, exactitud, robustez
Fijación de objetivos	Deben ser especificados antes de la validación. Para esta actividad es necesario recurrir a bibliografía, normas, o experiencia obtenida en la puesta a punto o experiencia en análisis previos.
Diseño experimental y estadístico	Organización de todas las actividades que se llevarán a cabo con las muestras que se disponen para la validación durante el número de días dispuestos. Incluye además el tratamiento estadístico que se va a aplicar a los datos obtenidos, para obtener como resultado final los valores de los parámetros de validación.
Realización del diseño experimental	Durante la realización de las actividades propuestas es importante el llevar registros ordenados donde se indiquen los detalles y observaciones de los ensayos realizados.
Declaración del método validado	Una vez comprobado el cumplimiento con los objetivos, se declara al método validado el cual se evidencia mediante los siguientes registros elaborados: el origen de la necesidad analítica, el borrador del método con todos sus documentos, los parámetros de validación seleccionados junto con sus objetivos, el diseño experimental y estadístico realizado, el tratamiento estadístico de los datos obtenidos. Finalmente, el procedimiento será difundido en todo el laboratorio.

2.1.1 PROCESO DE VALIDACIÓN

El proceso de validación está conformado por una serie de parámetros a tomar en cuenta. La siguiente descripción presenta con más de detalle ciertos puntos del proceso de validación.

2.1.1.1 MÉTODO DE ENSAYO

Una vez establecida la necesidad analítica, se procede a elegir el método más apropiado para el requerimiento que se tenga.

Para determinar si un método de ensayo es eficiente, se puede utilizar una de las siguientes técnicas:

- Calibración utilizando patrones o materiales de referencia
- Comparación de resultados alcanzados con otros métodos
- Evaluación sistemática de los factores que influyen en los resultados

2.1.1.2 PUESTA A PUNTO

Es una actividad en la que se afina el proceso del método hasta obtener respuestas aceptables y consistentes. En este paso es donde se va prestando especial atención a los diversos parámetros instrumentales de aplicación.

2.1.1.3 PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

En el proceso de validación de un método, es necesario determinar los errores que se pueden presentar en las mediciones, evaluarlos y establecer su magnitud. Es indispensable conocer la exactitud del método, ya que, al saber que los datos son fiables, permitirá establecer un sistema de calidad eficiente.

La selección de parámetros a establecer, detallados a continuación, varía de acuerdo al tipo de ensayo que se va a validar y el alcance del método.

2.1.1.3.1 EXACTITUD

Es el grado de concordancia entre el valor real y el valor medido. Para conocer este parámetro se realizan comparaciones con un valor de referencia. Se debe comparar la media de los valores obtenidos en el ensayo con el valor de referencia establecido.

El porcentaje de recuperación se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\%Recuperación = \frac{X_{obtenido}}{X_{esperado}} \times 100 \quad (2.1)$$

donde,

$X_{obtenido}$ es el resultado obtenido

$X_{esperado}$ es el valor teórico del mismo

La exactitud se expresa en términos de errores que corresponden a una medida inversa de la exactitud. Mientras más pequeño es el error, mayor es la exactitud [16].

Si $\%Recuperación > 100$ entonces,

$$\%Error = \%Recuperación - 100 \quad (2.2)$$

Si $\%Recuperación < 100$ entonces,

$$\%Error = 100 - \%Recuperación \quad (2.3)$$

Por medio de este valor se puede observar también la robustez del método, la cual se define como la resistencia de un método a interferencias externas.

De igual forma, se puede determinar la exactitud del método estableciendo una correlación lineal, realizando un gráfico que confronte los valores obtenidos con el método a validar versus los valores de referencia.

Se obtiene el coeficiente de correlación lineal (r) mediante la ecuación:

$$r_k = \frac{\sum_{i=1}^{N-k} (x_i - \bar{x}) \cdot (y_{i+k} - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N-k} (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=k+1}^N (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2.4)$$

Donde,

r es el coeficiente de correlación lineal

x_i valor individual de referencia

\bar{x} es la media de valores de referencia

y_i valor individual obtenido con el método

\bar{y} es la media de los valores del método

2.1.1.3.2 PRECISIÓN

Este parámetro indica la medida del error aleatorio o indeterminado de un análisis. La precisión se origina por distintas fuentes de variabilidad dentro del análisis, como son: instrumento utilizado, analista, muestra, etc.

Para evaluar la precisión se utilizan los parámetros de desviación estándar y coeficiente de variación. A menor desviación estándar mayor será la precisión del conjunto de datos.

- Desviación Estándar.- Es una medida de la dispersión de la distribución de los resultados tomados en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad. A mayor precisión, menor desviación estándar.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(D1-D)^2}{N-1}} \quad (2.5)$$

- Coeficiente de Variación: Expresado generalmente en porcentaje, es el cociente entre la relación de la desviación estándar y la media de las muestras tomadas.

$$C.V.(%) = \frac{S}{X} \cdot 100 \quad (2.6)$$

Al hablar de precisión, se puede referir a ella en dos formas: precisión de repetibilidad y precisión de reproducibilidad.

“Se define la precisión de repetibilidad como la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas mensurando bajo las mismas condiciones de medición” [17].

“Las condiciones de repetibilidad son aquellas bajo las cuales los resultados independientes son obtenidos con el mismo método, sobre una muestra idéntica, en el mismo sitio, mismo analista, usando el mismo equipo y en intervalos cortos de tiempo” [18].

Se define la precisión de reproducibilidad como la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas mensurando bajo condiciones que cambian [17].

Las condiciones de reproducibilidad son aquellas bajo las cuales los resultados independientes son obtenidos con el mismo método, sobre una muestra idéntica, en diferentes sitios, por diferentes analistas, usando distintos equipos, etc [18].

2.1.1.4 FIJACIÓN DE OBJETIVOS

La fijación de objetivos a determinar está dada por la misma necesidad analítica, estos objetivos pueden ser, por ejemplo, la precisión y exactitud mínimas aceptables. También pueden ser fijados de acuerdo a fuentes bibliográficas o en base a la experiencia de resultados de la puesta a punto del método.

2.1.1.5 DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En este punto se establece el diseño del método a seguir, como son el número de muestras a tomar, el intervalo entre tomas de muestra, las empresas en que van a ser realizados los ensayos. El análisis estadístico de los resultados obtenidos puede incluir cálculos de desviación estándar, media, coeficientes de variación, pruebas t de student, etc.

2.1.1.6 PRUEBA T DE STUDENT PARA MUESTRAS EMPAREJADAS

En esta prueba se compara dos conjuntos de mediciones realizados por dos métodos diferentes. Uno será el método de prueba y el otro será el método de referencia (aceptado). Se calcula el valor estadístico de t y se lo compara con el valor tabulado para el número de lecturas efectuadas al nivel de confianza seleccionado. Cuando el valor de t excede el valor tabulado de t, entonces se dice que existe una diferencia significativa entre los resultados

de los métodos utilizados. Si t es menor al valor tabulado de t , entonces se acepta la hipótesis nula que dice que las medias son estadísticamente iguales [19].

Se realiza esta prueba con el fin determinar si con el método en prueba se obtienen resultados significativamente distintos o no. En esta prueba la variable es la diferencia entre los valores de las observaciones en lugar de los valores de las observaciones entre sí. Mediante esta prueba se acepta o se rechaza la hipótesis nula.

El valor de t es calculado según la siguiente relación:

$$t = \frac{D}{s} \sqrt{N} \quad (2.7)$$

Donde,

D es la media de las diferencias entre cada par de resultados

N es el tamaño de la muestra

2.2 MATERIALES Y EQUIPOS

Para la realización de este trabajo se utilizaron los siguientes materiales y equipos:

2.2.1 MATERIALES

- Guantes
- Botellas de vidrio ámbar de 250 mL para muestra homogenizada
- Botellas de plástico de 500 mL para muestra homogenizada

2.2.2 EQUIPOS

- Equipo Muestreador Portátil Teledyne Isco 6712
- Línea de Succión de vinilo
- Filtro de polietileno y acero inoxidable
- Sonda SDI 12 para pH y Temperatura
- Batería 946 y 923 para muestreador
- Botellas para toma de muestras
- phmetro con termocupla

El equipo automuestreador utilizado, sus partes y el método son descritos a continuación:

2.2.2.1 EQUIPO MUESTREADOR PORTÁTIL TELEDYNE ISCO 6712



Ilustración No.2.1 – Foto del equipo automuestreador portátil

Fuente: http://www.isco.com/WebProductFiles/Product_Literature/201/Portable_Samplers/FullSize_Portable_Samplers/6712_Fullsize_Portable_Sampler.pdf

Es un robot digital que toma muestras programadas. Éste opera básicamente con una bomba peristáltica, la cual succiona el volumen de agua que se va a tomar. La toma de muestra es realizada mediante una línea de succión, que consiste en una manguera de vinil, la cual de un lado está conectada a un filtro de acero inoxidable que va sumergido en la fuente de agua en donde va a ser tomada la muestra, por el otro lado va conectada a la bomba.

Cuando el equipo toma una muestra, lleva el líquido desde el filtro por la línea de succión a la bomba. El líquido fluye a través de la manguera y pasa por el detector de líquido hacia la manguera de descarga, y finalmente hacia las botellas receptoras de la muestra.

La Figura No. 2.1 detalla el esquema del automuestreador y sus partes.

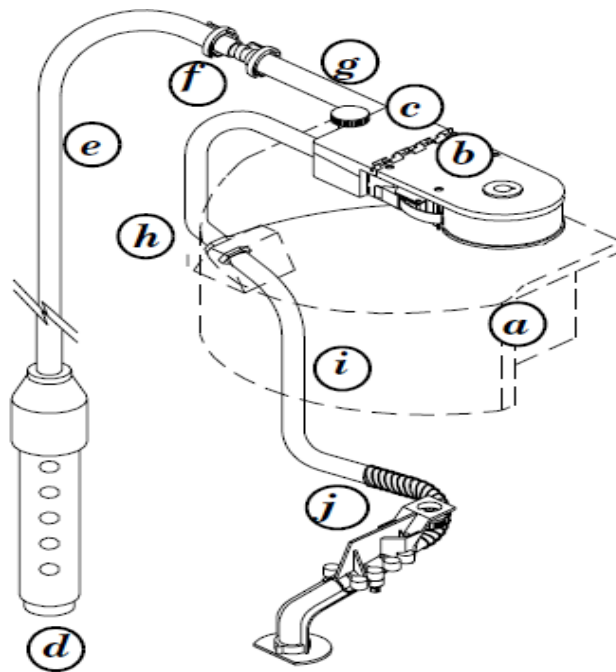


Ilustración No. 2.2 - Partes del automuestreador portátil

Fuente: Manual de Operación de Automuestreador Portátil Teledyne Isco 6712

Detalle de Partes según la Ilustración No. 2.2

- a. Panel de control
- b. Bomba peristáltica
- c. Detector de líquidos

d. Filtro

e. Línea de Succión

f. Acople de acero inoxidable

g. La manguera de la bomba que va desde el puerto de entrada del detector de líquidos, por el puerto de descarga del mismo, por un lado del panel de control hasta el divisor.

h. Divisor

i. Manguera de descarga que va desde el divisor hasta el brazo distribuidor

j. Brazo distribuidor

Las siguientes descripciones corresponden a las partes principales del equipo muestreador portátil.

2.2.2.1.1 LÍNEA DE SUCCIÓN

La línea de succión comprende la manguera desde el punto de toma de muestra hasta la entrada de la bomba. Está hecha de vinilo. Esta puede ser cortada al tamaño que se desee.

2.2.2.1.2 FILTROS

Los filtros ayudan a prevenir que la línea de succión se obstruya con los sólidos de la muestra. El filtro que fue utilizado en este trabajo es un filtro de rutina de polipropileno con extremos de acero inoxidable.

2.2.2.1.3 SONDAS SDI 12

Sus siglas en inglés significan Interfase de Datos Seriales. Consiste en un colector de datos, sensor y microprocesadores diseñado para toma de datos ambientales. Este sensor es un elemento externo al equipo que debe ser conectado antes de ser encendido el muestreador, de otra manera la sonda no será reconocida por el equipo.

La colección de estos datos es obtenida por medio de uno o más sensores y una memoria, la cual recolecta y guarda los datos. La sonda toma una serie de datos, los promedia y produce el resultado en la unidad en la que se le haya programado. El microprocesador del sensor realiza los cálculos, transforma las lecturas del sensor a las unidades apropiadas y transfiere los datos a la memoria.

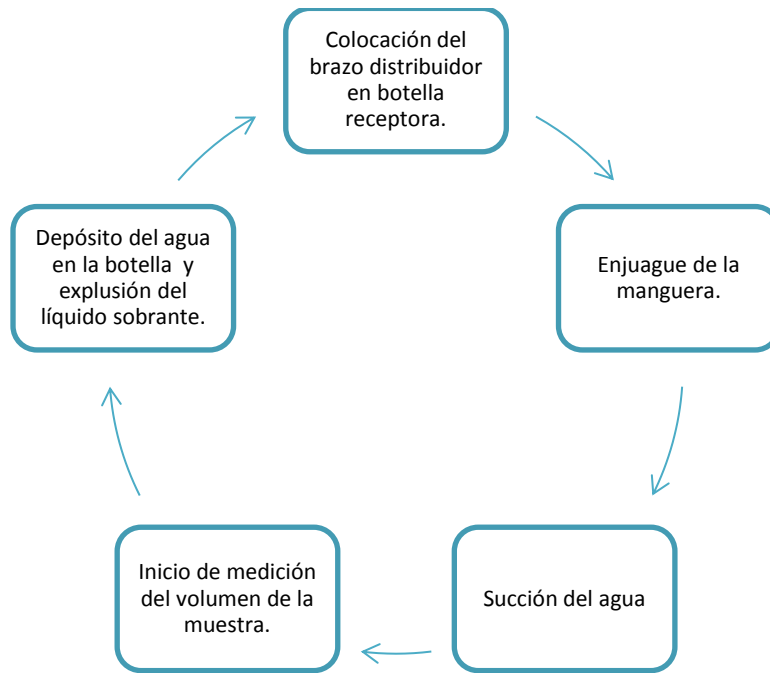


Ilustración No. 2.3 - Diagrama del ciclo de toma de muestra

Como se resume en la Ilustración No. 2.3, el ciclo automático de toma de muestra sigue el proceso descrito que se detalla en la siguiente subsección: Ciclo de Toma de muestra.

2.2.2.1.4 CICLO DE TOMA DE MUESTRA

El ciclo de toma de muestra, descrito en las siguientes líneas, es el proceso de toma de muestra individual del equipo, desde el momento en que inicia el movimiento del brazo distribuidor para tomar la muestra, hasta el momento en que ésta es depositada en la botella. El equipo realizará tantos ciclos como el número de muestras programadas [20].

En cada ciclo se realiza el siguiente proceso:

- El automuestreador mueve el brazo distribuidor hacia la botella donde va a ser descargada la muestra.
- La bomba succiona y expulsa el agua para enjuague de la manguera previo a la toma de muestra.
- Succión del agua.
- Cuando el sensor detecta el agua, el muestreador empieza a medir la muestra
- Después de depositada la muestra en la botella, el equipo expulsa el líquido sobrante.

La programación del automuestreador, la cantidad de muestra y la frecuencia con que va a ser tomada varía de acuerdo a las necesidades de toma de muestra.

El equipo tiene varias opciones de programación para toma de muestra, por ejemplo, puede tomar muestras compuestas en la misma botella, o puede dividir la misma alícuota tomada y depositarla en diferentes botellas. También es posible programarlo para que tome las muestras en función al caudal, de tal manera que cuando detecta que éste aumenta, toma una muestra. Puede también programarse para toma de muestra en función de cambio de pH y temperatura, entre otras.

2.3 PROCESO DE VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Para realizar la validación de este método se llevaron a cabo las siguientes actividades:

2.3.1 NECESIDAD ANALITICA

Se encontró necesario el desarrollo y validación de un método de toma automática de muestras de aguas residuales utilizando un muestreador automático, monitoreando cada diez minutos los valores de pH y temperatura in situ y tomando muestras de 500 mL cada hora durante ocho horas, para obtención de muestras compuestas.

2.3.2 PUESTA A PUNTO

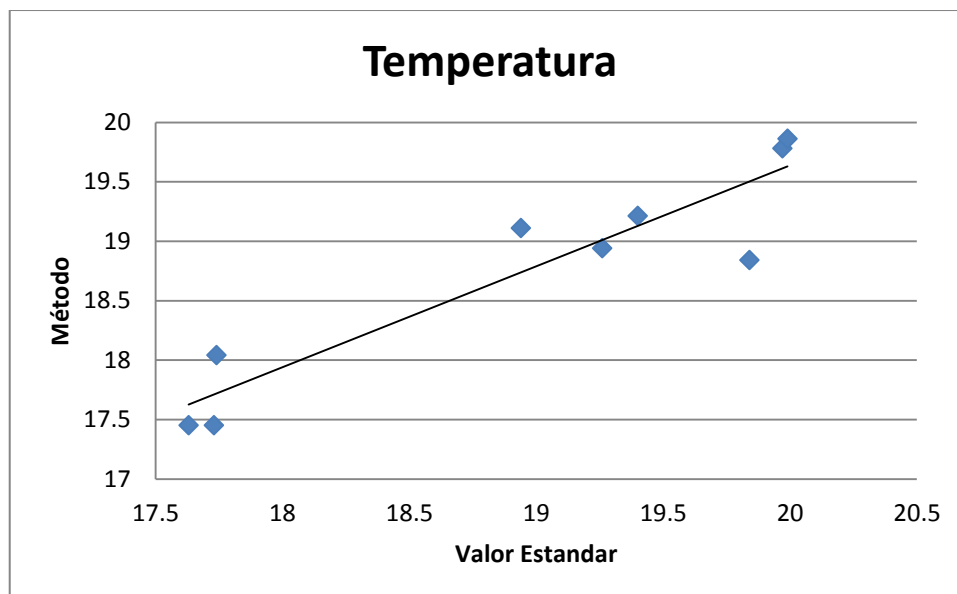
En primer lugar se realizó la revisión bibliográfica para conocer el funcionamiento del equipo y los requerimientos y necesidades para que el método pudiera ser desarrollado. Se realizaron pruebas con el equipo para conocer su funcionamiento, tanto dentro del CESAQ como en diferentes empresas. Se realizaron también pruebas del volumen de la muestra, que el equipo estaba tomando, estas fueron realizadas desconectando la manguera que va al brazo distribuido y colocándola directamente en una probeta calibrada.

A la vez que la sonda SDI 12 fue calibrada, se hizo lo mismo con el pHímetro que iba a ser utilizado para la medición manual.

Inicialmente, en la medición de temperatura, la forma en la que se midió manualmente la temperatura fue tomando con una jarra un poco de agua cerca de la sonda y se introdujo el electrodo. Al hacerlo de esta forma, los valores obtenidos diferían de manera importante de los datos tomados por el automuestreador.

En el gráfico No. 2.1 se muestra la correlación lineal que existe entre los datos tomados manualmente y los datos tomados por el equipo.

Gráfico No. 2.1 - Correlación lineal temperatura



Al ver que los datos diferían de esta forma, se decidió realizar la medición manual de manera distinta: en lugar de sacar una alícuota de agua con la jarra, se introdujo

directamente el electrodo junto a la sonda SDI 12 del automuestreador. Finalmente los datos presentaron cercanía entre ellos.

El equipo mostró inestabilidad en las primeras mediciones de pH y temperatura, por lo que se considera importante dejar estabilizar el equipo por 20 minutos.

2.3.3 PARÁMETROS DE VALIDACIÓN Y OBJETIVOS

- Precisión de Repetibilidad.- Obtener un coeficiente de variación (CV) en condiciones de repetibilidad menor o igual al 10%.
- Precisión de Reproducibilidad.- Obtener un coeficiente de variación (CV) en condiciones de reproducibilidad menor o igual al 10%.
- Exactitud.- Determinar la correlación lineal entre el valor del método (automuestreador) y el valor de referencia (manual), con un coeficiente de correlación igual o mayor a 0,90. Porcentaje de error menor o igual a 10%.
- Robustez.- Obtener un error menor o igual al 10%.

2.3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

La validación del método fue desarrollada en tres empresas:

- Empresa 1. En esta empresa se realiza el proceso de faenamiento de pollos hasta su empaque y producen aguas residuales con desechos orgánicos.

La jornada de trabajo es de 24 horas al día, la descarga es continua. En esta empresa los ensayos fueron realizados del 27 al 29 de junio de 2012. Para descarga de aguas residuales tienen un vertedero rectangular. En esta empresa se realizó la toma de muestra del tubo de descarga del agua.

- Empresa 2. En esta empresa se producen productos (alimentos y bebidas) perecederos, las aguas residuales contienen descargas orgánicas.

La jornada de trabajo es de 9:00 de la mañana a 5:00 de la tarde. Los ensayos fueron realizados los días 9, 10 y 12 de julio de 2012. Para la descarga de las aguas residuales, la empresa cuenta con un vertedero pequeño en forma de V. En esta empresa se realizaron las toma de muestras cerca del vertedero.

- Empresa 3. En esta empresa, al igual que la empresa 1, se dedican al faenamiento y empacado de aves, produciendo aguas residuales con desechos orgánicos. Para la descarga de las aguas residuales tienen un vertedero pequeño en forma de V. En esta empresa se realizaron los toma de muestras cerca del vertedero.

La jornada de trabajo empieza a las cinco de la mañana y concluye a la 1 de la tarde. Los ensayos en esta empresa fueron realizados del 18 al 20 de julio de 2012.

En cada una de las empresas se tomaron muestras durante la jornada de ocho horas de funcionamiento de la planta.

Se realizaron tomas automáticas de muestras con el automuestreador y a la vez se hicieron tomas de muestras manuales. El volumen tomado fue de 500 mL cada hora en condiciones de repetibilidad.

Al final de las ocho horas, tanto las muestras tomadas manualmente como las tomadas por el equipo fueron homogenizadas por separado y divididas en diferentes botellas para ser preservadas y llevadas al laboratorio para posteriores análisis.

Los monitoreos automáticos de pH y temperatura fueron realizados también durante ocho horas, y la toma de datos fue realizada cada diez minutos. A la vez se realizaron estas mediciones de manera manual.

Este protocolo se repitió por tres días en tres empresas distintas en condiciones de reproducibilidad

Se realizaron análisis de DQO y aceites y grasas de una de las tres empresas para determinar si existió contaminación cruzada en las muestras tomadas por el equipo. Para este fin las muestras fueron homogenizadas al cabo de las ocho horas y se tomaron 250 mL de muestra en un frasco de vidrio ámbar.

Las muestras que fueron llevadas al laboratorio para análisis, fueron preservadas con H_2SO_4 a un $\text{pH} < 2$ y almacenadas a 4°C .

2.3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para el análisis estadístico se evaluó la exactitud de los resultados mediante la comparación de los valores obtenidos con el equipo y los valores obtenidos con la medición manual. Para esto se realizó la prueba t de student para comprobar si había diferencias en las medias. Se calculó también el porcentaje de recuperación y restando ese valor de 100 se obtuvo el valor del error.

Se calculó el porcentaje de repetibilidad expresado como coeficiente de variación, calculando la media de las mediciones de los tres días en las tres diferentes empresas, tanto de variable de temperatura como de pH. Se calculó también de esta forma la precisión de reproducibilidad.

Después de las tablas de repetibilidad y reproducibilidad de pH y temperatura, se resumió en una sola tabla los resultados de las tres empresas para cada parámetro.

Se obtuvo la correlación lineal entre los valores del equipo y los valores manuales de las dos variables.

Se observó la robustez del equipo mediante el cálculo del error de los resultados obtenidos en análisis de DQO y aceites y grasas.

CAPÍTULO 3

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan las tablas de los resultados obtenidos y su análisis. La presentación de resultados está dividida en cuatro partes de acuerdo al análisis realizado. Estas partes son desarrollo del método de toma automática de muestras de aguas residuales utilizando un robot automuestreador portátil, Precisión y Exactitud del pH, Precisión y Exactitud de medición de temperatura y Robustez del método.

3.1 DESARROLLO DEL MÉTODO DE TOMA AUTOMÁTICA DE MUESTRAS DE AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO UN ROBOT AUTOMUESTREADOR PORTÁTIL.

Para el análisis de datos tenemos cuatro variables cuantitativas como son:

- pH con automuestreador
- pH con pHmetro manual
- Temperatura °C con automuestreador
- Temperatura °C manual (pHmetro con termocupla)

Las mediciones fueron tomadas en Pronaca, primera empresa representada con número 1, Grupo Oro, segunda empresa representada con el número 2 y en Pofasa, tercera empresa, representada con el número 3.

Cada día se realizaron tomas de 500 mL de agua cada hora tanto con el automuestreador como manualmente. Con el fin de obtener una muestra compuesta representativa, al final de las ocho horas se homogeneizaron las muestras tomadas con el equipo y se tomaron las alícuotas necesarias, se las preservó y fueron llevadas al laboratorio para posteriores análisis y se siguió el mismo protocolo con las muestras tomadas manualmente, de tal forma que al final del día de trabajo se obtuvieron muestras manuales y muestras del automuestreador.

En el laboratorio fueron realizados análisis de DQO y aceites y grasas para comprobar que en el método automático no habría interferencias por contaminación cruzada, debido a residuos de muestra en las mangueras o en las botellas. Con los resultados de estos análisis fue posible verificar la robustez del método.

Al quedar las botellas del automuestreador abiertas durante todo el proceso de toma de muestra, a pesar de que el sitio donde se colocan las botellas para las muestras queda cerrado, existía la duda de si al no cerrar herméticamente las botellas, ni llenarlas completamente, podría ocurrir un cambio en el valor de DQO. Al comparar los valores de DQO de las muestras tomadas manualmente con los resultados de las muestras tomadas

automáticamente, el error entre ellas se encuentra por debajo de 10% que es el límite que ha sido establecido.

Al encontrarse el filtro y la manguera del automuestreador sumergido en un mismo lugar de la fuente que va a ser muestreada, presenta menos riesgos de error que la toma manual de las muestras como pueden ser las fallas humanas del técnico.

Otra ventaja que presenta el automuestreador es que puede ser programado de acuerdo a las necesidades y variaciones que se presenten, es decir, puede detectar una variación en el caudal del agua y tomar una muestra en ese momento, por tanto, facilita el monitoreo de las características del agua durante todo la jornada, no solamente cada hora, permitiendo así tener conocimiento del comportamiento general de la descarga durante todo el día.

Se realizó la determinación de pH y temperatura en las aguas residuales con el automuestreador. El método de validación que se utilizó es el método por comparación con método manual acreditado de medición de pH y Temperatura in situ. El estándar utilizado es el valor obtenido por medición manual.

Se realizó la toma de aproximadamente 44 lecturas por día de pH y 44 lecturas de temperatura por día durante tres días en cada empresa.

La Tabla No. 3.2 resume las mediciones de pH y temperatura, cantidad de mediciones y las horas de monitoreo realizadas en las tres empresas.

Tabla No. 3.2 - Resumen de mediciones de ph y temperatura en las tres empresas

EMPRESA	DÍA	NÚMERO DE MUESTRAS	HORARIO	$\mu T^{\circ}C$ AUTOMUESTREADOR	$\mu T^{\circ}C$ MANUAL	μpH AUTOMUESTREADOR	μpH MANUA	VOLUMEN MUESTREADO (L)
1	1	44	10:00 - 17:10	18.04	17.74	8.13	7.90	8
	2	43	08:40 - 15:40	17.45	17.73	7.94	7.85	8
	3	43	08:10 - 15:10	17.45	17.63	8.08	7.90	8
2	1	44	09:50 - 17:00	19.11	18.94	6.13	6.24	8
	2	42	09:10 - 16:00	18.84	19.84	6.29	6.43	8
	3	43	09:30 - 16:30	18.94	19.26	6.00	6.24	8
3	1	43	05:30 - 12:30	19.21	19.40	6.90	6.60	8
	2	43	05:30 - 12:30	19.78	19.97	7.34	7.30	8
	3	43	05:20 - 12:20	19.86	19.99	7.46	7.31	8

3.2 PRECISIÓN Y EXACTITUD DE MEDICIÓN DE pH

La reproducibilidad y la repetibilidad representan la precisión del método. Aquí se evalúa la precisión del método de monitoreo de pH con el automuestreador.

La Tabla No. 3.3 resume las mediciones de pH tomadas en las tres empresas en las que se validó el método.

Para la obtención de la la Tabla No. 3.3 se realizó el cálculo de la media aritmética de los valores de pH obtenidos por el automuestreador durante las ocho horas de cada día. Como

valor de referencia se tomaron las medias aritméticas de los valores de pH obtenidos de manera manual.

Se calculó también la desviación estándar de los datos tomados por el automuestreador con la ecuación 2.5

Se obtuvo el valor de Coeficiente de Variación (CV) con la ecuación 2.6, el porcentaje de recuperación con la ecuación 2.1 y el porcentaje de error según ecuación 2.3

Tabla No. 3.3 - Repetibilidad, reproducibilidad en medición de pH de las tres empresas

LUGAR DE MUESTREO		LECTURAS PROMEDIO POR HORA								Manual (St. Ref.)	Automuestreador (media)	s	% C.V. Repetibilidad	% Recuperación	% Error
EMPRESA 1		1	2	3	4	5	6	7	8						
DÍA	Fecha														
1	27/06/2012	7,7	8,2	8,2	8,1	8,2	8,2	8,2	8,2	7,90	8,13	0,18	2,16%	102,85	
2	28/06/2012	6,3	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,1	8,1	7,85	7,94	0,66	8,36%	101,11	
3	29/06/2012	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	7,9	8,1	8,1	7,90	8,08	0,07	0,88%	102,22	
Media											8,05	0,30	3,80%	102,06	2,06
s											0,39				
CVPrecisión de Reproducibilidad											4,83%				
EMPRESA 2															
1	09/07/12		6,2	5,9	6,1	6,1	6,2	6,1	6,3	6,24	6,13	0,13	2,05%	98,21	
2	10/07/12	7,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,2	6,3	6,3	6,43	6,29	0,34	5,41%	97,78	
3	12/07/12	6,6	6,1	6	6	5,9	5,9	5,9	5,6	6,24	6,00	0,28	4,71%	96,15	
Media											6,14	0,25	4,06%	97,38	2,62
s											0,29				
CVPrecisión de Reproducibilidad											4,65%				
EMPRESA 3															
1	18/07/2012	7,6	6,8	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,60	6,9	0,39	5,71%	104,55	
2	19/07/2012	7,3	7,4	7,3	7,4	7,3	7,4	7,4	7,3	7,30	7,34	0,05	0,75%	100,55	
3	20/07/2012	7,5	7,4	7,5	7,5	7,4	7,5	7,6	7,3	7,31	7,46	0,05	0,73%	102,05	
Media											7,23	0,17	2,40%	102,38	2,38
s											0,32				
CVPrecisión de Reproducibilidad											4,55%				

- Podemos observar que los valores de repetibilidad y reproducibilidad se encuentran dentro de los límites aceptables del 10%.
- En la Tabla No. 3.3 podemos ver que el coeficiente de repetibilidad del segundo día en la empresa 1 es mayor que los otros dos días, esto se debe a la primera medición realizada, se encuentra distante de la media, sin embargo el valor de CV no supera el 10% que es el límite aceptado.
- Vemos que el porcentaje de error está dentro de los límites del 10%
- Observamos que el primer dato de %CV en la tercera empresa es más alto que los otros dos días, esto se debe a que hay mayor variabilidad en la primera medición ocasionando que la precisión de repetibilidad sea mayor, sin embargo, el valor es menor al objetivo fijado (10%).
- El primer valor de pH de la empresa 2 fue eliminado debido a que el equipo presentó problemas de inestabilidad en el momento de la medición.

En la Tabla No. 3.4 se presenta el resumen de los resultados obtenidos de repetibilidad, reproducibilidad y porcentaje de recuperación de las tres empresas para la medición de pH. La precisión de repetibilidad del método es el valor mayor de CV del grupo, de igual manera la precisión de reproducibilidad, es el valor mayor del grupo. El porcentaje de recuperación, al igual que el porcentaje de error, es la media de los tres valores.

Tabla No. 3.4 - Repetibilidad y Reproducibilidad de pH del método

EMPRESA	Repetibilidad	Reproducibilidad	Recuperación %
1	3,80%	4,83%	102,06
2	4,06%	4,65%	97,38
3	2,40%	4,55%	102,38

Precisión de Repetibilidad: 4,06%

Precisión de Reproducibilidad: 4,83%

Recuperación : 100,61%

Error: 0,61%

- Vemos que estos valores promedio son menores al 10% valor que ha sido fijado como límite aceptable para la medición de pH.

Se evalúa la exactitud del método mediante el porcentaje de error, la prueba t de student y la correlación lineal.

Es importante resaltar que el Gráfico No. 3.2 no es una curva de calibración, más bien se trata de una correlación lineal que nos facilita observar cuán cercanos son los resultados de monitoreo manual a los resultados del automuestreador.

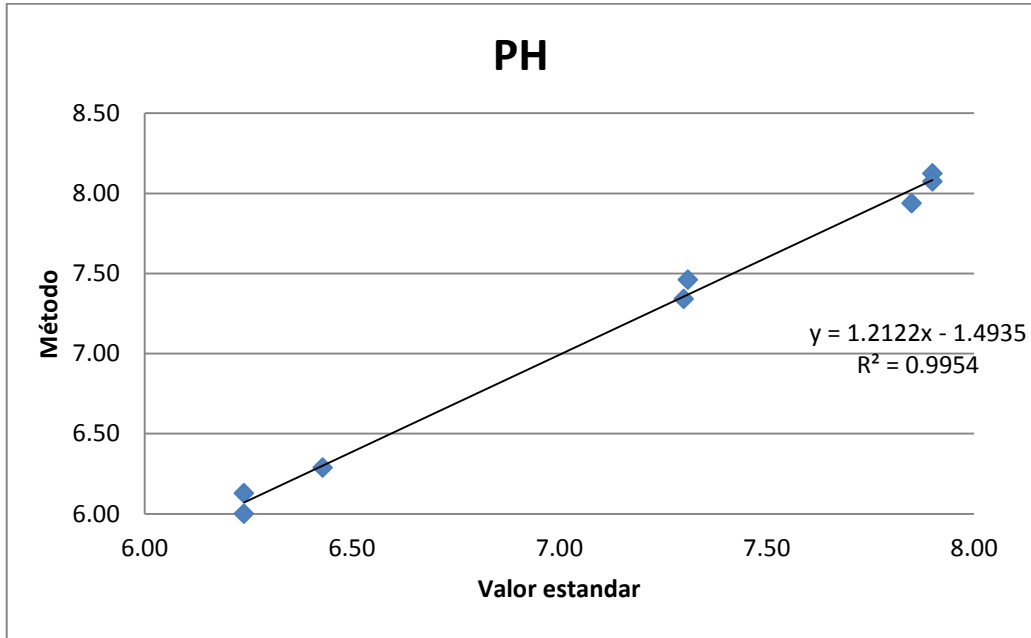
El cálculo de r fue realizado mediante la ecuación 2.4. En la tabla No. 3.5 Se muestra la tabla del cálculo de la correlación lineal (r)

Tabla No. 3.5 – Cálculo de coeficiente de correlación lineal - pH

	PH		$(X-\text{med}x)*(Y-\text{med}Y)$	$(X-\text{med}X)^2$	$(Y-\text{med}Y)^2$
	Valor St. (X)	Método (Y)			
	7.90	8.13	0.72	0.57	0.91
	7.85	7.94	0.54	0.50	0.59
	7.90	8.08	0.68	0.57	0.82
	6.24	6.13	0.94	0.82	1.08
	6.43	6.29	0.63	0.51	0.78
	6.24	6.00	1.06	0.82	1.37
	7.30	7.34	0.03	0.02	0.03
	7.31	7.46	0.05	0.03	0.08
SUMA:	57.17	57.35	4.65	3.84	5.67
MEDIA:	7.15	7.17			
r	1.00				
r ²	1.00				

R = 1, por tanto existe una correlación positiva perfecta. Existe una relación directa entre las dos variables, si una aumenta, la otra lo hace en igual proporción.

Gráfico No. 3.2 - Correlación lineal pH



Para esta relación se tomaron los datos de la media de cada día tanto de las mediciones manuales como de las automáticas.

- El valor para r como objetivo fijado es mayor a 0.90, por tanto se encuentra dentro del límite establecido

En la se muestran los resultados para la prueba t de student. El t calculado o estadístico se calcula con la ecuación 2.7. El t crítico de dos colas es un valor obtenido en tablas, valor con el cual se contrasta la hipótesis.

La distribución de los resultados responde a una distribución normal, cuya desviación puede estar hacia el lado positivo o hacia el lado negativo, por esta razón se trabaja con el valor crítico de t para dos colas.

Tabla No. 3.6 - Prueba t para medias de dos muestras emparejadas – pH

	<i>Estándar Ref.</i>	<i>Valor método</i>
Media	7,09	7,146478873
Varianza	0,49	0,725094567
Observaciones	71	71
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	70	
Estadístico t	1,60	
P(T<=t) dos colas	0,11	
Valor crítico de t (dos colas)	1,99	

Alfa: 0.05

Ho: La media de los resultados es estadísticamente igual al valor verdadero del estándar

Ha: La media de los resultados es diferente al valor verdadero del estándar

$$t: \begin{cases} H_0: \mu_1 = \mu_2 \\ H_A: \mu_1 \neq \mu_2 \end{cases}$$

De acuerdo a los resultados observamos que $t < t$ crítico, lo que significa que se acepta la hipótesis nula es decir que las características de las muestras tomadas del pH de diferentes maneras (manual y equipo) son estadísticamente iguales.

3.3 PRECISIÓN Y EXACTITUD PARA MEDICIÓN DE TEMPERATURA

La Tabla No. 3.3 resume las mediciones de pH tomadas en las tres empresas en las que se validó el método.

Como se describe en la Tabla No. 3.8, se realizó el análisis de repetibilidad y reproducibilidad para determinar la precisión del método de medición de temperatura con el automuestreador.

Los cálculos de los valores obtenidos para esta tabla se realizaron con el mismo criterio que fue descrito anteriormente para la Tabla No. 3.3

Tabla No. 3.7 - Repetibilidad y reproducibilidad en medición de temperatura

LUGAR DE MUESTREO		LECTURAS PROMEDIO POR HORA								Manual (Std. Ref.)	Automuestreador (media)	s	% C.V. Repetibilidad	% Recuperación	% Error
EMPRESA 1		1	2	3	4	5	6	7	8						
DÍA	Fecha														
1	27/06/2012	21,0	17,2	17,4	17,7	17,7	17,8	17,8	17,7	17,74	18,04	1,22	6,74%	101,68	
2	28/06/2012	18,5	16,9	16,9	17,0	17,1	18,4	17,4	17,4	17,73	17,45	0,65	3,71 %	98,42	
3	29/06/2012	17,2	17,1	17,1	17,1	17,3	18,7	17,9	17,2	17,63	17,45	0,57	3,27%	98,98	
Media											17,65	0,81	4,57 %	99,69	0,31%
s											0,87				
CVPrecisión de Reproducibilidad											4,93%				
EMPRESA 2															
1	09/07/12	21,5	16,6	19,9	18,7	19,3	19,0	19,1	18,8	18,94	19,11	1,36	7,12%	100,91	
2	10/07/12	15,2	17,9	18,9	19,5	19,9	19,4	19,9	20,0	19,84	18,84	1,62	8,63%	94,95	
3	12/07/12		17,9	18,7	19,1	19,0	19,4	19,1	19,4	19,26	18,94	0,52	2,74%	98,35	
Media											18,96	1,17	6,16%	98,07	1,93%
s											1,23				
CVPrecisión de Reproducibilidad											6,49 %				
EMPRESA 3															
1	18/07/2012	19,1	19,1	19,0	19,0	19,1	19,2	19,4	19,8	19,40	19,21	0,27	1,40%	99,03	
2	19/07/2012	18,9	19,2	17,9	19,7	19,8	20,8	21,2	20,7	19,97	19,78	1,11	5,59%	99,02	
3	20/07/2012	18,8	19,7	20,4	20,1	20,8	13,9	17,0	28,2	19,99	19,86	4,06	20,46%	99,36	
Media											19,62	1,81	9,15%	99,14	0,86%
s											2,35				
CVPrecisión de Reproducibilidad											11,96%				

- En la Tabla No. 3.7 podemos observar que los valores de repetibilidad, reproducibilidad y el porcentaje de error son menores a 10%, lo cual significa que se encuentran dentro de los límites establecidos.
- Podemos observar que los datos de CV en la empresa 2 son más elevados. Esto se debe a que la temperatura en esta empresa tenía un rango amplio de fluctuación. Por esta razón la desviación estándar es mayor especialmente en los dos primeros días, sin embargo no supera el límite establecido del 10%.
- Observamos que en el segundo día en la empresa 2, el porcentaje de recuperación es un poco más bajo que los demás días, sin embargo como porcentaje de error no supera el límite fijado.
- Podemos observar que los valores de % CV de los dos primeros días en la empresa 3 se mantienen bajos, especialmente en el primero. En el segundo día vemos fluctuaciones en la temperatura que ocasionan que la desviación estándar sea mayor.
- En el tercer día observamos que el valor de CV duplica el límite establecido. Este valor no se debe a la medición en sí, sino a que en este día, el proceso de tratamiento del agua terminó temprano y procedieron a lavar la planta, por esta razón hubo mucha variación en las temperaturas tanto en el método automático como en el método manual.

- En esta tabla los valores de porcentaje de recuperación se mantienen muy cercanos, y, el porcentaje de error es bajo, lo cual evidencia que el método se mantiene correcto.
- Se eliminó el primer valor de temperatura en el tercer día en la empresa 2 debido a que el equipo presentó inestabilidad en el momento de la medición.

Tabla No. 3.8 - Repetibilidad y reproducibilidad en medición de temperatura del método

EMPRESA	Repetibilidad	Reproducibilidad	Recuperación %
1	4,57%	4,93%	99,69
2	6,16%	6,49%	98,07
3	9,15%	11,96%	99,14

Precisión de Repetibilidad: 9,15%

Precisión de Reproducibilidad: 11,96%

Recuperación: 98,97%

Error: 1,03%

- Podemos ver que la repetibilidad está dentro del valor fijado, por el contrario, el valor de reproducibilidad se encuentra fuera de los límites. Es importante observar que este valor elevado no se debe al método, sino a las fluctuaciones de la toma de muestras del tercer día en la tercera empresa. Al observar los demás valores de

repetibilidad y reproducibilidad, podemos ver que todos cumplen con los objetivos de precisión fijados, así como el porcentaje de error.

Para evaluar la exactitud del método de medición de temperatura, se realizaron los siguientes análisis de correlación lineal y prueba t de student.

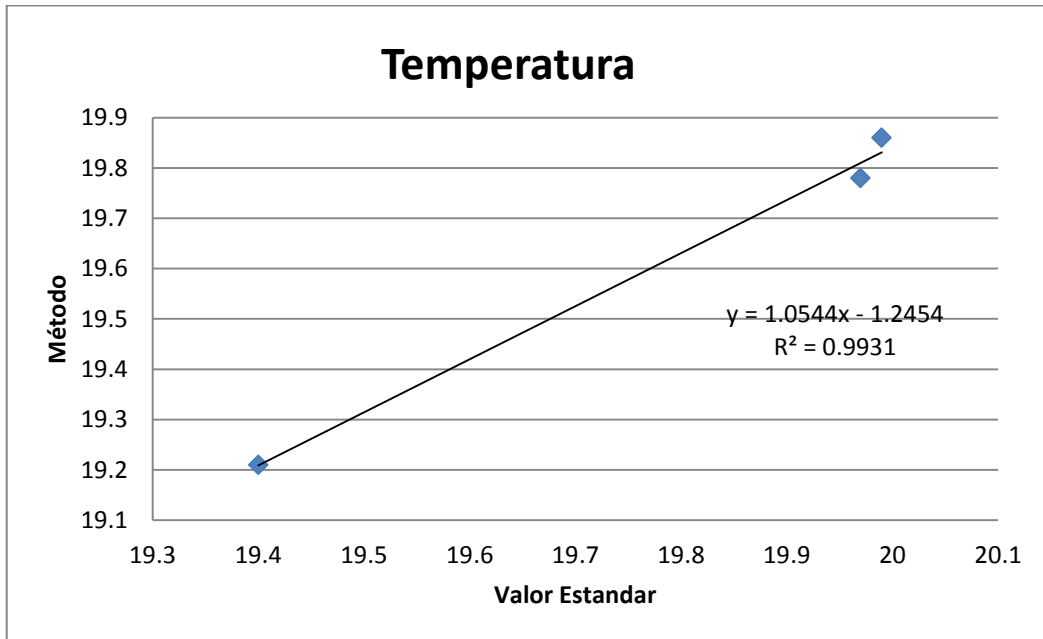
En La tabla No. 3.9 Se muestra el cálculo de r según la ecuación 2.4

Tabla No. 3.9 – Cálculo de coeficiente de correlación lineal - Temperatura

	TEMPERATURA				
	Valor St.(X)	Método (Y)	$(X-medx)*(Y-medY)$	$(X-medX)^2$	$(Y-medY)^2$
	19.4	19.21	0.16	0.15	0.17
	19.97	19.78	0.03	0.03	0.03
	19.99	19.86	0.05	0.04	0.06
SUMA:	59.36	58.85	0.24	0.22	0.25
MEDIA:	19.79	19.62			
r	1.00				
r²	0.99				

R = 1 , existe una correlación positiva perfecta entre las dos variables.

Gráfico No. 3.3 - Correlación lineal - temperatura



- La correlación lineal en la temperatura es mayor a 0,90, por tanto, está dentro del límite establecido.
- Este gráfico no es una curva de calibración, se trata de una correlación lineal entre las medias de los valores de medición manual versus las medias de los valores de medición con el automuestreador.

Tabla No. 3.10 - Prueba t para medias de dos muestras emparejadas. Temperatura

	<i>Estándar Ref</i>	<i>Valor Método</i>
Media	18,80	18,74
Varianza	3,21	3,23
Observaciones	71	71
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	70	
Estadístico t	0,68	
P(T<=t) dos colas	0,50	
Valor crítico de t (dos colas)	1,99	

De acuerdo a los resultados observamos que $t < t$ crítico, lo que significa que se acepta la hipótesis nula es decir que las características de las muestras tomadas de la temperatura (grados centígrados) de diferentes maneras (manual y equipo) son estadísticamente iguales.

3.4 ROBUSTEZ

Se realizaron pruebas adicionales con el fin de determinar la existencia de interferencias en las muestras tomadas que sean atribuibles al método. Estas pruebas fueron realizadas con las muestras tomadas en una sola empresa, en la que se consideró que tenía mayor relevancia para los parámetros que se decidió determinar.

Para realizar estos análisis, fue necesario homogeneizar las muestras tomadas durante las ocho horas y colocar una porción de esa muestra en un envase de vidrio ámbar y preservarlas. Este protocolo se siguió tanto con las muestras tomadas manualmente como con las muestras tomadas por el automuesteador.

La primera de las pruebas adicionales fue el análisis de DQO. Los resultados de estos análisis, junto con porcentajes de recuperación y error se encuentran detallados en la Tabla No. 3.11.

Tabla No. 3.11 - Porcentaje de error en pruebas adicionales. DQO

DQO				
Día	Muestra Automuestreador	Muestra Manual	% Recup.	% Error
1	77	79	97.47	2.53
2	58	55	105.45	5.45
3	59	64	92.19	7.81
Media			98.37	5.27

En los resultados del análisis de DQO podemos ver que el porcentaje de error es menor al 10%, valor que corresponde al límite establecido.

La segunda prueba adicional realizada fue de aceites y grasas para determinar si al muestrear con las mangueras quedaba algún residuo en ellas después del lavado

Tabla No. 3.12 - Porcentaje de error en pruebas adicionales. Aceites y grasas

ACEITES Y GRASAS		
Día	Muestra Automuestreador	Muestra Manual
1	<1	<1
2	<1	<1
3	<1	<1

Las muestras tomadas tanto manualmente como con el equipo presentan valores de aceites y grasas por debajo del límite de detección, por tanto, se puede decir que las muestras no presentan contaminación por el equipo utilizado.

CAPÍTULO 4

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El método desarrollado para la toma automática de muestras de aguas residuales por medio de un robot muestreador portátil presenta ventajas sobre el método manual, ya que con éste se evitan errores humanos, optimiza el tiempo de los técnicos de toma de muestra, y proporciona muestras representativas y confiables.
- El método de monitoreo de pH y temperatura demuestra que es un método preciso, ya que los valores de repetibilidad y reproducibilidad se encuentran por debajo del 10%, que es el límite que ha sido establecido.
- Los valores de error del método de monitoreo de pH y temperatura son menores al 10%, es decir, por debajo del límite establecido. De la misma forma, con la prueba t de student se comprobó que las medias de los resultados obtenidos son estadísticamente iguales entre sí. Por otro lado, la correlación lineal realizada para comparar los valores de referencia con los valores obtenidos por el equipo automuestreador es mayor a 0,90, valor que se encuentra dentro de los límites fijados. En base al análisis de los resultados obtenidos, se concluye que el método es exacto.

- Con la robustez se prueba que el método de toma automática de muestras es fuerte frente a interferencias externas, ya que el porcentaje de error obtenido en las pruebas de DQO y aceites y grasas son menores al 10%.
- En base a los enunciados anteriores se concluye que el método cumple con los criterios de validación establecidos, por tanto es un método confiable para su utilización.
- Al monitorear los valores de pH y temperatura cada diez minutos, se puede conocer el comportamiento de las descarga de aguas residuales en la planta durante todo el proceso y no solamente cada hora, lo cual es una fortaleza de este método para controlar la calidad del proceso de tratamiento del agua.
- Se recomienda el uso del método de toma automática de muestras de aguas residuales ya que con él es posible obtener una mayor cantidad de datos, monitorear los valores de pH y temperatura en el intervalo que se requiera y optimiza el tiempo de los técnicos de toma de muestra al obtener muestras representativas que presentan resultados similares en los análisis.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bustos, F., (2007), *Manual de Gestión y Control Ambiental*, 2da edición, R.N. Industria Gráfica, Ecuador.
- [2] Castany, G., (1975), *Prospección y Explotación de las Aguas Subterráneas*, Ed. Omega, Barcelona.
- [3] Departamento de Sanidad del Estado de Nueva York, (1964), *Manual de Tratamiento de Aguas*, 1 ed., Ed. Limusa, México
- [4] Mulki, M.; Yáñez, O.; Jaramillo, M.; Jácome, A.; Leiva, E. y Jaramillo, P., (1998), *Manual para muestreo de aguas y sedimentos*, Quito
- [5] ENAC, (2008), *Laboratorio de Ensayo: Acreditación de muestreo y toma de muestra*, <http://www.enac.es/documents/7020/b45b08ca-62ec-4f2a-b60d-9d16b0d28fe0>, 1 de septiembre de 2008.
- [6] City of Greeley Industrial Pretreatment Program, <http://greeleygov.com/water/documents/propersampling.pdf>
- [7] Environmental Monitoring and Support Laboratory, Environmental Protection Agency, *Handbook for Sampling and Sample Preservation for water and wastewater*, <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/30000QSA.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1981%20Thru%201985&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A\ZYFILES\INDEX%20DATA\81THRU85\TXT\00000001\30000QSA.txt&Use>

r=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h|-
&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g1
6/i425&Display=p|f&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&B
ackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1

- [8] Zaixso, H., (2002), *Manual de Campo para el muestreo de la columna de agua*,
http://www.jfhcs.unp.edu.ar/catedras/ecologia_acuatica/ecologia_acuatica/Textos%20Ecol%20acuatica/Columna%20de%20agua.pdf
- [9] Concejo del Distrito Metropolitano de Quito, (2007), *Ordenanza Sustitutiva del Título V “Del medio ambiente”*, Libro Segundo del Código Municipal para el Distrito Metropolitano de Quito.
- [10] Baird, R., Eaton, A., Clesceri, L., Rice, E., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 2012, American Public Health Association, 22 ed., Washington.
- [11] Ferreira, L. y Oliveira, J., (2010), *A Low Cost Water Sampler Equipment*, 2010 International Environmental Modeling for Environment’s sake, Fifth Biennial Meeting, Ottawa, Canada.
- [12] Hernández, C. y Gómez, V., *La Instrumentación, una alternativa para el monitoreo y control de la calidad del agua y del aire*, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Chihuahua.
- [13] Rosas, E. y Cortés, R., (2009), *Validación con base en los criterios de aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 en mediciones químicas y físicas*,
http://www.ema.org.mx/descargas/ema_semac09/11_junio/12aplicacion17025_11junio.pdf

- [14] Norma Internacional ISO/IEC 17025, (2005), *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración*, 2da edición.
- [15] Reyes, J.C., (2005). *Determinación de cobre en aguas residuales y aguas de consumo mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama*, Disertación de Licenciatura en Ciencias Químicas, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Ecuador.
- [16] ISO 3534 – 1: (2006): Statistics – Vocabulary and Symbols
- [17] Portuondo, Y, Portuondo, J., (2010), *La Repetibilidad y la Reproducibilidad en el Aseguramiento de la Calidad de los Procesos de Medición*,
www.itescam.edu.mx/principal/sylabus/fpdb/recursos/r82277.PDF
- [18] Guerrero, H., (2008), *Verificación y Validación de Métodos*,
<http://www.ibmetro.gob.bo/pdf/acreditacion/DTA-CRI-016%20V1%20VERIFICACION%20Y%20VALIDACION%20DE%20METODOS.pdf>, 17 de julio de 2008.
- [19] Berenson, Levine y Krehbiel, (2001), *Estadística para Administración*, Ed. Prentice Hall, 2da ed, México.
- [20] Teledyne Isco, (2001), *6712 Portable Samplers, Installation and Operation guide*, Teledyne Isco Inc,
<http://www.isco.com/pfiles/PartPDF/SL000004/UP0014YE.pdf#page=3&zoom=auto,0,509>

ANEXOS

**ANEXO A: BASE DE DATOS DE RESULTADOS OBTENIDOS EN TRES
EMPRESAS DIFERENTES**

Anexo A - Base de datos de resultados obtenidos en tres empresas diferentes

LUGAR	DIA	LECTURA	HORA	EQUIPO T °C	MANUAL T °C	EQUIPO PH	MANUAL PH
1	1	1	10:00:00	21,00	17,70	7,70	7,90
1	1	2	10:10:00	19,30	17,70	8,30	7,90
1	1	3	10:20:00	17,30	17,70	8,20	7,90
1	1	4	10:30:00	17,20	17,70	8,20	7,90
1	1	5	10:40:00	17,20	17,70	8,10	7,90
1	1	6	10:50:00	17,20	17,70	8,10	7,90
1	1	7	11:00:00	17,20	17,70	8,20	7,90
1	1	8	11:10:00	17,20	17,40	8,20	7,90
1	1	9	11:20:00	17,20	17,40	8,20	7,90
1	1	10	11:30:00	17,20	17,40	8,20	7,90
1	1	11	11:40:00	17,30	17,40	8,20	7,90
1	1	12	11:50:00	17,40	17,40	8,20	7,90
1	1	13	12:00:00	17,40	17,40	8,20	7,90
1	1	14	12:10:00	17,40	17,70	8,20	7,90
1	1	15	12:20:00	17,20	17,70	8,30	7,90
1	1	16	12:30:00	17,10	17,70	8,30	7,90
1	1	17	12:40:00	18,00	17,70	8,30	7,90
1	1	18	12:50:00	18,70	17,70	8,10	7,90
1	1	19	13:00:00	18,90	17,70	8,20	7,90
1	1	20	13:10:00	17,70	18,10	8,10	7,80
1	1	21	13:20:00	17,60	18,10	8,10	7,80
1	1	22	13:30:00	17,60	18,10	8,10	7,80
1	1	23	13:40:00	17,50	18,10	8,10	7,80
1	1	24	13:50:00	17,70	18,10	8,20	7,80
1	1	25	14:00:00	17,70	18,10	8,20	7,80
1	1	26	14:10:00	17,70	17,70	8,20	7,90
1	1	27	14:20:00	17,70	17,70	8,20	7,90
1	1	28	14:30:00	17,70	17,70	8,20	7,90
1	1	29	14:40:00	17,70	17,70	8,20	7,90
1	1	30	14:50:00	17,70	17,70	8,20	7,90
1	1	31	15:00:00	17,70	17,70	8,20	7,90
1	1	32	15:10:00	17,80	17,70	8,20	7,90
1	1	33	15:20:00	17,80	17,70	8,20	7,90

LUGAR	DIA	LECTURA	HORA	EQUIPO T °C	MANUAL T °C	EQUIPO PH	MANUAL PH
1	1	34	15:30:00	17,80	17,70	8,20	7,90
1	1	35	15:40:00	17,80	17,70	8,20	7,90
1	1	36	15:50:00	17,60	17,70	8,10	7,90
1	1	37	16:00:00	17,80	17,70	8,20	7,90
1	1	38	16:10:00	17,80	17,90	8,20	7,90
1	1	39	16:20:00	17,80	17,90	8,20	7,90
1	1	40	16:30:00	17,70	17,90	8,20	7,90
1	1	41	16:40:00	17,70	17,90	8,20	7,90
1	1	42	16:50:00	17,70	17,90	8,20	7,90
1	1	43	17:00:00	17,70	17,90	8,20	7,90
1	1	44	17:10:00	17,70	17,70	8,20	8,00
1	2	1	08:40:00	18,50	16,90	6,30	7,90
1	2	2	08:50:00	16,90	16,90	6,30	7,90
1	2	3	09:00:00	16,80	16,90	6,40	7,90
1	2	4	09:10:00	16,80	16,90	7,70	7,90
1	2	5	09:20:00	16,90	16,90	8,20	7,90
1	2	6	09:30:00	16,90	16,90	8,20	7,90
1	2	7	09:40:00	16,90	17,00	8,20	7,90
1	2	8	09:50:00	16,90	17,00	8,20	7,90
1	2	9	10:00:00	16,90	17,00	8,20	7,90
1	2	10	10:10:00	16,90	17,00	8,20	7,90
1	2	11	10:20:00	16,90	17,00	8,20	7,90
1	2	12	10:30:00	16,90	17,00	8,20	7,90
1	2	13	10:40:00	16,90	17,20	8,20	7,90
1	2	14	10:50:00	16,90	17,20	8,20	7,90
1	2	15	11:00:00	16,90	17,20	8,20	7,90
1	2	16	11:10:00	17,00	17,20	8,20	7,90
1	2	17	11:20:00	17,00	17,20	8,20	7,90
1	2	18	11:30:00	17,00	17,20	8,20	7,90
1	2	19	11:40:00	17,00	17,50	8,20	7,90
1	2	20	11:50:00	17,00	17,50	8,20	7,90
1	2	21	12:00:00	17,10	17,50	8,20	7,90
1	2	22	12:10:00	17,10	17,50	8,20	7,90
1	2	23	12:20:00	17,10	17,50	8,20	7,90
1	2	24	12:30:00	17,10	17,50	8,20	7,90
1	2	25	12:40:00	17,10	17,70	8,20	7,90
1	2	26	12:50:00	17,10	17,70	8,20	7,80

LUGAR	DIA	LECTURA	HORA	EQUIPO T °C	MANUAL T °C	EQUIPO PH	MANUAL PH
1	2	27	13:00:00	17,20	17,70	8,20	7,80
1	2	28	13:10:00	17,20	17,70	8,20	7,80
1	2	29	13:20:00	17,20	17,70	8,10	7,80
1	2	30	13:30:00	17,40	17,70	8,10	7,80
1	2	31	13:40:00	18,40	18,30	8,10	7,80
1	2	32	13:50:00	18,00	18,30	8,20	7,80
1	2	33	14:00:00	17,30	18,30	8,20	7,80
1	2	34	14:10:00	17,30	18,30	8,20	7,80
1	2	35	14:20:00	17,30	18,30	8,10	7,80
1	2	36	14:30:00	17,40	18,30	8,10	7,80
1	2	37	14:40:00	17,40	18,20	8,10	7,80
1	2	38	14:50:00	17,40	18,20	8,10	7,80
1	2	39	15:00:00	17,40	18,20	8,10	7,80
1	2	40	15:10:00	17,40	18,20	8,10	7,80
1	2	41	15:20:00	17,40	18,20	8,10	7,80
1	2	42	15:30:00	17,40	18,20	8,10	7,80
1	2	43	15:40:00	17,40	18,20	8,10	7,80
1	3	1	08:10:00	17,20	16,60	8,10	8,00
1	3	2	08:20:00	17,00	16,60	8,20	8,00
1	3	3	08:30:00	17,10	16,60	8,10	8,00
1	3	4	08:40:00	17,10	16,60	8,10	8,00
1	3	5	08:50:00	17,10	16,60	8,10	8,00
1	3	6	09:00:00	17,10	16,60	8,10	8,00
1	3	7	09:10:00	17,10	17,10	8,10	7,90
1	3	8	09:20:00	17,10	17,10	8,10	7,90
1	3	9	09:30:00	17,10	17,10	8,10	7,90
1	3	10	09:40:00	17,10	17,10	8,10	7,90
1	3	11	09:50:00	17,10	17,10	8,10	7,90
1	3	12	10:00:00	17,10	17,10	8,10	7,90
1	3	13	10:10:00	17,10	17,20	8,10	7,90
1	3	14	10:20:00	17,10	17,20	8,10	7,90
1	3	15	10:30:00	17,20	17,20	8,10	7,90
1	3	16	10:40:00	17,20	17,20	8,10	7,90
1	3	17	10:50:00	17,20	17,20	8,10	7,90
1	3	18	11:00:00	17,10	17,20	8,10	7,90
1	3	19	11:10:00	17,10	17,30	8,10	7,90
1	3	20	11:20:00	17,20	17,30	8,10	7,90
1	3	21	11:30:00	17,20	17,30	8,10	7,90

LUGAR	DIA	LECTURA	HORA	EQUIPO T °C	MANUAL T °C	EQUIPO PH	MANUAL PH
1	3	22	11:40:00	17,20	17,30	8,10	7,90
1	3	23	11:50:00	17,20	17,30	8,10	7,90
1	3	24	12:00:00	17,30	17,30	8,10	7,90
1	3	25	12:10:00	17,30	17,60	8,10	7,90
1	3	26	12:20:00	17,30	17,60	8,10	7,90
1	3	27	12:30:00	17,30	17,60	8,10	7,90
1	3	28	12:40:00	17,30	17,60	8,10	7,90
1	3	29	12:50:00	17,30	17,60	8,10	7,90
1	3	30	13:00:00	18,00	17,60	8,10	7,90
1	3	31	13:10:00	18,70	18,50	7,90	7,80
1	3	32	13:20:00	18,00	18,50	8,10	7,80
1	3	33	13:30:00	18,50	18,50	8,10	7,80
1	3	34	13:40:00	17,80	18,50	8,10	7,80
1	3	35	13:50:00	17,50	18,50	8,10	7,80
1	3	36	14:00:00	17,60	18,50	8,10	7,80
1	3	37	14:10:00	17,90	18,00	8,10	7,90
1	3	38	14:20:00	17,60	18,00	8,10	7,90
1	3	39	14:30:00	18,10	18,00	8,10	7,90
1	3	40	14:40:00	17,50	18,00	8,10	7,90
1	3	41	14:50:00	17,40	18,00	8,10	7,90
1	3	42	15:00:00	17,10	18,00	8,10	7,90
1	3	43	15:10:00	17,20	17,50	8,10	7,90
2	1	1	09:50:00	21,50	19,20	8,90	6,70
2	1	2	10:00:00	19,30	19,20	8,10	6,70
2	1	3	10:10:00	12,50	19,20	6,70	6,70
2	1	4	10:20:00	13,40	19,20	6,50	6,70
2	1	5	10:30:00	13,90	19,20	6,60	6,70
2	1	6	10:40:00	14,00	19,20	6,60	6,70
2	1	7	10:50:00	16,60	17,70	6,20	6,10
2	1	8	11:00:00	17,30	17,70	6,00	6,10
2	1	9	11:10:00	17,60	17,70	5,90	6,10
2	1	10	11:20:00	17,90	17,70	5,90	6,10
2	1	11	11:30:00	18,10	17,70	5,90	6,10
2	1	12	11:40:00	18,80	17,70	5,90	6,10
2	1	13	11:50:00	19,90	18,50	5,90	6,10
2	1	14	12:00:00	18,40	18,50	5,90	6,10
2	1	15	12:10:00	18,30	18,50	6,00	6,10
2	1	16	12:20:00	18,40	18,50	6,00	6,10
2	1	17	12:30:00	18,50	18,50	6,00	6,10

LUGAR	DIA	LECTURA	HORA	EQUIPO T °C	MANUAL T °C	EQUIPO PH	MANUAL PH
2	1	18	12:40:00	18,60	18,50	6,10	6,10
2	1	19	12:50:00	18,70	18,90	6,10	6,20
2	1	20	13:00:00	18,60	18,90	6,10	6,20
2	1	21	13:10:00	18,60	18,90	6,10	6,20
2	1	22	13:20:00	18,70	18,90	6,10	6,20
2	1	23	13:30:00	18,90	18,90	6,10	6,20
2	1	24	13:40:00	19,20	18,90	6,10	6,20
2	1	25	13:50:00	19,30	19,20	6,10	6,20
2	1	26	14:00:00	19,10	19,20	6,10	6,20
2	1	27	14:10:00	18,60	19,20	6,60	6,20
2	1	28	14:20:00	18,60	19,20	6,20	6,20
2	1	29	14:30:00	18,60	19,20	6,20	6,20
2	1	30	14:40:00	18,50	19,20	6,20	6,20
2	1	31	14:50:00	19,00	19,30	6,20	6,20
2	1	32	15:00:00	19,00	19,30	6,10	6,20
2	1	33	15:10:00	19,00	19,30	6,10	6,20
2	1	34	15:20:00	19,10	19,30	6,10	6,20
2	1	35	15:30:00	19,10	19,30	6,10	6,20
2	1	36	15:40:00	19,10	19,30	6,10	6,20
2	1	37	15:50:00	19,10	19,50	6,10	6,20
2	1	38	16:00:00	19,10	19,50	6,10	6,20
2	1	39	16:10:00	19,10	19,50	6,10	6,20
2	1	40	16:20:00	19,00	19,50	6,10	6,20
2	1	41	16:30:00	18,90	19,50	6,30	6,20
2	1	42	16:40:00	18,90	19,50	6,30	6,20
2	1	43	16:50:00	18,80	19,50	6,30	6,20
2	1	44	17:00:00	18,60	19,50	6,30	6,20
2	2	1	09:10:00	15,20	13,60	7,10	7,10
2	2	2	09:20:00	12,70	13,60	6,70	7,10
2	2	3	09:30:00	14,80	13,60	6,50	7,10
2	2	4	09:40:00	16,40	13,60	6,30	7,10
2	2	5	09:50:00	17,20	13,60	6,20	7,10
2	2	6	10:00:00	17,50	13,60	6,10	7,10
2	2	7	10:10:00	17,90	18,40	6,10	6,30
2	2	8	10:20:00	18,10	18,40	6,10	6,30
2	2	9	10:30:00	18,30	18,40	6,10	6,30
2	2	10	10:40:00	18,50	18,40	6,10	6,30
2	2	11	10:50:00	18,60	18,40	6,10	6,30
2	2	12	11:00:00	18,80	18,40	6,10	6,30

LUGAR	DIA	LECTURA	HORA	EQUIPO T °C	MANUAL T °C	EQUIPO PH	MANUAL PH
2	2	13	11:10:00	18,90	19,30	6,10	6,30
2	2	14	11:20:00	19,00	19,30	6,10	6,30
2	2	15	11:30:00	19,20	19,30	6,10	6,30
2	2	16	11:40:00	19,50	19,30	6,10	6,30
2	2	17	11:50:00	19,40	19,30	6,10	6,30
2	2	18	12:00:00	19,40	19,30	6,10	6,30
2	2	19	12:10:00	19,50	19,90	6,10	6,20
2	2	20	12:20:00	19,70	19,90	6,10	6,20
2	2	21	12:30:00	19,80	19,90	6,10	6,20
2	2	22	12:40:00	19,60	19,90	6,10	6,20
2	2	23	12:50:00	19,80	19,90	6,10	6,20
2	2	24	13:00:00	19,90	19,90	6,10	6,20
2	2	25	13:10:00	19,90	20,50	6,10	6,20
2	2	26	13:20:00	20,10	20,50	6,20	6,20
2	2	27	13:30:00	20,10	20,50	6,20	6,20
2	2	28	13:40:00	20,00	20,50	6,20	6,20
2	2	29	13:50:00	19,90	20,50	6,20	6,20
2	2	30	14:00:00	19,70	20,50	6,20	6,20
2	2	31	14:10:00	19,40	19,80	6,20	6,40
2	2	32	14:20:00	19,30	19,80	6,30	6,40
2	2	33	14:30:00	18,80	19,80	6,40	6,40
2	2	34	14:40:00	18,60	19,80	6,50	6,40
2	2	35	14:50:00	18,90	19,80	6,40	6,40
2	2	36	15:00:00	19,80	19,80	6,30	6,40
2	2	37	15:10:00	19,90	20,20	6,30	6,50
2	2	38	15:20:00	19,90	20,20	6,30	6,50
2	2	39	15:30:00	19,90	20,20	6,30	6,50
2	2	40	15:40:00	19,70	20,20	6,30	6,50
2	2	41	15:50:00	19,70	20,20	6,30	6,50
2	2	42	16:00:00	20,00	20,80	6,30	6,40
2	3	1	09:30:00	14,60	13,00	6,60	6,90
2	3	2	09:40:00	11,90	13,00	6,70	6,90
2	3	3	09:50:00	12,00	13,00	6,60	6,90
2	3	4	10:00:00	13,90	13,00	6,50	6,90
2	3	5	10:10:00	16,10	13,00	6,30	6,90
2	3	6	10:20:00	17,30	13,00	6,20	6,90
2	3	7	10:30:00	17,90	18,40	6,10	6,30
2	3	8	10:40:00	18,10	18,40	6,00	6,30
2	3	9	10:50:00	18,30	18,40	6,00	6,30

LUGAR	DIA	LECTURA	HORA	EQUIPO T °C	MANUAL T °C	EQUIPO PH	MANUAL PH
2	3	10	11:00:00	18,40	18,40	6,00	6,30
2	3	11	11:10:00	18,40	18,40	6,00	6,30
2	3	12	11:20:00	18,60	18,40	6,00	6,30
2	3	13	11:30:00	18,70	19,00	6,00	6,20
2	3	14	11:40:00	18,70	19,00	6,10	6,20
2	3	15	11:50:00	18,80	19,00	6,20	6,20
2	3	16	12:00:00	19,10	19,00	6,20	6,20
2	3	17	12:10:00	19,00	19,00	6,20	6,20
2	3	18	12:20:00	19,00	19,00	6,00	6,20
2	3	19	12:30:00	19,10	19,60	6,00	6,10
2	3	20	12:40:00	19,10	19,60	5,90	6,10
2	3	21	12:50:00	19,10	19,60	5,90	6,10
2	3	22	13:00:00	19,20	19,60	5,90	6,10
2	3	23	13:10:00	19,30	19,60	5,90	6,10
2	3	24	13:20:00	19,10	19,60	5,90	6,10
2	3	25	13:30:00	19,00	19,20	5,90	6,10
2	3	26	13:40:00	18,90	19,20	6,00	6,10
2	3	27	13:50:00	18,90	19,20	6,00	6,10
2	3	28	14:00:00	18,90	19,20	6,00	6,10
2	3	29	14:10:00	18,90	19,20	6,00	6,10
2	3	30	14:20:00	19,00	19,20	6,00	6,10
2	3	31	14:30:00	19,40	20,00	5,90	6,10
2	3	32	14:40:00	19,50	20,00	5,90	6,10
2	3	33	14:50:00	19,60	20,00	5,90	6,10
2	3	34	15:00:00	19,60	20,00	5,90	6,10
2	3	35	15:10:00	19,50	20,00	5,90	6,10
2	3	36	15:20:00	19,30	20,00	5,90	6,10
2	3	37	15:30:00	19,10	19,50	5,90	6,30
2	3	38	15:40:00	19,40	19,50	5,90	6,30
2	3	39	15:50:00	19,50	19,50	5,80	6,30
2	3	40	16:00:00	19,40	19,50	5,70	6,30
2	3	41	16:10:00	19,40	19,50	5,70	6,30
2	3	42	16:20:00	19,40	19,50	5,60	6,30
2	3	43	16:30:00	19,40	19,10	5,60	5,90
3	1	1	05:30:00	19,10	19,30	7,60	6,70
3	1	2	05:40:00	18,90	19,30	7,00	6,70
3	1	3	05:50:00	19,30	19,30	6,80	6,70
3	1	4	06:00:00	19,20	19,30	6,80	6,70
3	1	5	06:10:00	19,20	19,30	6,80	6,70

LUGAR	DIA	LECTURA	HORA	EQUIPO T °C	MANUAL T °C	EQUIPO PH	MANUAL PH
3	1	6	06:20:00	19,10	19,30	6,80	6,70
3	1	7	06:30:00	19,10	19,10	6,80	6,70
3	1	8	06:40:00	19,10	19,10	6,80	6,70
3	1	9	06:50:00	18,20	19,10	7,00	6,70
3	1	10	07:00:00	19,00	19,10	6,80	6,70
3	1	11	07:10:00	18,90	19,10	6,70	6,70
3	1	12	07:20:00	18,90	19,10	6,70	6,70
3	1	13	07:30:00	19,00	19,10	6,70	6,60
3	1	14	07:40:00	19,00	19,10	6,70	6,60
3	1	15	07:50:00	19,00	19,10	6,70	6,60
3	1	16	08:00:00	19,00	19,10	6,70	6,60
3	1	17	08:10:00	19,00	19,10	6,70	6,60
3	1	18	08:20:00	19,00	19,10	6,70	6,60
3	1	19	08:30:00	19,00	19,20	6,70	6,60
3	1	20	08:40:00	19,00	19,20	6,70	6,60
3	1	21	08:50:00	19,00	19,20	6,70	6,60
3	1	22	09:00:00	19,10	19,20	6,70	6,60
3	1	23	09:10:00	19,10	19,20	6,70	6,60
3	1	24	09:20:00	19,10	19,20	6,70	6,60
3	1	25	09:30:00	19,10	19,30	6,70	6,60
3	1	26	09:40:00	19,10	19,30	6,70	6,60
3	1	27	09:50:00	19,10	19,30	6,70	6,60
3	1	28	10:00:00	19,20	19,30	6,70	6,60
3	1	29	10:10:00	19,20	19,30	6,70	6,60
3	1	30	10:20:00	19,20	19,30	6,70	6,60
3	1	31	10:30:00	19,20	19,40	6,70	6,60
3	1	32	10:40:00	19,20	19,40	6,70	6,60
3	1	33	10:50:00	19,30	19,40	6,70	6,60
3	1	34	11:00:00	19,30	19,40	6,70	6,60
3	1	35	11:10:00	19,30	19,40	6,70	6,60
3	1	36	11:20:00	19,30	19,40	6,70	6,60
3	1	37	11:30:00	19,40	19,60	6,70	6,50
3	1	38	11:40:00	19,40	19,60	6,70	6,50
3	1	39	11:50:00	19,50	19,60	6,70	6,50
3	1	40	12:00:00	19,60	19,60	6,70	6,50
3	1	41	12:10:00	19,60	19,60	6,70	6,50
3	1	42	12:20:00	19,70	19,60	6,70	6,50
3	1	43	12:30:00	19,80	20,10	6,70	6,50
3	2	1	05:30:00	18,90	19,30	7,30	7,30

LUGAR	DIA	LECTURA	HORA	EQUIPO T °C	MANUAL T °C	EQUIPO PH	MANUAL PH
3	2	2	05:40:00	19,30	19,30	7,40	7,30
3	2	3	05:50:00	19,30	19,30	7,40	7,30
3	2	4	06:00:00	19,20	19,30	7,40	7,30
3	2	5	06:10:00	19,20	19,30	7,40	7,30
3	2	6	06:20:00	19,20	19,30	7,40	7,30
3	2	7	06:30:00	19,20	18,90	7,40	7,30
3	2	8	06:40:00	19,00	18,90	7,40	7,30
3	2	9	06:50:00	19,40	18,90	7,40	7,30
3	2	10	07:00:00	19,10	18,90	7,40	7,30
3	2	11	07:10:00	18,90	18,90	7,40	7,30
3	2	12	07:20:00	18,70	18,90	7,40	7,30
3	2	13	07:30:00	17,90	17,30	7,30	7,30
3	2	14	07:40:00	17,40	17,30	7,50	7,30
3	2	15	07:50:00	19,30	17,30	7,60	7,30
3	2	16	08:00:00	20,10	17,30	7,40	7,30
3	2	17	08:10:00	20,10	17,30	7,40	7,30
3	2	18	08:20:00	19,70	17,30	7,40	7,30
3	2	19	08:30:00	19,70	19,90	7,40	7,30
3	2	20	08:40:00	19,80	19,90	7,40	7,30
3	2	21	08:50:00	19,30	19,90	7,40	7,30
3	2	22	09:00:00	19,80	19,90	7,40	7,30
3	2	23	09:10:00	19,80	19,90	7,40	7,30
3	2	24	09:20:00	20,10	19,90	7,30	7,30
3	2	25	09:30:00	19,80	20,10	7,30	7,60
3	2	26	09:40:00	20,20	20,10	7,40	7,60
3	2	27	09:50:00	20,10	20,10	7,40	7,60
3	2	28	10:00:00	20,70	20,10	7,40	7,60
3	2	29	10:10:00	21,10	20,10	7,40	7,60
3	2	30	10:20:00	21,00	20,10	7,30	7,60
3	2	31	10:30:00	20,80	21,30	7,40	7,30
3	2	32	10:40:00	21,70	21,30	7,50	7,30
3	2	33	10:50:00	21,10	21,30	7,40	7,30
3	2	34	11:00:00	21,00	21,30	7,40	7,30
3	2	35	11:10:00	20,90	21,30	7,40	7,30
3	2	36	11:20:00	20,70	21,30	7,40	7,30
3	2	37	11:30:00	21,20	21,00	7,40	7,20
3	2	38	11:40:00	20,80	21,00	7,30	7,20
3	2	39	11:50:00	20,70	21,00	7,40	7,20
3	2	40	12:00:00	20,60	21,00	7,30	7,20

LUGAR	DIA	LECTURA	HORA	EQUIPO T °C	MANUAL T °C	EQUIPO PH	MANUAL PH
3	2	41	12:10:00	20,30	21,00	7,40	7,20
3	2	42	12:20:00	20,50	21,00	7,40	7,20
3	2	43	12:30:00	20,70	21,30	7,30	7,10
3	3	1	05:20:00	24,20	21,30	6,60	6,90
3	3	2	05:30:00	18,80	18,60	6,70	6,90
3	3	3	05:40:00	19,30	18,60	6,60	6,90
3	3	4	05:50:00	19,10	18,60	6,50	6,90
3	3	5	06:00:00	19,70	18,60	6,30	6,90
3	3	6	06:10:00	19,80	18,60	6,20	6,90
3	3	7	06:20:00	19,50	18,60	6,10	6,30
3	3	8	06:30:00	19,70	19,40	6,00	6,30
3	3	9	06:40:00	19,60	19,40	6,00	6,30
3	3	10	06:50:00	20,00	19,40	6,00	6,30
3	3	11	07:00:00	20,00	19,40	6,00	6,30
3	3	12	07:10:00	19,20	19,40	6,00	6,30
3	3	13	07:20:00	21,10	19,40	6,00	6,20
3	3	14	07:30:00	20,40	20,70	6,10	6,20
3	3	15	07:40:00	19,40	20,70	6,20	6,20
3	3	16	07:50:00	18,30	20,70	6,20	6,20
3	3	17	08:00:00	19,30	20,70	6,20	6,20
3	3	18	08:10:00	19,40	20,70	6,00	6,20
3	3	19	08:20:00	20,20	20,70	6,00	6,10
3	3	20	08:30:00	20,10	20,40	5,90	6,10
3	3	21	08:40:00	19,90	20,40	5,90	6,10
3	3	22	08:50:00	20,00	20,40	5,90	6,10
3	3	23	09:00:00	20,10	20,40	5,90	6,10
3	3	24	09:10:00	19,70	20,40	5,90	6,10
3	3	25	09:20:00	20,20	20,40	5,90	6,10
3	3	26	09:30:00	20,80	20,40	6,00	6,10
3	3	27	09:40:00	21,10	20,40	6,00	6,10
3	3	28	09:50:00	31,70	20,40	6,00	6,10
3	3	29	10:00:00	19,30	20,40	6,00	6,10
3	3	30	10:10:00	7,20	20,40	6,00	6,10
3	3	31	10:20:00	8,70	20,40	5,90	6,10
3	3	32	10:30:00	13,90	14,50	5,90	6,10
3	3	33	10:40:00	13,10	14,50	5,90	6,10
3	3	34	10:50:00	7,50	14,50	5,90	6,10
3	3	35	11:00:00	10,40	14,50	5,90	6,10
3	3	36	11:10:00	12,30	14,50	5,90	6,10

LUGAR	DIA	LECTURA	HORA	EQUIPO T °C	MANUAL T °C	EQUIPO PH	MANUAL PH
3	3	37	11:20:00	14,40	14,50	5,90	6,30
3	3	38	11:30:00	17,00	16,60	5,90	6,30
3	3	39	11:40:00	19,00	16,60	5,80	6,30
3	3	40	11:50:00	21,80	16,60	5,70	6,30
3	3	41	12:00:00	23,10	16,60	5,70	6,30
3	3	42	12:10:00	26,30	16,60	5,60	6,30
3	3	43	12:20:00	28,20	27,90	5,60	5,90

**ANEXO B: ENVASE, TIPO Y TAMAÑO DE MUESTRA, PRESERVACIÓN Y
ALMACENAMIENTO**

Anexo B - Envase, Tipo y Tamaño de muestra, Preservación y Almacenamiento.

PARÁMETRO	ENVASE	TAMAÑO MÍNIMO DE MUESTRA (ml)	TIPO DE MUESTRA	PRESERVACIÓN	TIEMPO MAX DE ALMACENAMIENTO RECOMENDADO/REGULADO
ANÁLISIS BACTERIOLÓGICOS					
Coliformes fecales y totales	P,V			4°C, 0,008% Na ₂ S ₂ O ₃	6 horas
Estreptococo fecal	P,V			4°C, 0,008% Na ₂ S ₂ O ₃	6 horas
ANÁLISIS FÍSICO QUÍMICOS					
Acidez	P,VB	100	p	4°C	24 horas/14 días
Alcalinidad	P,V	200	p	4°C	24 horas/14 días
Aceites y grasas	V	1000	p,c	4°C, HCl a pH < 2	28 días
Amoníaco	P,V			4°C, H ₂ SO ₄ a pH<2	28 días
Arsénico	P			4°C	6 meses
Boro	P	100	p,c	no requerido	28 días/6meses
Bromuros	P,V	100	p,c	no requerido	28 días
Cadmio	P			2 ml HNO ₃ /1 muestra	6 meses
Calcio	P			4°C	7 días
Carbón orgánico	V	100	p,c	4°C, HCl o H ₂ SO ₄ a pH <2	7 días/28 días
Carbón dióxido	P,V	100	p	análisis inmediato	análisis inmediato
Cloruros	P,V	50	p,c	no requerido	28 días
Cloro total residual	P,V	500	p	no requerido	media hora/análisis inmediato
Clorofila	P,V	500	p,c	30 días en oscuridad	30 días/no hay regulación
Cianuros total	P,V	500	p,c	4°C NaOH a pH>12 0,6 g ácido ascórbico	24 horas/14 días. 24 horas si hay sulfuro presente
Cobre	P			2 ml HNO ₃ /1 muestra	6 meses
Color	P,V	500	p,c	4°C	48 horas
Conductancia específica	P,V	500	p,c	4°C	28 días
Cromo VI	P,V	300	p	4°C	24 horas
DBO	P,V	1000	p	4°C	6 horas/48 horas
DQO	P,V	100	p,c	4°C, H ₂ SO ₄ a pH<2	7 días/28 días
Dureza	P,V	100	p,c	HNO ₃ o H ₂ SO ₄ a pH<2	6 meses
Fluoruros	P	300	p,c	no requerido	28 días
Fenoles	P,V	500	p,c	4°C, H ₂ SO ₄ a pH<2	28 días
Fósforo elemental	V			4°C	48 horas
Fósforo total	P,V			4°C, H ₂ SO ₄ a pH<2	28 días
Herbicidas fenoxiácidos	V			4°C	extraer inmediatamente
Hidrocarburos clorados	V			4°C	extraer inmediatamente
Hierro	P			2 ml HNO ₃ /1 muestra	6 meses
Magnesio	P			4°C	7 días
Manganeso	P			2 ml HNO ₃ /1 muestra	6 meses
Mercurio	P,V	500	p,c	HNO ₃ a pH<2, 4°C	28 días
Metales, excepto Cr VI, Hg	P,V	500	p	HNO ₃ a pH<2	6 meses
Níquel	P			2 ml HNO ₃ /1 muestra	6 meses
Nitrato	P,V	100	p,c	4°C	48 horas. 28 días para muestras clorinadas
Nitrato-nitrito	P,V	200	p,c	4°C, H ₂ SO ₄ a pH<2	ninguna/28 días
Nitrito	P,V	100	p,c	4°C	ninguna/48 horas
Nitrógeno orgánico	P,V	500	p,c	4°C, H ₂ SO ₄ a pH<2	7 días/28 días
OD	V, tapa esmerilada de P	300	p	no requerido	análisis inmediato
Ortofosfato	V	100	p	Filtrar inmediatamente, 4°C	48 horas
Ozono	V	1000	p	análisis inmediato	análisis inmediato
Pesticidas	V(S) con tapa de teflón	1000	p,c	4°C, 1000 m ácido ascórbico/l si hay cloro residual	7 días hasta extracción, 40 días después de extracción
pH	P,V	50	p	no requerido	análisis inmediato
Plomo	P			2 ml HNO ₃ /1 muestra	6 meses
Potasio	P			4°C	7 días
Residuo total	P,V	200	p,c	4°C	7 días
Residuo filtrable	P,V			4°C	48 horas
Residuo no filtrable	P,V			4°C	7 días
Residuo sedimentable	P,V			4°C	48 horas
Residuo volátil	P,V			4°C	7 días
Salinidad	V	240	p	análisis inmediato	6 meses
Selenio	P			4°C	6 meses
Sílica	P	200	p,c	4°C	28 días
Sodio	P			4°C	7 días
Sulfatos	P,V	100	p,c	4°C	28 días
Sulfuro	P,V	100	p,c	4°C + 4 gotas de acetato de zinc 2N/100 ml +NaOH hasta pH >9	28 días/7 días
Sulfito	P,V			no requerido	análisis inmediato
Surfactantes	P,V	250	p,c	4°C	48 horas
Temperatura	P,V			no requerido	análisis inmediato
Turbidez	P,V	100	p,c	4°C, oscuridad por 24 horas	24 horas/48 horas
Yoduros	P,V	500	p,c	análisis inmediato	media hora/no hay regulación
Zinc	P			2 ml HNO ₃ /1 muestra	6 meses

(P) PLÁSTICO
(V) VIDRIO
(VB) VIDRIO BORSILICATO
(VS) VIDRIO ENJUAGADO CON SOLVENTES ORGÁNICOS
(p) PUNTUAL
(C) COMPUESTA

Tomado del Manual para muestreo de agua y sedimentos,1998