

7



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
Z A R A G O Z A**



**Realización de Pruebas de Desempeño de
Cianuros, D.Q.O. y Mercurio para la Acreditación
de un Laboratorio de Análisis de Aguas.**

290832

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO
P R E S E N T A N:
TERESITA CARDONA JUÁREZ**

HECTOR PÉREZ RUBÍN

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



MÉXICO, D. F.

ENERO 2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIAS

DE HÉCTOR

PARA:

Aurelio y Loreto

Este trabajo lo dedico a mis padres como una muestra de mi cariño, agradeciendo por el esfuerzo que hicieron y el apoyo que me brindaron a lo largo de mis estudios profesionales y ahora en la culminación de los mismos. También les doy las gracias por alentarme para concluir este trabajo que me significó un gran esfuerzo. Por todo esto les digo que los amo y que nunca cambien, gracias papás.

A mi esposa

*Le agradezco a DIOS la dicha de haberme puesto frente a ti, por que contigo he logrado complementarme como persona y como profesionista, gracias por alentarme en los momentos difíciles, gracias por el esfuerzo que haces por comprenderme, gracias por hacerme feliz y gracias por ser como eres. **Teresita te Amo.***

A mis Hermanos

*Les agradezco el apoyo incondicional que siempre muestran para conmigo, por que lo que me causa tristeza también les causa tristeza a ustedes, lo que me causa felicidad también les causa felicidad a ustedes. **Gracias por ser tan unidos, Hermanos los quiero mucho.***

A DIOS

Le agradezco a Dios sobre todas las cosas por que siempre esta conmigo, porque me protege y me apoya, le agradezco la oportunidad de permitirme estar con toda la gente que me quiere y simplemente le agradezco el permitirme vivir.

DEDICATORIAS

DE TERE

PARA:

Irene y Miguel

Este trabajo te lo dedico mamá por haberme apoyado con tu esfuerzo al comenzar cada día y acompañarme en mi camino por esta carrera que ahora forma parte de nuestras vidas, porque con tu cariño y paciencia ahora ves culminar este sueño.

A ti padre por alentarme a seguir hasta el final, por haber creído en mí y por acompañarme en mis momentos de temor al llegar la noche de todos los días de mi vida y de la tuya también.

Héctor

A mi esposo por valorarme como mujer y apoyarme en mi desarrollo como profesionista por el camino que he elegido, por el gran esfuerzo que realizó al ayudarme a concluir este trabajo que forma parte de nuestra experiencia profesional y por compartir tu vida conmigo.

A mis hermanos

Por el cariño con que me alentaron para que terminara mis estudios.

A Dios

Pero sobre todo a ti porque siempre has estado conmigo en todo momento para protegerme, cuidarme y apoyarme, te agradezco la oportunidad que me has dado de tener vida y toda la familia que me rodea, incluyendo sobrinos, y todas aquellas personas que tanto me quieren Aurelio, Loreto, Mario, Angélica, Miriam, Marco, Enael, Norma y amigos entrañables.

Con amor para todos ustedes

AGRADECIMIENTOS

*A nuestra asesora Biol. Maricela Arteaga Mejía por su paciencia, confianza, dedicación y gran apoyo que nos brindó en la elaboración de esta tesis **Gracias profesora.***

A Rolando Alejandro García Sotelo, por la amistad, paciencia y gran apoyo que nos brindó al ayudarnos a resolver los problemas en la transcripción de este trabajo.

A la UNAM que nos ha brindado lo más valioso que es la formación como profesionistas y a todos nuestros profesores.

A todos gracias

INDICE

	Página
Introducción	1
I. Fundamentación del tema.	2
A. Generalidades.	2
B. Prueba inicial de desempeño.	7
1. Verificación del instrumento.	7
2. Elaboración de curvas de calibración.	7
3. Cálculo estadístico del límite de detección del método (LDM) y límite de cuantificación del Método (LCD).	7
4. Rango de trabajo.	8
5. Exactitud inicial del método.	9
6. Precisión inicial del método.	9
7. Gráficos de control inicial.	10
8. Programación de análisis de muestras de control de calidad.	11
C. Parámetros analíticos.	12
1. Cianuros.	12
1.1 Importancia.	12
1.2 Tipos de métodos analíticos.	12
1.3 Principio.	13
2. Demanda química de oxígeno.	13
2.1 Importancia.	13
2.2 Métodos analíticos para la determinación de D.Q.O.	14
2.3 Principio del método.	14
3. Metales pesados.	15
3.1 Importancia.	16
3.2 Tipos de métodos analíticos.	16
3.3 Fuentes de contaminación.	17
3.4 Principio de absorción atómica.	17
II. Planteamiento del problema.	19
III. Objetivos.	20
IV. Hipótesis.	21
V. Desarrollo de métodos analíticos.	22
VI. Resultados.	23
VII. Análisis de resultados.	63
VIII. Conclusiones.	75
IX. Recomendaciones.	76
Anexo A.	77
X. Bibliografía.	78

INTRODUCCIÓN

En uso diario la palabra "Calidad" tiene muchos significados, la Organización Internacional de Estandarización (OIE) ha definido calidad como todas las características de una entidad que sustentan su capacidad de satisfacer necesidades expresas e implícitas, en donde el concepto "entidad" incluye productos, actividades, procesos, organizaciones y/o personas.

La importancia del desarrollo que los Laboratorios de Pruebas adquieren día con día, se genera ante la creciente competitividad que obliga a las dependencias de gobierno y a las empresas privadas a entregar a sus clientes una calidad certificada de los análisis que para ellos se realizan.

Es indudable que los Laboratorios de Pruebas juegan un papel importante en el desarrollo industrial del país, debido a que son parte de la base técnica de una serie de actividades vinculadas con la calidad.

Este concepto en la ejecución de un servicio no es nuevo en ninguna especialidad de los laboratorios, los principios y expectativas con respecto al control de calidad y a la garantía de calidad han sido claros y repetidamente establecidos, sin embargo; muchos laboratorios no cumplen con los estándares publicados. Por tal motivo, se debe contar con un diseño que garantice la calidad, que evite errores mediante un monitoreo continuo del sistema para llegar finalmente a la eliminación de deficiencias encontradas. Un sistema que funcione adecuadamente es vital cuando se requiere ofrecer los servicios necesarios a los clientes.

Para lograr este propósito es indispensable fomentar una visión integrada de calidad en los laboratorios de prueba, de tal manera que cualquier aspecto, se enfoque como una parte del manejo de la calidad total ya que esto promueve la potencialidad de los individuos, y su carácter pronostico aumenta la actuación de todos los recursos de la empresa siendo el principal propósito prever y corregir errores y no simplemente registrarlos.

El presente trabajo describe, los aspectos más importantes acerca de la realización de las Pruebas Iniciales de Desempeño de algunos de los parámetros que conforman la NOM-ECOL 002, para la acreditación de un laboratorio de pruebas para análisis de aguas.

I. FUNDAMENTACIÓN DEL TEMA

A. GENERALIDADES

Actualmente existen laboratorios que operan siguiendo un programa de trabajo que es de utilidad para la elaboración de cualquier producto y en cualquier área de trabajo, algunos laboratorios transnacionales trabajan en México bajo normas internacionales, impuestas por la empresa matriz, en donde se opera bajo una serie de normas y reglamentos establecidos en ese lugar, sin embargo trabajan en México dentro del proceso de producción para un producto de interés bajo las mismas normas, solamente que adaptadas a las condiciones climatológicas y tecnológicas de México.

El surgimiento de toda la gama empresarial que viene de la mano con el desarrollo de un país, trajo como consecuencia que poco a poco fuese habiendo repercusiones en la obtención de un producto, dada la diversidad de resultados emitidos en la elaboración del mismo por diferentes empresas. Esta conclusión se obtuvo de los resultados obtenidos por los laboratorios que realizaban el análisis de un mismo tipo de muestra.

Cuando un país en desarrollo como lo es México quiso establecer un intercambio tanto cultural como de productos con otros países del llamado primer mundo (Tratado de Libre Comercio), fue necesario establecer reglamentos y requisitos que deben cumplir los productos tanto de importación como de exportación. México se encontró con un problema grave, nuestro país no contaba con un sistema de calidad homogéneo, con el que todos los laboratorios y empresas pudieran arrojar resultados confiables. Por esta causa, el gobierno comenzó a elaborar reformas en la legislación de las empresas productivas y para los laboratorios, sin importar el tipo de giro que estos tuvieran, para poder tener licencia de importar ó exportar productos hacia otros países (1, 2, 3 y 4).

Con todo esto, surgió el interés de las dependencias de gobierno que tenían el deber de contribuir tanto para la modificación de los reglamentos establecidos sobre la generación de desechos que perjudicaban al país, como del establecimiento de normas que tuvieran que regir la homogeneidad de los resultados emitidos por empresas y laboratorios sobre un mismo tipo de muestra, pero no hubo una buena respuesta de estas dependencias, por lo que personas interesadas en el problema y que formaban parte de los laboratorios de empresas internacionales (sobre todo en el área farmacéutica) empezaron a formar sociedades.

Primero se basaron en un documento emitido por el Comité de Elaboración de Guías Oficiales de Validación de la Dirección General de Control de Insumos para la Salud, S.S.A.

Este Comité estaba formado por miembros de diferentes instituciones, como son: la Dirección General de Control de Insumos para la Salud (DGCIS), de la Cámara Nacional de la Industria Farmacéutica, el Comité de Validación de Métodos Analíticos (Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México, A.C.), ellos en conjunto; elaboraron un documento llamado "Métodos Analíticos - Validación"(4).

También se comenzó a utilizar documentos sobre Buenas Prácticas de Laboratorio, lo cual fue homogeneizando la información sobre la aplicación de este tipo de metodología en los laboratorios farmacéuticos y después esta información se aplicó a otras áreas analíticas, llegando así hasta el área ambiental.

Algunas sociedades o asociaciones se capacitaron en empresas extranjeras para que su empresa cumpliera con requisitos internacionales como lo indica la Norma Internacional ISO-9000, se formaron grupos que se acreditaron internacionalmente como institución acreditadora de esta norma y comenzó la regulación de muchas empresas que deseaban ser acreditadas.

Con todo el movimiento se establecieron en México la Familia de las Normas ISO-9000 que constan de elementos bien definidos, que deben satisfacerse para garantizar la consistencia del proceso y del producto en el tiempo, por lo que las empresas y laboratorios analíticos de diferentes áreas formaron sociedades que deseaban ser regidoras de la normatividad analítica incluyendo el área ambiental, surgiendo así el 1° de julio de 1992 el **Sistema Nacional de Acreditamiento de Laboratorios de Prueba (SINALP)**, esta sociedad estaba formada por diferentes directores, analistas, técnicos, todos conocedores y trabajadores de diferentes laboratorios y empresas que se dedicaban al análisis de productos para diferentes usos, incluyendo el área ambiental.

Dentro del área ambiental, se encuentran varias dependencias evaluadoras entre ellas la Comisión Nacional de Aguas (CNA), dependencia Federal encargada de realizar las pruebas de intercalibración de laboratorios para los análisis de aguas, prueba que se realiza anualmente y su acreditación permite realizar servicios de análisis a nivel nacional. Otra dependencia es el Centro Nacional de Metrología (CENAM), cuya aprobación permite que los laboratorios de prueba realicen servicios analíticos de validez oficial en el Distrito Federal, Estado de México y Querétaro.

La CNA se encarga de realizar pruebas de análisis de agua a todos aquellos laboratorios que se encuentren acreditados y para aquellos en vías de acreditación, con la finalidad de monitorear el progreso de los laboratorios con respecto a la homogeneidad de resultados arrojados por cada participante en una misma determinación analítica, en donde todos aquellos laboratorios que no pasen estas pruebas no se les considera aptos para realizar este

tipo de análisis y mucho menos realizar la venta de servicio del mismo, ni tampoco recibirán el título de Laboratorio Acreditado o apto para la realización de análisis de aguas.

La CNA, en coordinación con el SINALP se encargaron de realizar una serie de pruebas de aptitud para aquellos laboratorios que desean ser acreditados para las pruebas que el mismo laboratorio elige, después de que el laboratorio cumple con los requisitos señalados, este es acreditado, lo cuál es informado finalmente a todo el país a través del Diario Oficial de la Federación, en donde se indica la fecha a partir de la cuál entra en vigor la licencia de aptitud del laboratorio acreditado, a partir de entonces el laboratorio ejercerá libremente la tarea de análisis en las pruebas en las cuales se acreditó.

El SINALP como organismo evaluador para la acreditación de los laboratorios de prueba, finaliza su tarea en julio de 1999 y se crea una nueva organización con la misma finalidad, la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), que funge actualmente como organismo evaluador de los laboratorios de prueba (5, 6, 7 y 8).

La EMA, fija su evaluación en la calidad establecida especialmente en cada uno de los laboratorios, la cuál es elegida y adoptada por los mismos laboratorios que desean su certificación.

Teniendo en cuenta los matices que la palabra calidad tiene en el laboratorio y sus relaciones entre sí, se puede definir la calidad del laboratorio analítico como **“El conjunto de características de la información generada que satisfacen las demandas/exigencias del mismo organismo público/privado del que depende el cliente y/o usuario”**. Esta definición implica en concreto que los resultados analíticos son los aspectos más trascendentes para definir la calidad del laboratorio.

Las propiedades analíticas se consideran divididas en dos grupos según su importancia relativa, las denominadas básicas como exactitud, precisión, sensibilidad, selectividad y rapidez, y las complementarias tales como costo, grado de participación humana (automatización), robustecimiento del laboratorio, seguridad para el personal, etc.

Desde la perspectiva de calidad de los resultados, son dos propiedades básicas que la definen de manera práctica: la **exactitud** (grado de concordancia entre el resultado y el verdadero valor, o valor garantizado al máximo) y la **representatividad** (grado de concordancia entre la muestra tomada y la definición del problema analítico a resolver).

De esta manera las propiedades que definen la calidad están a su vez sustentadas por otras propiedades analíticas relacionadas con el proceso analítico (control de calidad) y en definitiva con la calidad del trabajo fuera y dentro del laboratorio. La representatividad se basa en un muestreo adecuado, fundamentado en una buena definición de objetivos, como la existencia de un plan de muestreo (fuera del laboratorio), contar con un sistema de calidad (precisión y exactitud) dentro del laboratorio y un control estadístico, lo cuál producirá calidad en el trabajo analítico y finalmente calidad de los resultados analíticos (6).

La finalidad de realizar los análisis, es proporcionar información confiable sobre la naturaleza y composición de los materiales sometidos a prueba. También es cierto que todas las mediciones muestran cierto grado de variación, esto se incrementa generalmente cuando las mediciones son realizadas por un mismo analista en diferentes días en el mismo laboratorio, cuando los analistas son diferentes en un mismo laboratorio la variación aún es mayor que cuando se llevan a cabo las mediciones por los mismos analistas en diferentes laboratorios. Para ello existen programas de garantía de calidad cuyo objetivo es mantener esta variabilidad de los resultados analíticos dentro de un rango mínimo para que estos resultados sean aceptados.

Los métodos analíticos tienen ciertos atributos que son considerados al seleccionar el método más adecuado para resolver un problema específico, estos son exactitud, precisión, especificidad, sensibilidad, confiabilidad y que además sea práctico. No siempre es posible optimizar todos estos atributos para un análisis, pero el analista debe evaluar toda la información con el fin de decidir el nivel de incertidumbre que es aceptable en una situación particular. La información debe ser estimada frente a consideraciones prácticas como son tiempo de análisis, costo del mismo, riesgo de errores y nivel de experiencia requerida del analista para su desempeño satisfactorio.

Toda la información obtenida inicialmente para cada método analítico sirve como datos del desempeño y deben incluir la siguiente información:

Evidencia de identificación del analito.

Evidencia de la separación del analito de las sustancias interferentes.

El nivel más bajo de medición de la concentración del analito.

Una medida razonable de precisión obtenida dentro del laboratorio, y si es posible entre laboratorios.

Niveles adecuados o funcionales del analito en la matriz.

La exactitud de la medición del analito a niveles típicos de concentración.

En otras palabras se requiere de especificidad, sensibilidad, de capacidad de reproducir un resultado y que tenga exactitud.

La precisión con la que se puede determinar un analito depende del analista, de las condiciones del laboratorio, de la concentración del analito, de los tipos y naturaleza de los diferentes contaminantes, de los límites de detección y cuantificación, de la integridad y estabilidad del analito. A medida que disminuya la concentración del analito estas influencias afectan más la capacidad de ser reproducido (7).

En este caso, se realizarán las Pruebas Iniciales de Desempeño que sirven como herramienta de control de calidad para demostrar que los métodos analíticos son exactos y

precisos, lo cual aplica como reglamento inicial para la evaluación de aguas de desecho vertidas al alcantarillado, basado en la Norma Oficial Mexicana NOM 002-ECOL 1997 (8).

Las pruebas iniciales de desempeño son una serie de repeticiones de análisis de muestras control, ciegas, duplicados, blancos de viaje, blancos de campo, o también controles internos preparados por el mismo analista para evaluar el desarrollo de la metodología empleada durante un periodo de tiempo hasta acumular un grupo de resultados, los cuales sirven como herramienta poderosa para la evaluación del trabajo realizado por el analista, es importante realizar la evaluación de la calidad del material utilizado, evaluar la utilidad de la calidad de los reactivos utilizados en la prueba y así mismo el funcionamiento de los equipos e instrumentos utilizados durante todo el proceso del análisis.

Los resultados arrojados de la evaluación estadística no son una simple opción adicional, sino que son parte integral del procesamiento e interpretación de la evidencia numérica para decidir o actuar cuando existe un problema y dar solución cuando se presenta.

Finalmente los resultados concretos últimos de las pruebas iniciales de desempeño son los gráficos de control, en donde se podrá ver y evaluar el comportamiento de los resultados emitidos por cada analista para cada determinación (9, 10, 11, 12 y 13).

B. PRUEBA INICIAL DE DESEMPEÑO

1. Verificación del instrumento.

Los instrumentos de laboratorio actualmente son muy sensibles, por lo cuál un desajuste por ligero que sea puede afectar en forma grave un resultado.

Es necesario realizar un conjunto de operaciones que establecen en condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento de medida, un sistema de medida, los valores representados por una medida materializada o por un material de referencia y los valores correspondientes de esa magnitud realizados por patrones. Por tal motivo es necesario realizar un ajuste, el cuál se define como la operación destinada a llevar un instrumento de medida a un estado de funcionamiento óptimo para su utilización, de ahí que se realice en forma periódica la verificación de la calibración de los instrumentos utilizados para estas pruebas que a continuación se mencionan.

- a) Realizar la verificación interna conforme se establece en el instructivo de operación de cada instrumento en el apartado de verificación interna. **Verificación del instrumento (Espectrofotómetro UV-VIS, Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Potenciómetro y Balanza analítica) (14, 15, 16 y 17).**

2. Elaboración de curvas de calibración.

Las curvas de calibración se construyen al graficar la concentración contra la respuesta medida de cuando menos 5 diluciones preparadas a partir de una misma solución patrón, haciendo análisis cuando menos por duplicado para cada dilución. El intervalo de las concentraciones a analizar dependerá del propósito del método.

Respuesta medida

- a) Las curvas de calibración se preparan conforme se establece en el método de análisis.
- b) Al realizar las curvas de calibración, no olvidar el análisis de un blanco analítico y como mínimo 5 estándares con el analito de interés.

3. Cálculo estadístico del límite de detección del método (LDM) y límite de cuantificación del método (LCM)

El límite de detección del método es la mínima concentración de una sustancia en una muestra la cuál puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada, bajo las condiciones de operación establecidas.

El límite de cuantificación del método es la menor concentración de una sustancia en una muestra que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operación establecidas.

Tanto el límite de detección como el límite de cuantificación son parámetros importantes para la evaluación de las pruebas de desempeño y se desarrollan de la manera siguiente:

- Elaborar 5 curvas de calibración.
- Leer cada estándar 3 veces y registrar los datos (y_{exp}).
- Obtener los valores de la ordenada al origen (a), la pendiente (b) y el coeficiente de correlación R por regresión lineal, empleando la ecuación de la recta $y = a + bx$.
- Con los valores de las concentraciones (x) y la ecuación de la recta, calcular ($y_{teórica}$).
- Elaborar una tabla donde se tengan los datos de y_{exp} , $y_{teórica}$, $x_{teórica}$, Δy , Δy^2 .
- Obtener el valor de la desviación estándar de acuerdo a la ecuación $S_{y/x} = \Delta y^2 / n-1$.
- Calcular el límite de detección en absorbancia $Y_{LDM} = Y_b + 3S_{y/x}$ donde Y_b es la señal del blanco.
- Calcular el LDM en concentración, utilizando la ecuación de la recta
$$x_{LDM} = (y_{LDM} - a) / b$$
- Calcular el límite de cuantificación en absorbancia y $Y_{LCM} = 10 S_{y/x}$.
- Calcular el límite de cuantificación en concentración utilizando la ecuación de la curva
$$x_{LCM} = (y_{LCM} - a) / b$$

4. Rango de trabajo

Se define como la diferencia entre los valores máximos y mínimos en un intervalo, se determina de la siguiente manera:

- Preparar la curva de calibración conforme lo establece la técnica de análisis.
- Registrar concentraciones y absorbancias (5 por punto de la curva).
- Calcular la pendiente de la curva (b), la ordenada al origen (a), el coeficiente de correlación R . Usando regresión lineal y considerando la ecuación $y = a + bx$.
- Calcular la desviación estándar (σ) de cada punto y el promedio (\bar{X}) de las absorbancias.
- Calcular el coeficiente de variación (CV) para cada punto $CV = (\sigma / \bar{X}) * 100$.
- Revisar si se cumplen con los criterios de aceptación (4):

Pendiente de la curva (b)	= 1.0
Ordenada al origen (a)	= 0.00
Coefficiente de correlación R	= 0.998
Coefficiente de variación (CV)	= < 3%

- Si un punto de la curva tiene > 3% de variación, se preparará nuevamente el estándar y se analizará.

- Si al realizar el cálculo de CV se obtiene el mismo valor, éste punto se eliminará de la curva y se preparará otro estándar entre la concentración eliminada y la concentración inmediata superior.
- Se analizará de igual manera que los demás puntos y se revisa si cumple con los criterios de aceptación.

5. Exactitud inicial del método

Es la concordancia entre un valor obtenido experimentalmente y el valor de referencia. Se expresa como el porcentaje de recobro obtenido del análisis de muestras a las que se les adicionan cantidades conocidas de la sustancia a determinar, se desarrolla de la siguiente manera:

- a) Preparar a partir de una solución madre, un estándar de concentración desconocida para los analistas, que se encuentre dentro del rango de trabajo normal (MCC).
- b) Analizar la muestra de control de calidad (MCC) y calcular la concentración.
- c) Comparar la concentración obtenida experimentalmente y la teórica dada por control de calidad. Obtener el % de recuperación. $\%R = (X_{\text{exp}} / X_{\text{teórica}}) * 100$
- d) Repetir el análisis con 20 muestras más.
- e) Registrar los valores obtenidos tanto en la bitácora de análisis como en la de prueba inicial de desempeño.

6. Precisión inicial del método

La precisión de un método analítico es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes muestreos de una muestra homogénea del producto. Usualmente se expresa en términos de desviación estándar o del coeficiente de variación.

La precisión es una medida del grado de reproducibilidad y/o repetibilidad del método analítico bajo las condiciones normales de operación.

Repetibilidad.- Es la precisión de un método analítico expresado como la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones (analista, tiempo, equipo, laboratorio, etc.).

Reproducibilidad.- Es la precisión de un método analítico expresada como la concordancia entre determinaciones independientes, realizadas bajo condiciones diferentes (diferentes analistas, diferentes días, en el mismo y/o en diferentes laboratorios, utilizando el mismo y/o diferentes equipos, etc.)

- a) Preparar a partir de una solución madre, un estándar de concentración desconocida para los analistas, que se encuentren dentro del rango de trabajo normal (MCC).

- b) Analizar dicha muestra de control de calidad (MCC), en diferentes días y con 3 valores de absorbancias.
- c) Calcular la concentración.
- d) Calcular la desviación estándar (σ), el %R y el coeficiente de variación (CV) para cada punto.
- e) Repetir el análisis con 20 muestras más.
- f) Registrar los valores obtenidos tanto en la bitácora de análisis como en la de la prueba inicial de desempeño.

7. Gráficos de control inicial

Los gráficos de control nos permiten conocer el comportamiento de un proceso, la finalidad de estos es eliminar una variación anormal distinguiendo las variaciones debidas a causas asignables de aquellas debidas a causas al azar.

Un **gráfico de control** consiste en una línea central, un par de límites de control, uno de ellos colocado por encima de la línea central y otro por debajo, y en unos valores característicos registrados en el gráfico que representa el estado del proceso.

Si todos los valores ocurren dentro de los límites de control sin tendencia especial, se dice que el proceso está en estado controlado. Sin embargo, si ocurren por fuera de los límites de control o muestran una forma peculiar (**racha**), se dice que el proceso está fuera de control. La **racha** es el estado en el cual ocurren los puntos continuamente en un lado de la línea central y el número de puntos se llama longitud de la racha, una longitud de siete puntos en una racha se considera normal (13).

Se consideran anormales:

- a) Al menos 10 de 11 puntos consecutivos que ocurren en un mismo lado de la línea central.
- b) Al menos 12 de 14 puntos consecutivos que ocurren en un mismo lado de la línea central.
- c) Al menos 16 de 20 puntos consecutivos que ocurren en un mismo lado de la línea central.

Causas debidas al azar.- Las variaciones debidas al azar son inevitables en el proceso aún si la operación se realiza usando materia prima y métodos estandarizados.

Causas asignables.- Esta variación significa que hay factores significativos que pueden ser investigados, es evitable y no se puede pasar por alto. Hay casos ocasionados por la NO aplicación de ciertos estándares o por la aplicación de estándares inapropiados.

Hay varias clases de gráficos de control, dependiendo su propósito y de las características de la variable. En cualquier tipo de gráfico de control el límite de control se calcula con la siguiente ecuación:

$$(\text{Valor promedio}) \pm 3x (\text{desviación estándar})$$

Donde la desviación estándar es la variación debida al azar.

El desarrollo de los gráficos de control se realiza de la siguiente manera:

- a) Para cada técnica de análisis se deberá realizar una gráfica de control inicial, la cuál deberá contener al menos 25 valores de % de recuperación obtenidos del análisis de muestras de control de calidad.
- b) Calcular los límites de advertencia.
- c) Construir el gráfico de control representando el valor promedio, los límites de control y los límites de advertencia y graficar %R de cada MCC.
- d) Si un valor de %R se sale de los límites se verificarán los resultados, se determinarán las causas y se corregirá.
- e) Se repetirá el análisis de MCC hasta lograr que se encuentren dentro de los límites de control.

8. Programación de análisis de muestras de control de calidad.

- a) La programación se realizó en función del equipo y material disponible hasta el 1 de septiembre de 1999.
- b) El inicio y la terminación de actividades se realizaron de acuerdo al tipo de técnicas y tiempo de realización de los análisis.
- c) El análisis de muestras control es independiente del análisis de muestras reales.
- d) La nomenclatura utilizada es la siguiente: control interno (Ci), muestra control (MC_x), donde x es el número consecutivo de control, blanco reactivo (Bi).

Determinación	Muestras totales/corrida	MC/corrida	MC/semana	Fecha inicio de análisis - Fecha terminación de análisis	Responsable
Mercurio	Ci+MC ₁ +MC ₂ +M C ₃ +MC ₄ +MC ₅ +3 curvas/elemento	5	30	3 sep.-23 nov.	HPR y TCJ
Demanda química de Oxígeno	Bi+Ci++MC ₁ +MC 2+MC ₃ +MC ₄ +MC ₅	5	5	3 dic. - 25 feb.	HPR y TCJ
Cianuros	Ci++MC ₁ +MC ₂ + MC ₃ +MC ₄ +MC ₅	3	8 + 5 curvas	6 mar - 28 abr.	HPR y TCJ

Nota: HPR = Héctor Pérez Rubín
TCJ = Teresita Cardona Juárez.

C. PARÁMETROS ANALÍTICOS

1. Cianuros

1.1 Importancia

El referirse a cianuros involucra a todos los grupos CN en los compuestos cianurados, los cuales pueden ser determinados como ion CN^- . Los compuestos cianurados en donde el cianuro puede ser obtenido como CN^- , son clasificados como cianuros simples y complejos. Los cianuros simples son representados por la fórmula $\text{A}(\text{CN})_x$, donde A es un álcali (sodio, potasio, amonio) o un metal y x la valencia de A, es el número de grupos CN en soluciones acuosas que contienen cianuros simples en forma alcalina, el grupo CN siempre está presente como CN^- y el HCN molecular, en donde la concentración depende del pH y la constante de disociación molecular HCN ($\text{p}K_a = 9.2$). En aguas naturales los compuestos HCN son predominantes. Los grupos CN pueden encontrarse en una forma compleja, como iones metálicos cianurados, los cuales producen una gran variación en su estabilidad y así mismo en la fórmula, $\text{A}_y\text{M}(\text{CN})_x$ en donde A representa al álcali y la cantidad de ellos, M al metal pesado (hierro ferroso o férrico, cadmio, níquel, plata, zinc, y otros), y x indica el número de grupos cianuros. La disociación de los cianuros complejos depende de la solubilidad que los complejos metálicos tengan en una solución fuertemente alcalina y la liberación del ion CN^- dependen de varios factores y de la formación del HCN.

La elevada toxicidad en la vida acuática de las moléculas que contienen cianuro es conocida, ya que se forman por reacciones hidrolíticas del CN con el agua. La toxicidad del CN^- es menor que la del HCN, la última forma depende del pH de las aguas naturales en donde se encuentre y de ello dependerá si es menor que su $\text{p}K_a$ para la fórmula molecular HCN, esta forma es la más tóxica, por lo tanto afecta a la flora y la fauna de los lugares en donde se encuentra este compuesto.

1.2 Tipos de métodos analíticos

La destilación del cianuro total es necesaria para remover las interferencias que se encuentran dentro de una muestra, sobre todo si se trata de muestras complejas como lo son las muestras de aguas residuales, los cianuros metálicos son convertidos a gas HCN el cual es destilado y absorbido en una solución de hidróxido de sodio. Un ejemplo de destilación es la descomposición catalítica del cianuro en presencia de cobalto a una alta temperatura en un medio ácido fuerte, donde es convertido completamente a cianuro de cobalto. Las

indicaciones para los complejos de cianuros metálicos de metales nobles como oro, platino y paladio son convertidos a cianuros del metal por este procedimiento. La destilación también separa el cianuro a partir de la producción de un color y posiblemente se encuentran contaminantes orgánicos e inorgánicos. Algunos cianuros orgánicos semejantes a las cianhidrinas son descompuestos por destilación y convertidos en aldehídos.

El líquido en donde se absorbe el cianuro es analizado por una titulación, por un método colorimétrico o por el uso de un electrodo de ion selectivo para cianuros.

- a) El método volumétrico es útil para determinar concentraciones mayores a 1 mg/L.
- b) El método colorimétrico es útil para determinar concentraciones en un rango de 5 a 20 µg/L. Si es necesario determinar concentraciones más altas es recomendable trabajar con diluciones a partir de la solución en donde se destiló el HCN y continuar con el procedimiento del desarrollo de color para realizar la determinación y cuantificación del cianuro contenido en la muestra.
- c) El método del electrodo de ion selectivo es aplicable para concentraciones en un rango de 0.05 a 10 mg/L.

1.3 Principio (método colorimétrico)

Este método se basa en la reacción del ion cianuro obtenido en la destilación alcalina del tratamiento preliminar de la muestra y cloramina T, para producir el cloruro de cianógeno (CNCl) a un pH menor de 8 evitando que se hidrolice a CON.

Una vez que se ha completado la reacción, el CNCl desarrolla una coloración roja azulada al adicionar reactivo de piridina-acido barbitúrico. El color es medido en un espectrofotómetro UV-Vis usando una celda de un cm de paso de haz de luz a 578 nm (19, 21, 22 y 27)

2. Demanda Química de Oxígeno(DQO)

2.1 Importancia

La demanda química de oxígeno es usada como medición equivalente del oxígeno que se encuentra contenido en la materia orgánica e inorgánica de una muestra, la cuál es susceptible de oxidación por una fuerte oxidación química. Las muestras tienen una demanda química como fuente específica y se relaciona empíricamente con la demanda bioquímica de oxígeno, el carbón orgánico o la materia orgánica. Esta prueba es útil para el monitoreo y control después de que se establece una correlación de resultados.

El método de reflujo con dicromato de potasio es preferible a usar otros procedimientos oxidantes porque la habilidad de oxidación es mayor, es aplicable a una gran variedad de muestras y es de fácil manejo.

La oxidación de los compuestos orgánicos es de 95 a 100% del valor teórico. La piridina y compuestos semejantes resisten la oxidación, los compuestos orgánicos volátiles son oxidados completamente. La concentración de amonio presente en los desechos liberados del nitrógeno o aquella materia orgánica que contiene nitrógeno, no es oxidada en ausencia de concentraciones significantes de iones de cloro libre.

2.2 Métodos analíticos para la determinación de DQO.

Método de reflujo abierto.- Este método es útil para un rango amplio de muestras de desechos donde las concentraciones son muy variadas.

Métodos de reflujo cerrado.- Son más económicos por el uso de reactivos en sales metálicas, pero requiere que el contenido de materia y de sólidos suspendidos sea homogéneo en las muestras para obtener resultados reproducibles.

Es necesario realizar análisis de control de calidad para evaluar el trabajo, lo que se hace con ampollitas y tubos de cultivos que contienen estándares certificados para este fin y pueden ser adquiridos en empresas que se dedican a la venta de estos estándares, cuya concentración se encuentra entre 5 y 50 mg/L o en concentraciones mayores que 50 mg/L, dependiendo de las necesidades del laboratorio.

2.3 Principio del método

Todos los tipos de materia orgánica e inorgánica son oxidados por una mezcla de ácido sulfúrico y dicromato de potasio a ebullición. Una muestra es refluja en una solución fuertemente ácida con un exceso de dicromato de potasio de concentración conocida, después de la digestión, el dicromato de potasio remanente que no fue reducido es titulado con solución de sulfato ferroso amoniacal para determinar la cantidad de dicromato que fue consumido durante la reacción de oxidación, que será equivalente a la cantidad de materia orgánica e inorgánica químicamente oxidable. Es importante realizar el análisis de 2 muestras estándar para evaluar la eficiencia del análisis por medio del porciento de recobro de los resultados obtenidos (19, 23, 24 y 27).

3. Metales Pesados

La fascinación del ser humano por el mercurio se inició cuando el hombre de las cavernas descubrió el cinabrio (HgS) y lo usó como pigmento rojo. El primer registro de este metal data del siglo IV antes de nuestra era, Aristóteles lo describió como la plata líquida, en la actualidad se conoce como mercurio y tiene infinidad de usos en medicina, metalurgia, electrónica, agricultura, medición de la temperatura, aplicaciones científicas, industriales, domésticas y en muchos otros campos.

Una propiedad muy útil del mercurio metálico es su capacidad para formar amalgamas con otros metales como el sodio, cloruro de sodio, con plata para la formación de amalgamas para las piezas dentales (rellenos), etc.

Los efectos de la toxicidad de este útil metal son conocidos desde hace muchos años, así como sus efectos en el organismo. Cuando el mercurio es absorbido a través de la piel y de los pulmones destruye las células del cerebro las cuales no se regeneran.

Los sombrereros del siglo XIX usaban el mercurio en su proceso de pieles para fabricar sombreros de fieltro, los trabajadores presentaron síntomas de debilidad debido al mercurialismo, aflojamiento de dientes, temblores, espasmos musculares, cambios de personalidad, depresión, irritabilidad y nerviosismo.

La toxicidad del mercurio se complica por su tendencia a formar compuestos orgánicos e inorgánicos. El metal inorgánico es relativamente insoluble en los fluidos de tejidos orgánicos y es expulsado del organismo con una rapidez diez veces mayor que con el mercurio orgánico. Este último en la forma de compuesto alquilo por ejemplo metil mercurio, es ligeramente soluble en los tejidos grasos como el hígado. El metil mercurio se acumula en grados tóxicos y es eliminado del organismo muy lentamente.

Este metal se encuentra en el ambiente y la forma inorgánica es convertida a orgánica por bacterias anaerobias en los lodos depositados en el fondo de los lagos, arroyos y en otros cuerpos de agua. Los animales acuáticos pequeños consumen el mercurio inorgánico y a su vez son comidos por formas de vida mayores. A medida que el mercurio se mueve a través de la cadena alimenticia, este se concentra más al grado que algunas especies marinas llegan a concentrar un factor de 100 000, en la cadena alimenticia se alcanzan niveles de 20 ppm.

El departamento de Alimentos y Medicamentos de E.U. ha fijado un límite legal de 1.0 ppm de metil mercurio en el pescado de consumo humano, sin embargo algunas industrias pesqueras que llegan a rebasar esta norma enseguida son cerradas.

Los métodos analíticos para la determinación de mercurio desempeñan un papel muy importante en el monitoreo de la seguridad en los suministros de alimentos y agua. Uno de los métodos más útiles está basado en la absorción atómica de la radiación de vapor de mercurio metálico a 253.7 nm.

Cuando se sospecha que una muestra contiene mercurio se utiliza un método en donde se descompone el mercurio en una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, la cuál convierte al mercurio en sales de mercurio II. Estas se reducen al metal con una mezcla de sulfato de hidroxilamina y sulfato de estaño II. Se bombea aire a través de la solución para llevar el vapor resultante que contiene el mercurio a través del tubo de secado y a su vez al interior de una celda de observación. El vapor de agua es atrapado por un tubo secador de manera que a través de la celda sólo pasa el vapor de mercurio y aire. El monocromador se ajusta a la banda de 254 nm de modo que la línea de mercurio es de 253.7 nm, longitud que se tomará para el uso de la lámpara de cátodo hueco. El haz de luz de la lámpara pasará a través de la celda de cuarzo la cuál se encuentra colocada sobre la cabeza del quemador del instrumento. La absorbancia obtenida de las mediciones de las muestras, blancos y soluciones estándar es directamente proporcional a la concentración de mercurio en la celda de observación, la cuál es proporcional a la concentración de mercurio en la muestra.

De la misma manera se tratan las muestras de concentración conocida o muestras de control interno y el método utilizado va a depender de la baja solubilidad del mercurio en la mezcla de reacción y de la apreciación de la presión de vapor de este (2×10^{-3} torr a 25 °C). El límite de detección para este elemento es menor a 0.001 ppm y se utiliza para determinar la concentración de mercurio en alimentos, metales, minas y muestras ambientales. El método tiene las ventajas de sensibilidad, sencillez y operación a temperatura ambiente. En el mercado se pueden encontrar instrumentos capaces de manejar de 20 a 50 muestras por hora con límites de detección de 200 ppb.

3.1 Importancia

Los efectos de los metales en aguas naturales y aguas de desecho se establecen dependiendo del rango de concentración en el cuál suelen ser benéficos, pero a través del trayecto de las aguas se pueden convertir en concentraciones peligrosamente tóxicas. Algunos metales son esenciales, otros pueden tener un efecto adverso sobre todo en aguas que son de consumo humano o también para aquellos efluentes que se encuentran en plantas de tratamiento y aquellas que van a dar a cuerpos receptores. Debido a esto los metales se consideran benéficos o tóxicos, dependiendo de su concentración.

3.2 Tipos de métodos analíticos

Los metales pueden ser determinados por absorción atómica, por sistemas de inducción acoplado a plasma (ICP), o por otros métodos de menor precisión y sensibilidad, como son los métodos colorimétricos.

Los métodos de absorción incluyen flama y técnicas electrotérmicas. Los métodos de flama generalmente son aplicables a niveles de concentración moderadas, ya sea en sistemas simples o complejos.

Los métodos electrotérmicos generalmente son de alta sensibilidad y estos pueden ser utilizados si el efecto de matriz no es severo. La modificación de matriz puede compensar sus efectos. La técnica de inducción acoplado a plasma (ICP) es aplicable a un rango de líneas y son sensibles especialmente para elementos refractarios. En general, los métodos ICP son altamente electrotérmicos y presentan valores de límites de detección sumamente bajos.

Los métodos colorimétricos son aplicables cuando la capacidad de las interferencias son conocidas y la concentración del metal es alta. A menudo es necesario realizar un pretratamiento y para cada tipo de análisis existe uno en particular. Cada pretratamiento involucra si la determinación será de metales disueltos, suspendidos, totales o ácido-extractables. La cantidad de muestra tomada dependerá del tipo de determinación y del método a realizar, a partir de esto será el tipo de preservación que se le hará a la muestra después del muestreo con la finalidad de que no ocurran alteraciones en los parámetros a determinar.

3.3 Fuentes de contaminación.

La contaminación de metales puede provenir de varias fuentes, estas pueden ser a partir de contenedores de agua, de los filtros de membranas que se utilizan durante un tratamiento, de algunos recipientes de plástico que se usan como contenedores o bien por los conductos por los cuales es transportada el agua, otro ejemplo es la contaminación con zinc, que se presenta cuando una muestra de agua pasa a través de material de baquelita negra (tapas de rosca), tuercas o productos de material plástico, pipas etc. El plomo es un contaminante común en las zonas urbanas por el aire y el polvo del medio ambiente metropolitano.

3.4 Principio de Absorción Atómica

Este método se basa en la medición de la cantidad de luz monocromática absorbida por el elemento atomizado a determinar en una flama por medio de un detector, siendo dicha energía absorbida proporcionalmente a la concentración del elemento.

Para algunos metales la absorción atómica muestra una sensibilidad superior sobre la emisión de la flama porque cada metal tiene una línea de longitud de onda de absorción atómica específica para cada elemento en una fuente (lámpara) de luz compuesta del elemento en uso.

Este método se considera libre de interferencias espectrales y de radiación.

La cantidad de energía absorbida a una longitud de onda característica en la flama es proporcional a la concentración del elemento que se encuentra en una muestra dentro de un rango limitado de concentración.

Por flama es posible realizar determinaciones de una gran cantidad de metales dependiendo su concentración ya que pueden ser determinados inmediatamente después de realizado el pretratamiento, para otros es necesario realizar la conversión a hidruros del metal (arsénico y selenio) para poder capturarlos y llevarlos hasta una flama (dentro de una celda de cuarzo) ya que estos son muy inestables y además sus concentraciones son más bajas que los mencionados anteriormente. Dentro de los metales que son convertidos a hidruros se encuentra el mercurio que se descomponen al tener contacto con una temperatura elevada como la que se encuentra en la flama (2,500°C aproximadamente) por lo que estos son determinados a temperatura ambiente, es decir sin el uso de una flama.

El instrumento de absorción atómica esta perfectamente equipado con un accesorio especialmente diseñado para realizar las mediciones de mercurio por la técnica de vapor frio (Sistema Hidruros HGS-10) (19, 25, 26 y 27).

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad, es de vital importancia que los laboratorios de análisis de cualquier índole se encuentren operando dentro de los lineamientos de los laboratorios acreditados; esto es contar con un sistema de calidad el cuál permita que todas las actividades del laboratorio dirigidas a la producción de un trabajo, sean de gran precisión y por tanto generen datos de alta calidad.

Debido a lo anterior, en nuestro país existen diferentes organismos regidores de los requisitos para que un laboratorio este trabajando dentro de las normas nacionales en México. Desde el 1° de julio de 1992 hasta julio de 1999, el Sistema Nacional de Acreditamiento de Laboratorio de Pruebas (SINALP) supervisó que los laboratorios acreditados cumplieran con el reglamento establecido y estos trabajaran dentro de las normas establecidas. A partir de julio de 1999 en adelante, la asociación responsable de la acreditación y vigilancia de que los laboratorios de prueba cumplan con el reglamento establecido, será la Entidad Mexicana de Acreditamiento (EMA) quién requiere que cualquier laboratorio que realiza pruebas analíticas siga los lineamientos para la acreditación del mismo, de ahí la importancia de realizar las Pruebas Iniciales de Desempeño que sirven como herramienta para demostrar la exactitud y precisión de los métodos analíticos, lo que conforma una parte muy importante dentro de un sistema de calidad en el que se plantea la estrategia de la organización de un laboratorio de pruebas, en donde establece claramente la infraestructura del laboratorio, la administración de todas las necesidades y tareas de este, así como del personal que labora en el.

La elaboración de un Sistema de Calidad planteará el programa para que el funcionamiento sea más eficiente y esto hará que la solución de los problemas cotidianos, los resultados que de ahí se generen, así como las actividades y procesos específicos sean más eficientes durante el funcionamiento del laboratorio.

III. OBJETIVOS

1. Realizar las pruebas Iniciales de Desempeño para las determinaciones de *ion cianuro* (método colorimétrico), *Demanda Química de Oxígeno* (método volumétrico) y *Mercurio* (Método de espectrofotometría de Absorción Atómica, por vapor frío-formación de hidrúros).
2. Demostrar la eficiencia del sistema de calidad por medio de las pruebas iniciales de desempeño para las determinaciones de *ion cianuro* (método colorimétrico), *Demanda Química de Oxígeno* (método volumétrico) y *Mercurio* (Método de espectrofotometría de Absorción Atómica, por vapor frío-formación de hidrúros).
3. Elaborar un sistema de calidad para la acreditación de un laboratorio de análisis de aguas.

IV. HIPÓTESIS

Al implantar un sistema de calidad en un laboratorio de análisis de aguas, es posible tener una organización de tareas y necesidades que serán evidenciables y trazables, lo que permitirá emitir resultados confiables y de alta calidad, lo cuál se comprueba por medio de las pruebas iniciales de desempeño de cualquier parámetro analítico.

V. DESARROLLO DE MÉTODOS ANALÍTICOS
(anexo A)

VI. RESULTADOS

PRUEBA INICIAL DE DESEMPEÑO (PID)

Determinación : Cianuros

Método de referencia: Método colorimétrico para determinación de cianuros en aguas residuales y potables basado en la Norma Oficial Mexicana de Análisis NMX – AA-58/1982.

Secuencia del análisis

Preparación del material: lavar perfectamente bien y enjuagar con agua desionizada todo el material empleado en la determinación de cianuros.

Montar correctamente el dispositivo de cianuros y asegurarse de que no haya fugas por las uniones.

El análisis se realiza conforme al procedimiento del laboratorio identificado como PL-01 “Determinación de cianuros”, siguiendo el orden de las etapas:

Preparación de soluciones
Valoración del nitrato de plata
Valoración de la solución madre de cianuros
Elaboración de curvas de calibración
Pretratamiento de muestras
Desarrollo de color
Obtención de datos
Cálculos

La PID implica la realización de pruebas para demostrar la capacidad técnica del laboratorio y para ello se llevarán a cabo las siguientes actividades:

- a) Verificación del instrumento empleado.
- b) Elaboración de curvas de calibración.
- c) Cálculo de límites de detección y cuantificación del método.
- d) Establecer rango de trabajo.
- e) Cálculo de exactitud inicial del método
- f) Cálculo de precisión inicial del método.
- g) Elaboración de gráficos de control.

Verificación de instrumentos.

Verificación y calibración del potenciómetro.

Características: Potenciómetro de laboratorio.

Marca: Corning

Modelo: 420

Rango: 1 - 14 unidades de pH

Datos obtenidos: Unidades de pH

Se realizó la evaluación del instrumento (cada vez que se utilizó) con soluciones buffers certificadas, marca Corning de 4.0, 7.0 y 10.0 unidades de pH cada vez que se utilizó, obteniéndose buenos resultados, los datos se encuentran registrados en la bitácora No. 7 con clave BEPo-01, en la sección de usuarios.

Características: Espectrofotómetro UV-VIS.

Marca: Perkin Elmer.

Modelo: Lambda Bio20

Rango de longitud de onda: 190 – 1100 nm.

Datos obtenidos: Absorbancia y concentración.

La verificación se realizó mensualmente y los parámetros que se evaluaron fueron:

- a) Estabilidad de la Línea Base.
- b) Exactitud y reproducibilidad de la longitud de onda.
- c) Exactitud fotométrica.
- d) Precisión fotométrica.
- e) Linealidad fotométrica.

- La verificación del espectrofotómetro se realizó desde el 12 de septiembre y finalizó el día 12 de diciembre de 1999, obteniéndose buenos resultados. El registro del uso del equipo se encuentra en la bitácora No. 11 con clave BEUv-01 en la sección de usuarios.
- Las pruebas realizadas para la verificación del espectrofotómetro se encuentran registradas en la bitácora No. 11, clave BEUv-01 en la sección de calibración.
- La evidencia de las pruebas de verificación se localizan en el expediente del equipo, el cuál se encuentra en el archivo general.
- Las soluciones utilizadas para la verificación y su preparación se describen en la bitácora de "preparación de soluciones" No. 6 con clave BCPs-01, en la página identificada con el folio 13^a y 14. Corresponden al número de lote 136, 137 y 138.

Curvas de calibración.

Los puntos de la curva son 0.2, 0.4, 1.0, 3.0, 5.0 y 6.0 μg de cianuros. La preparación de la solución madre corresponde al lote 140 de la bitácora No. 6 con clave BCPs-01.

La valoración de la solución madre se encuentra registrada en la bitácora No. 24 con clave BRAC-01 correspondiente a la bitácora de registro de análisis colorimétricos en la sección de cianuros, folio 6-A en adelante.

Estas curvas se emplean para el cálculo de LDM y LCM.

La elaboración de curvas inicia en octubre de 1999.

El cálculo de LDM y LCM se realiza en un programa de computo en el paquete EXCEL, el cuál realiza los cálculos intermedios y finales. La impresión del cálculo arroja la siguiente información:

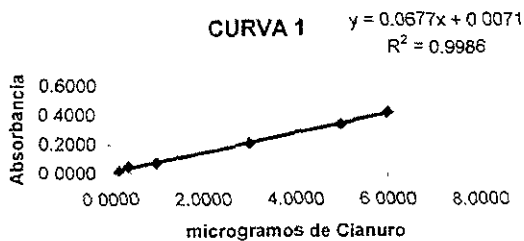
- No. Total de datos obtenidos.
- Concentración de estándares.
- Valores de absorbancia obtenidos por cada estándar (abs 1, valor de absorbancia en la curva 1, abs 2, valores de absorbancia en la curva 2, etc.).
- Promedio de absorbancia para cada estándar.
- Representación gráfica de absorbancia contra concentración y cálculo de valores de a , b y r por regresión lineal.
- Cálculo de LDM en absorbancia.
- Cálculo de LDM en concentración.
- Cálculo de LCM en absorbancia.
- Cálculo del LCM en concentración.

Curvas de calibración

Curva de calibración del 12 de octubre de 1999.

No.	Solución Estándar (mcg)	NaOH 2% (mL)	Buffer de fosfatos (mL)	Cloramina T (mL)	Piridina Ac. Barbitúrico (mL)	H ₂ O	Volumen final (mL)
1	0.0	20.0	4	2	5	19.00	50.0
2	0.2	19.8	4	2	5	19.20	50.0
3	0.4	19.6	4	2	5	19.40	50.0
4	1.0	19.0	4	2	5	20.00	50.0
5	3.0	17.0	4	2	5	22.00	50.0
6	5.0	15.0	4	2	5	24.00	50.0
7	6.0	14.0	4	2	5	25.00	50.0

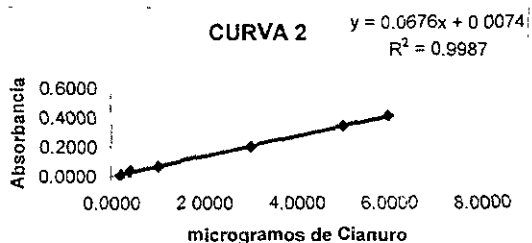
Microgramos de CN'	Absorbancia		
0.200	0.0160	a=	0.0071
0.400	0.0448	b=	0.0677
1.000	0.0702	r=	0.9993
3.000	0.2082		
5.000	0.3416		
6.000	0.4180		



Curva de calibración del 13 de octubre de 1999.

No.	Solución Estándar (mcg)	NaOH 2% (mL)	Buffer de fosfatos (mL)	Cloramina T (mL)	Piridina Ac. Barbitúrico (mL)	H ₂ O	Volumen final (mL)
1	0.0	20.0	4	2	5	19.00	50.0
2	0.2	19.8	4	2	5	19.20	50.0
3	0.4	19.6	4	2	5	19.40	50.0
4	1.0	19.0	4	2	5	20.00	50.0
5	3.0	17.0	4	2	5	22.00	50.0
6	5.0	15.0	4	2	5	24.00	50.0
7	6.0	14.0	4	2	5	25.00	50.0

Microgramos de CN	Absorbancias		
0.20000	0.0157	a=	0.0074
0.40000	0.0445	b=	0.0676
1.00000	0.0720	r=	0.9993
3.00000	0.2080		
5.00000	0.3414		
6.00000	0.4178		

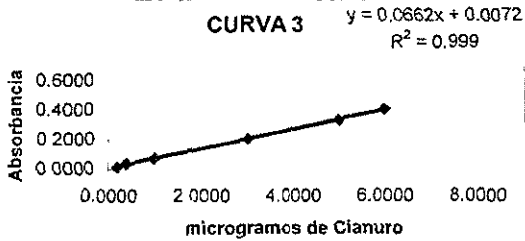


Curva de calibración del 14 de octubre de 1999.

No.	Solución Estándar (meg)	NaOH 2% (mL)	Buffer de fósforos (mL)	Cloramina T (mL)	Piridina Ac. Barbitúrico (mL)	H ₂ O	Volumen final (mL)
1	0.0	20.0	4	2	5	19.00	50.0
2	0.2	19.8	4	2	5	19.20	50.0
3	0.4	19.6	4	2	5	19.40	50.0
4	1.0	19.0	4	2	5	20.00	50.0
5	3.0	17.0	4	2	5	22.00	50.0
6	5.0	15.0	4	2	5	24.00	50.0
7	6.0	14.0	4	2	5	25.00	50.0

Microgramos de CN	Absorbancias
0.2000	0.0158
0.4000	0.0428
1.0000	0.0711
3.0000	0.2028
5.0000	0.3364
6.0000	0.4080

a=	0.0072
b=	0.0662
r=	0.9995

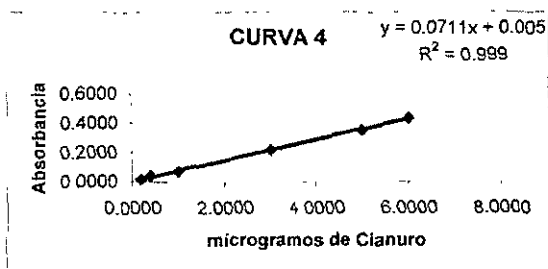


Curva de calibración del 16 de octubre de 1999

No.	Solución Estándar (mcg)	NaOH 2% (mL)	Buffer de fosfatos (mL)	Cloramina T (mL)	Piridina Ac. Barbitúrico (mL)	H ₂ O	Volumen final (mL)
1	0.0	20.0	4	2	5	19.00	50.0
2	0.2	19.8	4	2	5	19.20	50.0
3	0.4	19.6	4	2	5	19.40	50.0
4	1.0	19.0	4	2	5	20.00	50.0
5	3.0	17.0	4	2	5	22.00	50.0
6	5.0	15.0	4	2	5	24.00	50.0
7	6.0	14.0	4	2	5	25.00	50.0

Microgramos de CN-	Absorbancias
0.2000	0.0160
0.4000	0.0420
1.0000	0.0710
3.0000	0.2190
5.0000	0.3560
6.0000	0.4360

$a = 0.0050$
 $b = 0.0711$
 $r = 0.9998$

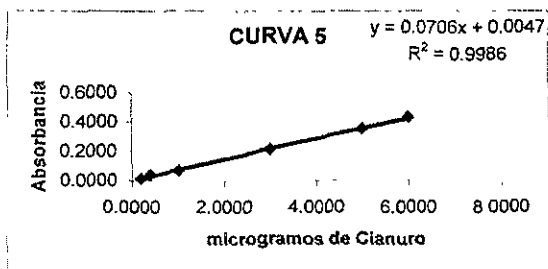


Curva de calibración del 17 de octubre de 1999.

No.	Solución Estándar (mcg)	NaOH 2% (mL)	Buffer de fosfatos (mL)	Cloramina T (mL)	Piridina Ac. Barbitúrico (mL)	H ₂ O	Volumen final (mL)
1	0.0	20.0	4	2	5	19.00	50.0
2	0.2	19.8	4	2	5	19.20	50.0
3	0.4	19.6	4	2	5	19.40	50.0
4	1.0	19.0	4	2	5	20.00	50.0
5	3.0	17.0	4	2	5	22.00	50.0
6	5.0	15.0	4	2	5	24.00	50.0
7	6.0	14.0	4	2	5	25.00	50.0

Microgramos de CN ⁻	Absorbancias
0.2000	0.0160
0.4000	0.0440
1.0000	0.0700
3.0000	0.2110
5.0000	0.3560
6.0000	0.4330

a=	0.0047
b=	0.0706
r=	0.9993



Los valores obtenidos en estas curvas se emplearon para el cálculo de los límites de detección y cuantificación.

Calculo estadístico del limite de detección del método (LDM) y límite de cuantificación del método (LCM)

- a) Elaborar 5 curvas de calibración.
- b) Leer cada estándar 3 veces y registrar los datos (y_{exp}).
- c) Obtener los valores de la ordenada al origen (a), la pendiente (b) y el coeficiente de correlación @ por regresión lineal, empleando la ecuación de la recta $y = a + bx$.
- d) Con los valores de las concentraciones (x) y la ecuación de la recta, calcular ($y_{teórica}$).
- e) Elaborar una tabla donde se tengan los datos de y_{exp} , $y_{teórica}$, $x_{teórica}$, Δy , Δy^2 .
- f) Obtener el valor de la desviación estándar de acuerdo a la ecuación $S_{y/x} = \Delta y^2 / n-1$.
- g) Calcular el límite de detección en absorbancia $Y_{LDM} = Y_b + 3S_{y/x}$ donde Y_b es la señal del blanco.
- h) Calcular el LDM en concentración, utilizando la ecuación de la recta

$$x_{LDM} = (y_{LDM} - a) / b.$$

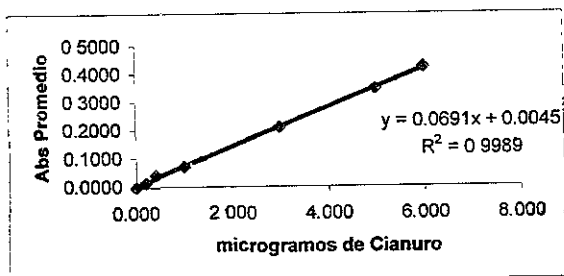
- i) Calcular el límite de cuantificación en absorbancia y $LCM = 10 S_{y/x}$.
- j) Calcular el límite de cuantificación en concentración utilizando la ecuación de la curva

$$x_{LCM} = (y_{LCM} - a) / b.$$

No.	Microgramos de CN ⁻ (x)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4	Abs 5	Abs promedio Experimental
1	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.200	0.0160	0.0157	0.0158	0.0160	0.0160	0.0159
3	0.400	0.0448	0.0445	0.0428	0.0420	0.0440	0.0436
4	1.000	0.0702	0.0720	0.0711	0.0710	0.0700	0.0709
5	3.000	0.2082	0.2080	0.2028	0.2190	0.2110	0.2098
6	5.000	0.3416	0.3414	0.3364	0.3560	0.3560	0.3463
7	6.000	0.4180	0.4178	0.4080	0.4360	0.4330	0.4226

No.	Microgramos de CN ⁻ (x)	Abs promedio Experimental	Abs teórico ($y_{teórica} = a + bx$)	($y_{teo} - y_{exp}$)	($y_{teo} - y_{exp}$)
1	0.000	0.0000	0.0045	0.0045	0.00002
2	0.200	0.0159	0.0183	0.0024	0.00001
3	0.400	0.0436	0.0320	-0.0116	0.00014
4	1.000	0.0709	0.0732	0.0023	0.00001
5	3.000	0.2098	0.2106	0.0008	0.00000
6	5.000	0.3463	0.3479	0.0016	0.00000
7	6.000	0.4226	0.4166	-0.0060	0.00004
			Sumatoria		2.06E-04

$$y = 0.0691 \cdot (x) - 0.0045$$



a (ordenada al origen) 0.0045 **b** (pendiente) 0.069 **r** (factor de correlación) 0.9994

Desviación de la absorbancia con respecto a la concentración **S (y/x)**

Formula: $S (y/x) =$

$$S\left(\frac{y}{x}\right) = \sqrt{\frac{\sum (Y_t - Y_{exp})^2}{n-2}}$$

no. de datos 5

$$S (y/x) = 0.0064$$

Cálculo del límite de detección (LDM)

En unidades de absorbancia $Y_{LDM} = 3S_{y/x} + y_{blanco}$

$S (y/x) = 0.0064$
 $y_{blanco} = 0.0045$

$$Y_{LDM} = 0.0238$$

En unidades de concentración $X_{LDM} = (Y_{LDM} - a) / b$

$Y_{LDM} = 0.0238$
a (ordenada al origen) 0.0045
b (pendiente) 0.069

$$X_{LDM} = 0.2802 \quad \text{mcg}$$

Cálculo del límite de cuantificación (LCM)

En unidades de absorbancia

$$Y_{LCM}: 10S_{yx} + y_{\text{blanco}}$$

$$Y_{LCM} = 0.069$$

En unidades de concentración

$$X_{LCM}: (Y_{LCM} - a) / b$$

$$\begin{aligned} Y_{LCM} &= 0.069 \\ a(\text{ordenada al origen}) &= 0.0045 \\ b(\text{pendiente}) &= 0.069 \end{aligned}$$

$$X_{LCM} = 0.9338 \quad \text{mcg}$$

Rango de trabajo

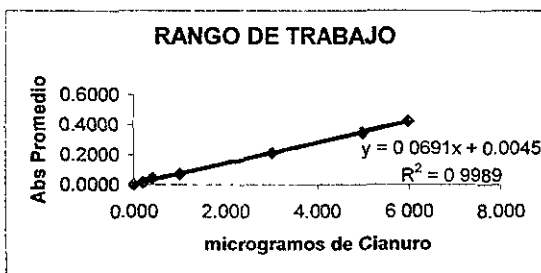
- Preparar la curva de calibración conforme lo establece el método analítico.
- Registrar concentraciones y absorbancias (5 por punto de la curva).
- Calcular la pendiente de la curva (b), la ordenada al origen (a), el coeficiente de correlación R . Usando regresión lineal y considerando la ecuación $y = a + bx$.
- Calcular la desviación estándar (σ) para cada punto y el promedio (X) de las absorbancias.
- Calcular el coeficiente de variación (CV) para cada punto $CV = (\sigma / X) * 100$.
- Revisar si se cumplen con los criterios de aceptación (4)

$$\begin{aligned} \text{Pendiente de la curva (b)} &\approx 1.0 \\ \text{Ordenada al origen (a)} &\approx 0.00 \\ \text{Coeficiente de correlación } R &= 0.998 \\ \text{Coeficiente de variación (CV)} &< 3\% \end{aligned}$$

- Si un punto de la curva tiene $> 3\%$ de variación, se preparará nuevamente el estándar y se analizará.
- Si al realizar el cálculo de CV se obtiene el mismo valor, éste punto se eliminará de la curva, y se preparará otro estándar entre la concentración eliminada y la concentración inmediata superior.
- Se analizará de igual manera que los demás puntos y se revisa si cumple con los criterios de aceptación.

No.	Microgramos de CN(x)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4	Abs 5	Abs promedio Experimental
1	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.200	0.0160	0.0157	0.0158	0.0160	0.0160	0.0159
3	0.400	0.0448	0.0445	0.0428	0.0420	0.0440	0.0436
4	1.000	0.0702	0.0720	0.0711	0.0710	0.0700	0.0709
5	3.000	0.2082	0.2080	0.2028	0.2190	0.2110	0.2098
6	5.000	0.3416	0.3414	0.3364	0.3560	0.3560	0.3463
7	6.000	0.4180	0.4178	0.4080	0.4360	0.4330	0.4226

No.	Microgramos de Cianuro (x)	Abs promedio Experimental	Desviación estándar	Coefficiente de variación	CRITERIO <3%
1	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	< 3%
2	0.200	0.0159	0.0001	0.8894	< 3%
3	0.400	0.0436	0.0012	2.7145	<3%
4	1.000	0.0709	0.0008	1.1272	<3%
5	3.000	0.2098	0.0059	2.8287	<3%
6	5.000	0.3463	0.0091	2.6321	<3%
7	6.000	0.4226	0.0117	2.7625	<3%
Promedio C. V.			0.0041	1.8506	



Exactitud inicial del método

- Preparar a partir de una solución madre un estándar de concentración desconocida para los analistas, que se encuentre dentro del rango de trabajo normal (MCC).
- Analizar la muestra de control de calidad (MCC) y calcular la concentración.
- Comparar la concentración obtenida experimentalmente con la teórica dada por control de calidad. Obtener el % de recuperación.

$$\%R = (X_{\text{exp}} / X_{\text{teórica}}) * 100.$$

- d) Repetir el análisis con 24 muestras más.
e) Registrar los valores obtenidos tanto en la bitácora de análisis como en la de prueba inicial de desempeño.

No. Muestra	Microgramos CN ⁻		Recuperación %
	Teórica	Obtenida	
1	1.0	1.0260	102.60
2	0.5	0.4988	99.80
3	0.5	0.5145	102.90
4	1.0	1.0299	102.99
5	1.0	1.0175	101.80
6	1.0	1.0300	103.00
7	0.5	0.5126	102.50
8	0.5	0.5088	101.77
9	1.0	1.0086	100.90
10	1.0	0.9765	99.70
11	1.0	0.9930	99.30
12	0.5	0.5088	101.77
13	1.0	0.9960	99.60
14	1.0	0.9960	99.60
15	0.5	0.5010	100.20
16	0.5	0.5010	100.20
17	1.0	0.9910	99.10
18	0.8	0.8200	102.50
19	0.8	0.7944	99.30
20	1.0	0.9999	100.00
21	1.0	0.9999	100.00
22	0.5	0.5088	101.76
23	0.5	0.5088	101.76
24	1.0	0.9857	98.60
Media(x)			100.90
Desv. Estándar			1.4275
C.V.			1.4148

Exactitud

97% - 103% (4)

Conclusion:

% Recuperación dentro del rango establecido

Precisión inicial del método

- a) Se preparo un control de concentración desconocida para los analistas, que se encuentren dentro del rango de trabajo normal (MCC).
b) Se analizo la muestra de control de calidad (MCC), siguiendo todo el procedimiento de análisis.
c) Se calculo la concentración.

- d) Se repitió el análisis con 24 muestras.
- e) Calculamos la desviación estándar (σ), el % de recuperación (promedio) y el coeficiente de variación (C.V.) para cada muestra.
- f) Comparamos el valor de CV obtenido con respecto al valor considerado como teórico. C.V. < 3% (4).

Se registraron los valores obtenidos en la bitácora de prueba inicial de desempeño.

Precisión inicial del método

Fecha de curva	Muestra No.	Microgramos CN ¹ Teórica	Microgramos CN ¹ Obtenida	Recuperación %
12-Oct-99	1	1.0	1.0260	102.60
12-Oct-99	2	0.5	0.4988	99.80
12-Oct-99	3	0.5	0.5145	102.90
12-Oct-99	4	1.0	1.0299	102.99
12-Oct-99	5	1.0	1.0175	101.80
13-Oct-99	6	1.0	1.0300	103.00
13-Oct-99	7	0.5	0.5126	102.50
13-Oct-99	8	0.5	0.5088	101.77
13-Oct-99	9	1.0	1.0086	100.90
13-Oct-99	10	1.0	0.9765	99.70
14-Oct-99	11	1.0	0.9930	99.30
14-Oct-99	12	0.5	0.5088	101.77
14-Oct-99	13	1.0	0.9960	99.60
14-Oct-99	14	1.0	0.9960	99.60
14-Oct-99	15	0.5	0.5010	100.20
16-Oct-99	16	0.5	0.5010	100.20
16-Oct-99	17	1.0	0.9910	99.10
16-Oct-99	18	0.8	0.8200	102.50
16-Oct-99	19	0.8	0.7944	99.30
16-Oct-99	20	1.0	0.9999	100.00
17-Oct-99	21	1.0	0.9999	100.00
17-Oct-99	22	0.5	0.5088	101.76
17-Oct-99	23	0.5	0.5088	101.76
17-Oct-99	24	1.0	0.9857	98.60
Media(x)				100.90
Desv. Estándar				1.4275
C.V.				1.4148



Conclusión:

C.V. Dentro del valor establecido

Gráficos de control inicial

- a) Se realizó un gráfico de control inicial con los datos obtenidos del porcentaje de recuperación (% R) del análisis de muestras de control de calidad (MCC).
- b) Se calcularon los límites de advertencia y los límites de control.
- c) Se construyó el gráfico de control representando el valor promedio como la línea central, los límites de advertencia y los límites de control.
- d) Si un valor de %R se sale de los límites se verifican los resultados, se determina la causa y se corrige.
- e) En casos como el anterior, el análisis se repite con muestras nuevas hasta lograr que se encuentren valores dentro de los límites

Datos del Gráfico de control

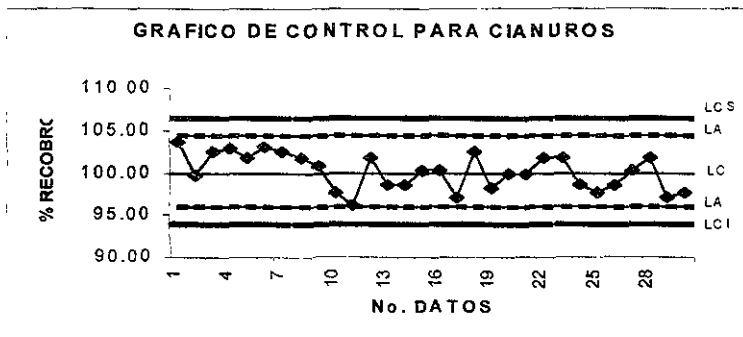
CONTROL	Microgramos de CN		LCI	LA	LC	LA	LCS
	TEORICOS	OBTENIDOS	x-3s	x-2s	% REC.	x+2s	x+3s
1	1.0	1.0360	93.89	95.98	103.60	104.34	106.43
2	0.5	0.4988	93.89	95.98	99.76	104.34	106.43
3	0.5	0.5126	93.89	95.98	102.52	104.34	106.43
4	1.0	1.0299	93.89	95.98	102.99	104.34	106.43
5	1.0	1.0175	93.89	95.98	101.75	104.34	106.43
6	1.0	1.0300	93.89	95.98	103.00	104.34	106.43
7	0.5	0.5126	93.89	95.98	102.52	104.34	106.43
8	0.5	0.5088	93.89	95.98	101.76	104.34	106.43
9	1.0	1.0086	93.89	95.98	100.86	104.34	106.43
10	1.0	0.9765	93.89	95.98	97.65	104.34	106.43
11	1.0	0.9626	93.89	95.98	96.26	104.34	106.43
12	0.5	0.5088	93.89	95.98	101.76	104.34	106.43
13	1.0	0.9857	93.89	95.98	98.57	104.34	106.43
14	1.0	0.9857	93.89	95.98	98.57	104.34	106.43
15	0.5	0.5010	93.89	95.98	100.20	104.34	106.43
16	0.5	0.5010	93.89	95.98	100.20	104.34	106.43
17	1.0	0.9714	93.89	95.98	97.14	104.34	106.43
18	0.8	0.8200	93.89	95.98	102.50	104.34	106.43
19	0.8	0.7861	93.89	95.98	98.26	104.34	106.43
20	1.0	0.9999	93.89	95.98	99.99	104.34	106.43
21	1.0	0.9999	93.89	95.98	99.99	104.34	106.43
22	0.5	0.5088	93.89	95.98	101.76	104.34	106.43
23	0.5	0.5088	93.89	95.98	101.76	104.34	106.43
24	1.0	0.9857	93.89	95.98	98.57	104.34	106.43
25	1.0	0.9765	93.89	95.98	97.65	104.34	106.43
26	1.0	0.9857	93.89	95.98	98.57	104.34	106.43
27	0.5	0.5010	93.89	95.98	100.20	104.34	106.43
28	0.5	0.5088	93.89	95.98	101.76	104.34	106.43
29	1.0	0.9714	93.89	95.98	97.14	104.34	106.43
30	1.0	0.9765	93.89	95.98	97.65	104.34	106.43
s					2.0896		
x					100.16		

DONDE:

X = MEDIA

S = DESVIACIÓN ESTÁNDAR

GRAFICO DE CONTROL PARA CIANUROS



Determinación : Demanda Química de Oxígeno

Método de referencia: Método volumétrico para determinación de la demanda química de oxígeno en aguas residuales y potables basado en la Norma Oficial Mexicana de Análisis NMX – AA-30/1981.

Secuencia del análisis:

- Preparación de material.- Lavar el material perfectamente y enjuagar con agua desionizada, asegurarse de utilizar el material completamente seco.
- Material utilizado.- Bureta, matraces Erlenmeyer de 500 mL, pipetas volumétricas de 10 y 20 mL, Matraces volumétricos de 1000 mL, vasos de precipitados de diferentes capacidades, frascos de vidrio color ámbar de diferentes capacidades.
- Preparación de soluciones.- Solución de dicromato de potasio 0.25 N.
Solución de sulfato ferroso amoniacal 0.25 N.
Indicador de ferroin.

NOTA: La preparación de soluciones se encuentran registradas en la bitácora No. 6 con clave BCPs-0, cada una con número de lote.

- Valoración de la solución de sulfato ferroso amoniacal 0.25 N
- Análisis.- Los análisis de las muestras de control de calidad (MCC) se realizan de acuerdo al procedimiento PL-02. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno.
- Control de calidad.- Este procedimiento se sigue para cada muestra y por cada 10 muestras se deberá analizar un control interno y un control de calidad.

El control interno se emplea para que el analista este seguro que sus reactivos se encuentran en buen estado y es preparado por el mismo conociendo la concentración.

El control es elaborado por el responsable de control de calidad y se le proporciona al analista como una muestra real y los resultados obtenidos se emplean para valorar el método, los reactivos e identificar fallas a tiempo.

La prueba inicial de desempeño implica la realización de pruebas que nos permita evaluar el método, la capacidad del personal, de los equipos, instrumentos, reactivos y materiales con los que el laboratorio cuenta y con ello establecer la condición del laboratorio para esta técnica analítica.

Esto permitirá al laboratorio asegurarse que los resultados emitidos son confiables y que existe evidencia de ello.

Para esta técnica volumétrica se evaluó:

- a) Exactitud inicial del método.
- b) Precisión inicial del método.
- c) Gráfico de control.

Exactitud inicial del método

- a) Preparar a partir de una solución madre un estándar de concentración desconocida para los analistas, que se encuentre dentro del rango de trabajo normal (MCC).
- b) Analizar dicha muestra de control de calidad (MCC) y calcular la concentración.
- c) Comparar la concentración obtenida experimentalmente y la teórica dada por control de calidad. Obtener el % de recobro.

$$\%R = (X_{\text{exp}} / X_{\text{teórica}}) * 100$$

- d) Repetir el análisis con 30 muestras.
- e) Registrar los valores obtenidos tanto en la bitácora de análisis como en la prueba inicial de desempeño.

Exactitud del método

Muestras No.	Vol. Solución Patrón mL	Volumen final mL	Concentración Teórica mg/L	Concentración Obtenida mg/L	Recuperado %
1	25	250	500.00	496.00	99.20
2	25	250	500.00	494.00	98.80
3	25	250	500.00	473.28	94.65
4	25	250	500.00	481.00	96.20
5	25	250	500.00	504.00	100.80
6	25	250	500.00	497.95	99.59
7	25	250	500.00	494.12	98.82
8	25	250	500.00	492.11	98.44
9	25	250	500.00	499.91	99.98
10	25	250	500.00	504.00	100.80
11	25	250	500.00	511.68	102.34
12	25	250	500.00	502.37	100.47
13	25	250	500.00	485.00	97.00
14	25	250	500.00	508.80	101.76
15	25	250	500.00	497.98	99.60
16	25	250	500.00	502040	100.48
17	25	250	500.00	504.00	100.80
18	25	250	500.00	487.95	99.59
19	25	250	500.00	494.12	98.82
20	25	250	500.00	492.11	98.42
21	25	250	500.00	499.81	99.98
22	25	250	500.00	504.00	100.80
23	25	250	500.00	511.68	102.34
24	25	250	500.00	502.37	100.47
25	25	250	500.00	508.80	101.76
26	25	250	500.00	497.98	99.60
27	25	250	500.00	502040	100.48
28	25	250	500.00	502.37	100.47
29	25	250	500.00	502040	100.48
30	25	250	500.00	499.91	99.98
Promedio					99.76

Estadística

97% - 103% (4)

Conclusión:

Dentro de lo establecido

Precisión inicial del método

- a) Se preparó un control de concentración desconocida para los analistas, que se encuentren dentro del rango de trabajo normal (MCC).
- b) Se analizó la muestra de control de calidad (MCC) siguiendo todo el procedimiento de análisis.
- c) Se calculó la concentración.
- d) Se repitió el análisis con 30 muestras.
- e) Calculamos la desviación estándar (σ), el % de recuperación (promedio) y el coeficiente de variación (C.V.) para cada muestra.
- f) Comparamos el valor de CV obtenido con respecto al valor considerado como teórico. $C.V. < 2\%$ (4).
- g) Se registraron los valores obtenidos en la bitácora de prueba inicial de desempeño.

Precisión inicial del método

Muestra No.	Concentración Teórica mg/L	Concentración Obtenida mg/L	Recuperado %
1	500.00	496.00	99.20
2	500.00	494.00	98.80
3	500.00	473.28	94.65
4	500.00	481.00	96.20
5	500.00	504.00	100.80
6	500.00	497.95	99.59
7	500.00	494.12	98.82
8	500.00	492.11	98.442
9	500.00	499.91	99.98
10	500.00	504.00	100.80
11	500.00	511.68	102.34
12	500.00	502.37	100.47
13	500.00	486.00	97.00
14	500.00	508.80	101.76
15	500.00	497.98	99.60
16	500.00	502.40	100.48
17	500.00	504.00	100.80
18	500.00	497.96	99.59
19	500.00	494.12	98.82
20	500.00	492.11	98.42
21	500.00	499.91	99.98
22	500.00	504.00	100.80
23	500.00	511.68	102.34
24	500.00	502.37	100.47
25	500.00	508.80	101.76
26	500.00	497.98	99.60
27	500.00	502.40	100.48
28	500.00	502.37	100.47
29	500.00	502.40	100.48
30	500.00	499.91	99.98
% Recuperado Promedio			99.76
Desviación estándar			1.6799
C.V.			1.6839



Conclusión



C.V: Dentro del rango establecido

Gráficos de control inicial

- a) Se realizó un gráfico de control inicial con los datos obtenidos del % de recuperación (%R) obtenidos del análisis de muestras de control de calidad (MCC).
- b) Se calcularon los límites de advertencia y los límites de control.
- c) Se construyó el gráfico de control representando el valor promedio como la línea central, los límites de advertencia y los límites de control.
- d) Si un valor de %R se sale de los límites se verifican los resultados, se determina la causa y se corrige.
- e) En casos como el anterior, el análisis se repite con muestras nuevas hasta lograr que se encuentren valores dentro de los límites de control.

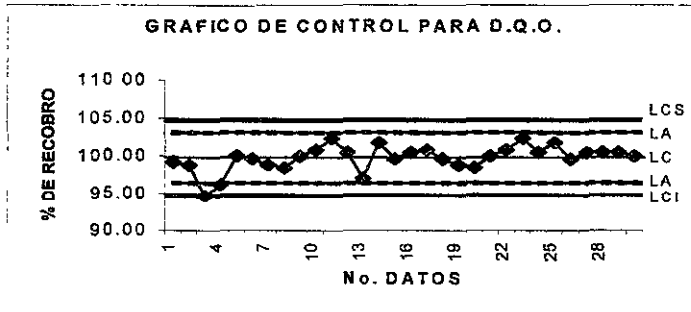
Datos del gráfico de control

Control	Concentración mg/L		LCI	LA	LC	LA	LCS
	Teórica	Obtenida	x-3s	x-2s	% REC.	x+2s	x+3s
1	500	496.00	94.73	96.40	99.20	103.08	104.75
2	500	494.00	94.73	96.40	98.80	103.08	104.75
3	500	473.28	94.73	96.40	94.65	103.08	104.75
4	500	481.00	94.73	96.40	96.20	103.08	104.75
5	500	504.00	94.73	96.40	100.00	103.08	104.75
6	500	497.95	94.73	96.40	99.59	103.08	104.75
7	500	494.12	94.73	96.40	98.82	103.08	104.75
8	500	492.11	94.73	96.40	98.44	103.08	104.75
9	500	499.91	94.73	96.40	99.98	103.08	104.75
10	500	504.00	94.73	96.40	100.80	103.08	104.75
11	500	511.68	94.73	96.40	102.34	103.08	104.75
12	500	502.37	94.73	96.40	100.47	103.08	104.75
13	500	481.85	94.73	96.40	97.00	103.08	104.75
14	500	508.80	94.73	96.40	101.76	103.08	104.75
15	500	497.98	94.73	96.40	99.60	103.08	104.75
16	500	501.98	94.73	96.40	100.48	103.08	104.75
17	500	504.00	94.73	96.40	100.80	103.08	104.75
18	500	497.95	94.73	96.40	99.59	103.08	104.75
19	500	494.12	94.73	96.40	98.82	103.08	104.75
20	500	492.11	94.73	96.40	98.42	103.08	104.75
21	500	499.91	94.73	96.40	99.98	103.08	104.75
22	500	504.00	94.73	96.40	100.80	103.08	104.75
23	500	511.68	94.73	96.40	102.34	103.08	104.75
24	500	502.37	94.73	96.40	100.47	103.08	104.75
25	500	508.80	94.73	96.40	101.76	103.08	104.75
26	500	497.98	94.73	96.40	99.60	103.08	104.75
27	500	501.98	94.73	96.40	100.48	103.08	104.75
28	500	502.37	94.73	96.40	100.47	103.08	104.75
29	500	501.98	94.73	96.40	100.48	103.08	104.75
30	500	499.91	94.73	96.40	99.98	103.08	104.75
S					1.6698		
x					99.73		

DONDE:

X = MEDIA

S = DESVIACIÓN ESTÁNDAR



Determinación : Mercurio

Método de referencia: Método espectrofotométrico para determinación de metales (mercurio-hidruros por vapor frío) en aguas residuales y potables basado en la Norma Oficial Mexicana de Análisis NMX - AA-51/1982.

Secuencia del análisis

1. Preparación del material: lavar perfectamente bien y enjuagar con agua desionizada todo el material empleado en la determinación de mercurio.
2. Montar correctamente el dispositivo del sistema hidruros MHS-10 y asegurarse de que no haya fugas por las uniones.
3. El análisis se realiza conforme al procedimiento del laboratorio, identificado como PL-03 "Determinación de metales- Generación de mercurio por formación de vapor frío", siguiendo el orden de las etapas:

Preparación de soluciones

Preparación de solución de borohidruro de sodio al 3%

Preparación de solución patrón de 1.0 mg/L

Elaboración de curva de calibración de análisis

Pretratamiento de muestras

Formación de hidruros de mercurio para blanco, estándares y muestras.

Obtención de datos

Cálculos

La PID implica la realización de pruebas para demostrar la capacidad técnica del laboratorio, para ello se llevarán a cabo actividades como:

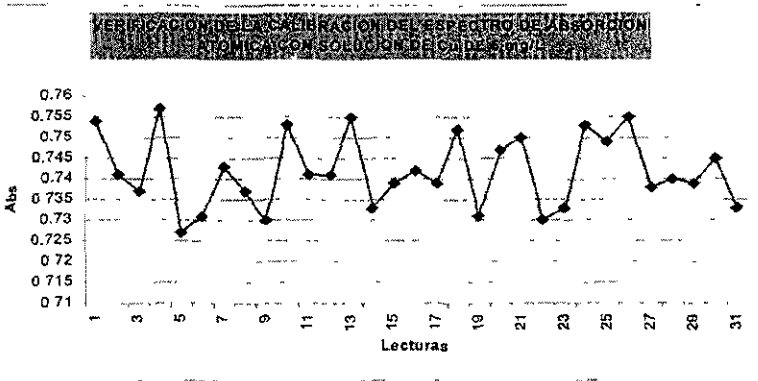
- a) Verificación del instrumento empleado.
- b) Elaboración de curvas de calibración.
- c) Cálculo de límites de detección y cuantificación del método.
- d) Establecer rango de trabajo.
- e) Cálculo de exactitud inicial del método
- f) Cálculo de precisión inicial del método.

g) Elaboración de gráfico de control.

Verificación del Espectrofotómetro de Absorción Atómica Analyst 100

La verificación del instrumento se realizó con una solución de cobre 5 mg/L.

DÍA	LECTURA	ABS
16/12/99	1	0.754
12/01/00	2	0.741
13/01/00	3	0.737
14/01/00	4	0.757
15/01/00	5	0.727
17/01/00	6	0.731
18/01/00	7	0.743
2/02/00	8	0.737
3/02/00	9	0.730
4/02/00	10	0.753
14/02/00	11	0.741
15/02/00	12	0.741
21/02/00	13	0.765
22/02/00	14	0.733
3/03/00	16	0.739
6/03/00	16	0.742
13/03/00	17	0.739
20/03/00	18	0.752
10/04/00	19	0.731
13/04/00	20	0.747
24/04/00	21	0.760
25/04/00	22	0.73
28/04/00	23	0.733
2/05/00	24	0.763
3/05/00	25	0.749
4/05/00	26	0.765
17/05/00	27	0.738
18/05/00	28	0.74
19/05/00	29	0.739
22/05/00	30	0.746
26/05/00	31	0.733
Promedio X		0.742
Desviación estándar		0.0087
C.V.		0.00012



Curvas de calibración de mercurio.

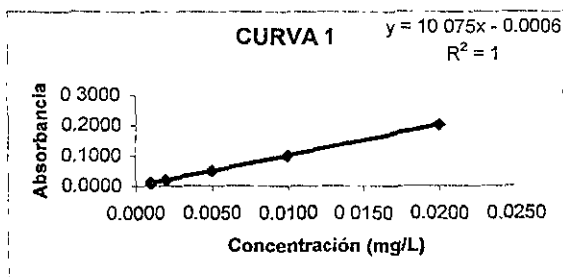
Los puntos de la curva son 0.001, 0.002, 0.005, 0.010 y 0.020 mg/L de mercurio. La preparación de la solución madre corresponde al lote 50 de la bitácora No. 15 con clave BEAa-01.

Para la preparación de los estándares de la curva se parte de una solución madre de 1000 mg/L, de aquí se prepara una solución intermedia de concentración 1.0 mg/L y finalmente se preparan soluciones de los puntos de la curva. La preparación de las soluciones se encuentran registradas en la bitácora No. 15 con clave BEAa-01 correspondiente a la bitácora de registro de análisis de metales en la sección de preparación de soluciones.

CURVA 1 16-Dic-99

CONC (mg/L) Absorbancia

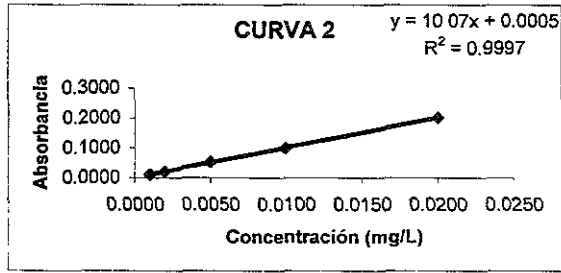
0.0010	0.0100	a=	0.0006
0.0020	0.0190	b=	10.0750
0.0050	0.0500	r=	1.0000
0.0100	0.1000		
0.0200	0.2010		



CURVA 2 12-Ene-00

CONC (mg/L) **Absorbancia**

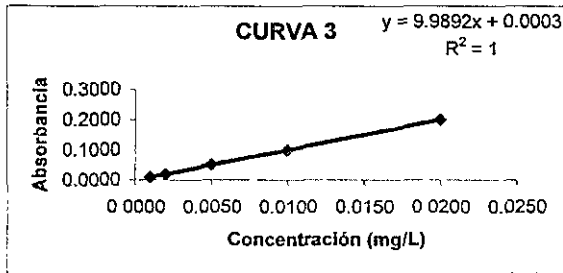
0.0010	0.0100	a=	0.0005
0.0020	0.0200	b=	10.7000
0.0050	0.0530	r=	0.9999
0.0100	0.1000		
0.0200	0.2020		



CURVA 3 19-Ene-00

CONC (mg/L) **Absorbancia**

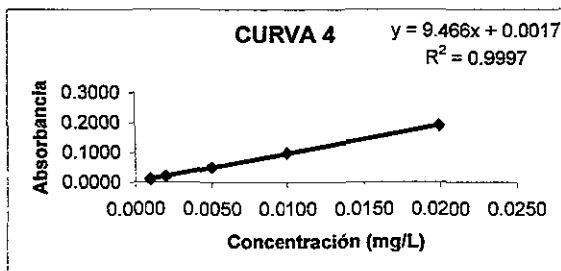
0.0010	0.0100	a=	0.0003
0.0020	0.0200	b=	9.9892
0.0050	0.0510	r=	1.0000
0.0100	0.1000		
0.0200	0.2000		



CURVA 4 21-Ene-00

CONC (mg/L) **Absorbancia**

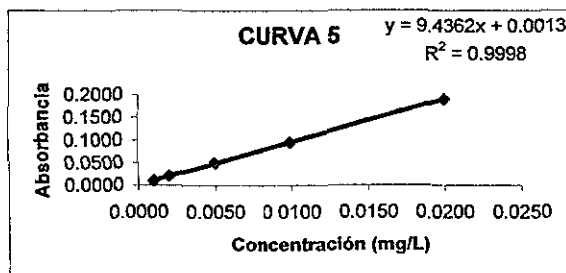
0.0010	0.0100	a=	0.0017
0.0020	0.0200	b=	9.4660
0.0050	0.0500	r=	0.9998
0.0100	0.0980		
0.0200	0.1900		



CURVA 5 26-Ene-00

CONC (mg/L) **Absorbancia**

0.0010	0.0100	a=	0.0013
0.0020	0.0200	b=	9.4362
0.0050	0.0500	r=	0.9999
0.0100	0.0950		
0.0200	0.1900		



NOTA: Estas curvas se emplean para el cálculo de LDM y LCM.

Calculo estadístico del limite de detección del método (LDM) y limite de cuantificación del método (LCM)

- a) Elaborar 5 curvas de calibración.
- b) Leer cada estándar 3 veces y registrar los datos (y_{exp}).
- c) Obtener los valores de la ordenada al origen (a), la pendiente (b) y el coeficiente de correlación R por regresión lineal, empleando la ecuación de la recta $y = a + bx$.
- d) Con los valores de las concentraciones (x) y la ecuación de la recta, calcular ($y_{teorica}$).
- e) Elaborar una tabla que tenga los datos de y_{exp} , $y_{teorica}$, $x_{teorica}$, Δy , Δy^2 .
- f) Obtener el valor de la desviación estándar de acuerdo a la ecuación $S_{y/x} = \Delta y^2 / n-1$.
- g) Calcular el límite de detección en absorbancia $Y_{LDM} = Y_b + 3S_{y/x}$ donde Y_b es la señal del blanco.
- h) Calcular el LDM en concentración, utilizando la ecuación de la recta

$$x_{LDM} = (y_{LDM} - a) / b$$
- i) Calcular el límite de cuantificación en absorbancia y $Y_{LCM} = 10 S_{y/x}$.
- j) Calcular el límite de cuantificación en concentración utilizando la ecuación de la curva

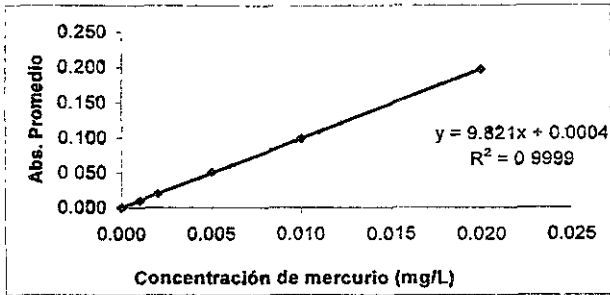
$$x_{LCM} = (y_{LCM} - a) / b$$

Limites de detección y cuantificación del método

No.	Conc. de Hg (x) mg/L	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4	Abs 5	Abs promedio Experimental
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.001	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
2	0.002	0.019	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
3	0.005	0.050	0.053	0.051	0.050	0.050	0.051
4	0.010	0.100	0.100	0.100	0.098	0.095	0.099
5	0.020	0.201	0.202	0.200	0.190	0.190	0.197

No.	Conc. de Hg (x) mg/L	Abs promedio Experimental	Abs teorico (y teorica = a + bx)	(y _{teo} -y _{exp})	(y _{teo} -y _{exp})
1	0.000	0.000	0.0006	0.0006	3.9E-07
2	0.001	0.010	0.0104	0.0004	1.9E-07
3	0.002	0.020	0.0202	0.0004	1.9E-07
4	0.005	0.051	0.0497	-0.0011	1.3E-06
5	0.010	0.099	0.0987	0.0001	9.5E-09
6	0.020	0.197	0.1968	0.0002	2.9E-08
			Sumatoria		2.11E-06

$$y = 9.821*(x) - 0.0004$$



a (ordenada al origen) = 0.0004 **b** (pendiente) = 9.821 **r** (factor de correlación) = 1.0000

Desviación de la absorbancia con respecto a la concentración **S (y/x)**

$$S\left(\frac{y}{x}\right) = \sqrt{\frac{\sum (Y_t - Y_{exp})^2}{n-2}}$$

Fórmula: **S (y/x)=**

no. de datos 4

Cálculo del límite de detección (LDM) **S (y/x)= 0.0007**

En unidades de absorbancia **Y_{LDM}: 3S_{y/x} + y blanco**

S (y/x)= 0.0007
y blanco = 0.0006

Y_{LDM} = 0.0028

En unidades de concentración **X_{LDM}: (Y_{LDM} - a) / b**

Y_{LDM} = 0.0028
a (ordenada al origen) = 0.0006
b (pendiente) = 9.807

X_{LDM} = 0.0002 mg/L

Cálculo del límite de cuantificación (LCM)

En unidades de absorbancia $Y_{LCM}: 10S_{y/x} + y_{\text{blanco}}$

$$Y_{LCM} = 0.008$$

En unidades de concentración $X_{LCM}: (Y_{LCM} - a) / b$

$$\begin{array}{ll} Y_{LCM} = & 0.008 \\ \mathbf{A} \text{ (ordenada al origen)} & 0.0006 \\ \mathbf{b} \text{ (pendiente)} & 9.807 \end{array}$$

$$X_{LCM} = 0.0007 \quad \text{mg/L}$$

Exactitud inicial del método

- Preparar a partir de una solución madre un estándar de concentración desconocida para los analistas, que se encuentre dentro del rango de trabajo normal (MCC).
- Analizar la muestra de control de calidad (MCC) y calcular la concentración.
- Comparar la concentración obtenida experimentalmente y la teórica dada por control de calidad. Obtener el % de recuperación.

$$\%R = (X_{\text{exp}} / X_{\text{teórica}}) * 100$$

- Repetir el análisis con 30 muestras.
- Registrar los valores obtenidos tanto en la bitácora de análisis como en la prueba inicial de desempeño.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

EXACTITUD INICIAL (Mercurio)

No. Muestra	Concentración Teórica (mg/L)	Concentración Obtenida (mg/L)	Recuperación %
1	0.01000	0.01000	100.06
2	0.01000	0.00970	97.00
3	0.01000	0.00982	98.25
4	0.01000	0.00995	99.50
5	0.01000	0.00995	99.50
6	0.01000	0.00995	99.50
7	0.01000	0.00995	99.50
8	0.01000	0.00982	98.25
9	0.01000	0.00976	97.66
10	0.01000	0.01000	100.00
11	0.01000	0.00976	97.66
12	0.01000	0.01000	100.00
13	0.01000	0.00988	98.88
14	0.01000	0.01013	101.31
15	0.01000	0.00987	98.76
16	0.01000	0.01000	100.10
17	0.01000	0.01013	101.31
18	0.01000	0.01013	101.31
19	0.01000	0.01012	101.26
20	0.00500	0.00512	102.47
21	0.00500	0.00487	97.47
22	0.00500	0.00499	99.97
23	0.00500	0.00499	99.97
24	0.00500	0.00499	99.97
25	0.00500	0.00487	97.47
26	0.00500	0.00487	97.47
27	0.00500	0.00487	97.47
28	0.00500	0.00499	99.97
29	0.00500	0.00499	99.97
30	0.00500	0.00499	99.97
Media(x)			99.36
Desv.Estándar			1.4509
C.V.			1.4598



Conclusión:

% Recuperación dentro del rango establecido

Precisión inicial del método

- a) Se preparó un control de concentración desconocida para los analistas, que se encuentren dentro del rango de trabajo normal (MCC).
- b) Se analizó la muestra de control de calidad (MCC), siguiendo todo el procedimiento de análisis.
- c) Se calculó la concentración.
- d) Se repitió el análisis con 30 muestras.
- e) Calculamos la desviación estándar (σ), el % de recuperación (promedio) y el coeficiente de variación (C.V.) para cada muestra.
- f) Comparamos el valor de CV obtenido con respecto al valor considerado como teórico. $C.V. < 3\%$ (4).
- g) Se registraron los valores obtenidos en la bitácora de prueba inicial de desempeño.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

PRECISION INICIAL (Mercurio)

Fecha de curva	Muestra No.	Conc. teórica	Conc. Obtenida	Recuperación %
16-Dic-99	1	0.01000	0.01000	100.06
16-Dic-99	2	0.01000	0.00970	97.00
16-Dic-99	3	0.01000	0.00982	98.25
16-Dic-99	4	0.01000	0.00995	99.50
16-Dic-99	5	0.01000	0.00995	99.50
12-Ene-00	6	0.01000	0.00995	99.50
12-Ene-00	7	0.01000	0.00995	99.50
12-Ene-00	8	0.01000	0.00982	98.25
12-Ene-00	9	0.01000	0.00976	97.66
12-Ene-00	10	0.01000	0.01000	100.00
19-Ene-00	11	0.01000	0.00976	97.66
19-Ene-00	12	0.01000	0.01000	100.00
19-Ene-00	13	0.01000	0.00988	98.88
19-Ene-00	14	0.01000	0.01013	101.31
19-Ene-00	15	0.01000	0.00987	98.76
21-Ene-00	16	0.01000	0.01000	100.10
21-Ene-00	17	0.01000	0.01013	101.31
21-Ene-00	18	0.01000	0.01013	101.31
21-Ene-00	19	0.01000	0.01012	101.26
21-Ene-00	20	0.00500	0.00512	102.47
26-Ene-00	21	0.00500	0.00487	97.47
26-Ene-00	22	0.00500	0.00499	99.97
26-Ene-00	23	0.00500	0.00499	99.97
26-Ene-00	24	0.00500	0.00499	99.97
26-Ene-00	25	0.00500	0.00487	97.47
26-Ene-00	26	0.00500	0.00487	97.47
26-Ene-00	27	0.00500	0.00487	97.47
26-Ene-00	28	0.00500	0.00499	99.97
26-Ene-00	29	0.00500	0.00499	99.97
26-Ene-00	30	0.00500	0.00499	99.97
% Rec.				99.40
Promedio				
Desv.Estándar				1.4081
C.V.				1.4166

Conclusión:

C.V. Dentro del rango establecido

Rango de trabajo

- a) Preparar la curva de calibración conforme lo establece la técnica de análisis.
- b) Registrar concentraciones y absorbancias (5 por punto de la curva).
- c) Calcular la pendiente de la curva (b), la ordenada al origen (a), el coeficiente de correlación R . Usando regresión lineal y considerando la ecuación $y = a + bx$.
- d) Calcular la desviación estándar (σ) de cada punto y el promedio (\bar{X}) de las absorbancias.
- e) Calcular el coeficiente de variación (CV) para cada punto $CV = (\sigma / \bar{X}) * 100$.
- f) Revisar si se cumplen con los criterios de aceptación (4):

Pendiente de la curva (b) = 1.0
 Ordenada al origen (a) = 0.00
 Coeficiente de correlación R = 0.998
 Coeficiente de variación (CV) = < 3%

- Si un punto de la curva tiene > 3% de variación, se preparará nuevamente el estándar y se analizará.
- Si al realizar el cálculo de CV se obtiene el mismo valor, éste punto se eliminará de la curva y se preparará otro estándar entre la concentración eliminada y la concentración inmediata superior.
- Se analizará de igual manera que los demás puntos y se revisa si cumple con los criterios de aceptación.

Rango de trabajo

No.	Conc. de Hg (mg/L) (x) mg/L	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4	Abs 5	Abs promedio Experimental
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.001	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
2	0.002	0.019	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
3	0.005	0.050	0.053	0.051	0.050	0.050	0.051
4	0.010	0.100	0.100	0.100	0.098	0.095	0.099
5	0.020	0.201	0.202	0.200	0.190	0.190	0.197

No.	Conc. de Hg (mg/L)(x) mg/L	Abs promedio Experimental	Desviación Estándar	Coefficiente de variación	CRITERIO <3%
1	0.000	0.000	0.0000	0.0000	< 3%
2	0.001	0.010	0.0000	0.0000	< 3%
3	0.002	0.020	0.0004	2.2587	<3%
4	0.005	0.051	0.0013	2.5666	<3%
5	0.010	0.099	0.0022	2.2220	<3%
6	0.020	0.197	0.0061	3.0856	=3%
Promedio				1.6888	

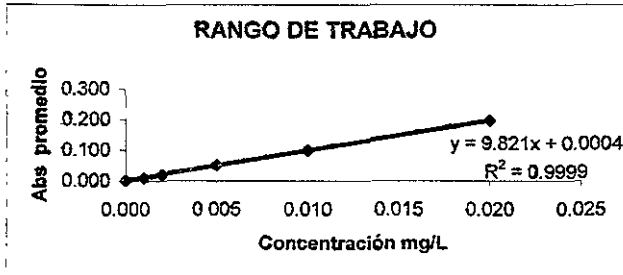


Gráfico de control inicial

- Se realizó un gráfico de control inicial con los datos obtenidos del % de recuperación (%R) obtenidos del análisis de muestras de control de calidad (MCC).
- Se calcularon los límites de advertencia y los límites de control.
- Se construyó el gráfico de control representando el valor promedio como la línea central, los límites de advertencia y los límites de control.
- Si un valor de %R se sale de los límites se verifican los resultados, se determina la causa y se corrige.
- En casos como el anterior, el análisis se repite con muestras nuevas hasta lograr que se encuentren valores dentro de los límites de control.

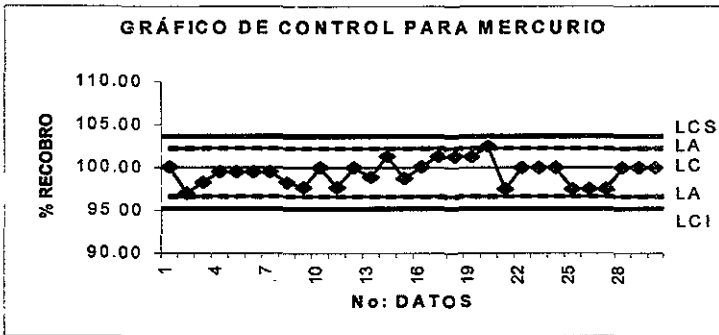
Gráfico de control

CONTROL	CONCETRACIÓN mg/L		LCI	LA	LC	LA	LCS
	TEÓRICA	OBTENIDA	x-3s	x-2s	% REC.	x+2s	x+3s
1	0.01000	0.01000	95.17	96.58	100.06	102.22	103.62
2	0.01000	0.00970	95.17	96.58	97.00	102.22	103.62
3	0.01000	0.00982	95.17	96.58	98.25	102.22	103.62
4	0.01000	0.00995	95.17	96.58	99.50	102.22	103.62
5	0.01000	0.00995	95.17	96.58	99.50	102.22	103.62
6	0.01000	0.00995	95.17	96.58	99.50	102.22	103.62
7	0.01000	0.00995	95.17	96.58	99.50	102.22	103.62
8	0.01000	0.00982	95.17	96.58	98.25	102.22	103.62
9	0.01000	0.00976	95.17	96.58	97.66	102.22	103.62
10	0.01000	0.01000	95.17	96.58	100.00	102.22	103.62
11	0.01000	0.00976	95.17	96.58	97.66	102.22	103.62
12	0.01000	0.01000	95.17	96.58	100.00	102.22	103.62
13	0.01000	0.00988	95.17	96.58	98.88	102.22	103.62
14	0.01000	0.01013	95.17	96.58	101.31	102.22	103.62
15	0.01000	0.00987	95.17	96.58	98.76	102.22	103.62
16	0.01000	0.01000	95.17	96.58	100.10	102.22	103.62
17	0.01000	0.01013	95.17	96.58	101.31	102.22	103.62
18	0.01000	0.01013	95.17	96.58	101.31	102.22	103.62
19	0.01000	0.01012	95.17	96.58	101.26	102.22	103.62
20	0.00500	0.00512	95.17	96.58	102.47	102.22	103.62
21	0.00500	0.00487	95.17	96.58	97.47	102.22	103.62
22	0.00500	0.00499	95.17	96.58	99.97	102.22	103.62
23	0.00500	0.00499	95.17	96.58	99.97	102.22	103.62
24	0.00500	0.00499	95.17	96.58	99.97	102.22	103.62
25	0.00500	0.00487	95.17	96.58	97.47	102.22	103.62
26	0.00500	0.00487	95.17	96.58	97.47	102.22	103.62
27	0.00500	0.00487	95.17	96.58	97.47	102.22	103.62
28	0.00500	0.00499	95.17	96.58	99.97	102.22	103.62
29	0.00500	0.00499	95.17	96.58	99.97	102.22	103.62
30	0.00500	0.00499	95.17	96.58	99.97	102.22	103.62
s					1.4081		
x					99.40		

DONDE:

X = MEDIA

S=DESVIACIÓN ESTÁNDAR



VII. ANALISIS DE RESULTADOS

El análisis de resultados se presenta por determinación, debido a que en cada parámetro se evalúa la Prueba Inicial de Desempeño (PID) de manera individual.

Cianuros

Verificación de instrumentos

Se realizó la evaluación y calibración del instrumento pH-meter con soluciones buffers certificadas, marca Corning de 4.0, 7.0 y 10.0 unidades de pH cada vez que se utilizó, obteniéndose buenos resultados. Los datos se encuentran registrados en la bitácora No. 7 con clave BEPo-01, en la sección de usuarios.

Las pruebas realizadas para la verificación del espectrofotómetro UV-Vis Lambda Bio 20 se encuentran registradas en la bitácora No. 11, clave BEUv-01 en la sección de calibración en donde se observa que los resultados de la verificación, fueron satisfactorios, ya que los resultados obtenidos para todos los parámetros se encontraron dentro de los límites de tolerancia.

Los parámetros que se evaluaron fueron:

- Estabilidad de la línea base.
- Exactitud de la longitud de onda.
- Reproducibilidad de la longitud de onda.
- Exactitud fotométrica.
- Reproducibilidad fotométrica.
- Linealidad fotométrica

Elaboración de curvas de calibración

Se realizaron cinco curvas de calibración del ion cianuro por colorimetría a partir de soluciones patrón de cianuro de 1.0 $\mu\text{g} / \text{mL}$.

Los puntos de cada curva de calibración fueron 0.2, 0.4, 1.0, 3.0, 5.0 y 6.0 μg de cianuro respectivamente, como lo indica el método analítico PL01 "Determinación de Cianuros".

De cada punto de la curva de calibración se realizaron tres lecturas de absorbancia de las cuales se obtuvo una absorbancia promedio.

Teniendo la absorbancia promedio para cada estándar, se realizó la representación gráfica de la absorbancia promedio contra concentración y se calcularon los valores de a (ordenada al origen), b (pendiente) y r (coeficiente de correlación).

El criterio de aceptación para las curvas estándar es el siguiente (4):

$$\begin{aligned}a &\approx 0.0 \\ b &\approx 1.0 \\ r &= 0.998\end{aligned}$$

Los resultados obtenidos para las curvas de calibración fueron los siguientes:

Parámetro	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5
a	0.0071	0.0074	0.0072	0.0050	0.0047
b	0.0677	0.0676	0.0662	0.0711	0.0706
r	0.9993	0.9993	0.9995	0.9998	0.9993

Estos resultados muestran que las curvas de calibración se realizaron de manera correcta, ya que cumplen con los criterios de aceptación establecidos. Por lo tanto serán utilizadas para el cálculo de límite de detección del método (LDM) y límite de cuantificación del método (LCM).

Límite de detección del método y límite de cuantificación del método.

Como se observa en los resultados, con las cinco curvas de calibración aprobadas se realizó una nueva curva de calibración.

A cada punto de la curva de calibración, se asigno la absorbancia promedio de cada una de las cinco curvas y con estas se obtuvo lo que se designa como absorbancia promedio experimental.

Teniendo las absorbancias promedio experimental de cada estándar, se realizó de nueva cuenta la representación gráfica de absorbancia contra concentración y se calcularon los valores de a, b, y r por regresión lineal, obteniéndose los datos siguientes (4):

$$a = 0.0045$$

$$b = 0.0691$$

$$r = 0.9994$$

Por lo tanto, se cumple con los criterios de aceptación para esta nueva curva de calibración.

Con los datos de concentración contra absorbancia promedio experimental, se determinó la absorbancia teórica, la diferencia entre absorbancia teórica y experimental, y por último el cuadrado de esta diferencia para cada punto de la curva. Con estos últimos valores se realizó una sumatoria para calcular la desviación estándar de la absorbancia promedio experimental con respecto a la concentración, cuyo valor obtenido fue 0.0064.

Con el valor de desviación estándar, se calculó el límite de detección del método en unidades de absorbancia, el cual fue 0.0238 que equivale a 0.2802 microgramos de cianuro, valor obtenido con la ecuación de la curva.

Posteriormente con la misma desviación estándar, se calculó el límite de cuantificación del método en unidades de absorbancia, este fue de 0.0690 que corresponde a 0.9338 microgramos de cianuro.

Ambos límites obtenidos para el método son correctos, dado el rango de concentración con el cual se realizó la curva de calibración, pero se consideran altos debido a que el primer punto de la curva de calibración (0.2 microgramos) da una absorbancia experimental promedio alta (0.0158 unidades de absorbancia), sin embargo; es posible bajar estos límites. Se sugiere bajar el rango de concentración ya que como se mencionó anteriormente para el primer punto de la curva se obtiene una absorbancia alta.

Con esto se deduce que concentraciones menores al primer punto de la curva, pueden ser correctamente medidas ya que el valor teórico del blanco es de 0.0045 unidades de absorbancia.

Rango de trabajo

Como se pudo apreciar en los resultados, para el rango de trabajo se utilizan de nuevo las cinco curvas de calibración aprobadas y se obtiene la representación gráfica de absorbancia experimental promedio contra concentración, de manera similar como se realizó para el límite de detección y de cuantificación del método. Con esto se obtienen los valores siguientes (4):

$$a = 0.0045$$

$$b = 0.0691$$

$$r = 0.9994$$

Estos valores cumplen con el criterio de aceptación para la curva de calibración.

Para el rango de trabajo también se evaluó además de la absorbancia promedio experimental, la desviación estándar de las absorbancias promedio de las cinco curvas de calibración y con estas el coeficiente de variación; todo, en función de cada punto de concentración de los estándares utilizados en la construcción de las curvas.

Como se puede observar en los resultados, las absorbancias promedio para cada uno de los estándares de las cinco curvas de calibración son muy similares, lo que nos permite ver valores promedio de absorbancias experimentales con muy poca dispersión en comparación a los valores de estas cinco curvas. Esto llevó a obtener desviaciones estándar pequeñas y en consecuencia coeficientes de variación menores al 3 %.

Con estos coeficientes de variación se determina que se cumple con el criterio de aceptación.

Exactitud inicial

La exactitud inicial del método se determinó a partir de 24 datos obtenidos de muestras de control de calidad de diferentes concentraciones. Estas muestras fueron determinadas como se indica en el método PL01 "Determinación de cianuros".

Una vez determinadas las muestras, se realizó una tabla la cual contiene datos de número de muestra, microgramos de CN- teóricos, microgramos de CN obtenidos y % de recuperación.

El porcentaje de recuperación se calculó dividiendo la concentración obtenida entre la concentración teórica y multiplicando por 100 para cada muestra. De aquí se calculó la media de todos los porcentajes de recuperación y se obtuvo un valor medio de 100.90 %. También se determinó la desviación estándar de estos porcentajes de recobro, cuyo valor fue 1.4275 y con este el coeficiente de variación que fue de 1.4148.

La exactitud teórica se encuentra en un rango de 97% - 103 % de recuperación para métodos espectrofotométricos, con un coeficiente de variación menor al 3 %. Al comparar estos valores teóricos con los obtenidos se determina que la exactitud inicial pasa la prueba, puesto que se obtuvo un valor promedio de porcentaje de recuperación del 100.90 %.

Cabe señalar que para exactitud, se trabajó con cinco muestras por cada curva de calibración para las 4 primeras curvas y las últimas 4 muestras con la quinta curva de calibración. Esto fue realizado por el mismo analista, con los mismos materiales y equipo.

Precisión inicial

Para la precisión inicial del método sólo se evalúa repetibilidad, pues lo que se pretende es que el analista se identifique y familiarice cada vez más con el método.

Esta se determina igual que la exactitud inicial y con las mismas muestras de control de calidad utilizadas. Al realizar el cálculo de porcentaje de recuperación, desviación estándar y coeficiente de variación se obtienen los mismos resultados que para exactitud inicial, sólo que el criterio de aceptación está en función del coeficiente de variación.

Entonces, el coeficiente de variación para métodos espectrofotométricos es menor al 3 %, al comparar este valor teórico con el obtenido se determinó que la precisión inicial del método como reproducibilidad pasa la prueba, puesto que se obtuvo un valor de coeficiente de variación de 1.4148.

Gráfico de control

Como se puede observar en resultados el gráfico de control presenta una línea central para un 100.16 % de recobro, un límite inferior de advertencia de 95.98 %, un límite superior de advertencia del 104.34 %, un límite de control inferior del 93.89 % y un límite de control superior de 106.43 %.

Observando el gráfico de control se puede apreciar que el proceso de análisis se encuentra en estado de control, dado que todos los puntos se encuentran dispersos dentro de los límites de control. Esto indica que el proceso de análisis se llevó a cabo en forma consistente a lo largo del tiempo en el cuál se analizaron las muestras. En consecuencia, el promedio del porcentaje (100.16 %) se considera como el nivel de calidad esperado en el proceso de análisis.

Sin embargo, se aprecia que algunos de los puntos se acercan de manera considerable a los límites de alerta, esto significa que aunque el proceso de análisis se encuentra en estado de control, el analista deberá de trabajar con más calidad para lograr que la dispersión de puntos se acerque lo más posible a la línea central del gráfico, pero sin que se observen continuamente puntos hacia cualquiera de los lados de la línea central (racha).

Demanda Química de Oxígeno

Debido a que la demanda química de oxígeno está dentro de los métodos volumétricos, solamente se determina exactitud inicial del método, precisión inicial del método y gráfico de control.

Exactitud inicial

La exactitud inicial del método, se determinó a partir de 30 datos obtenidos de muestras de control de calidad a partir de una sola concentración. Estas muestras fueron determinadas como se indica en el método analítico PL02 "Determinación de la Demanda Química de Oxígeno".

Una vez terminado el análisis de las muestras, se realizó una tabla la cual contiene datos de número de muestras, volumen de solución patrón utilizado, volumen final, concentración teórica, concentración obtenida y porcentaje de recuperación.

El porcentaje de recuperación se calculó dividiendo la concentración obtenida entre la concentración teórica y multiplicado por 100 para cada muestra. De aquí se calculó la media de todos los porcentos de recuperación y se obtuvo un valor promedio de 99.76 %.

La exactitud teórica se encuentra en un rango de 98% - 102 % de recuperación para métodos titrimétricos, con un coeficiente de variación menor al 2 %. Al comparar estos valores teóricos con los obtenidos se determina que la exactitud inicial pasa la prueba, puesto que se obtuvo un valor promedio de porcentaje de recuperación del 99.76 %.

Cabe señalar que el parámetro de exactitud inicial fue realizado por el mismo analista, con los mismos materiales y equipo.

Precisión inicial

Para la precisión inicial del método sólo se evalúa repetibilidad, ya que lo que se pretende es que el analista se identifique y familiarice cada vez más con el método.

Esta se determina igual que la exactitud inicial y con las mismas muestras de control de calidad utilizadas. Al realizar el cálculo de porcentaje de recuperación, desviación estándar y coeficiente de variación se obtienen los mismos resultados que para exactitud inicial, sólo que el criterio de aceptación está en función del coeficiente de variación.

Entonces, el coeficiente de variación para métodos titrimétricos es menor al 2 %, al comparar este valor teórico con el obtenido se determina que la precisión inicial del método como reproducibilidad pasa la prueba, puesto que se obtuvo un valor de coeficiente de variación de 1.6839.

Gráfico de control

Como se puede observar en resultados el gráfico de control presenta una línea central para un 99.73 % de recobro, un límite inferior de advertencia de 96.40 %, un límite superior de advertencia del 103.08 %, un límite de control inferior del 94.73 % y un límite de control superior de 104.75 %.

Observando el gráfico de control se puede apreciar que el proceso de análisis se encuentra en estado de control, aunque al inicio el tercer punto se haya salido del límite de control inferior, lo cuál está en facultad de ser considerado ya que se comenzaba a trabajar con esta técnica analítica. A partir de esto todos los puntos se encuentran dispersos dentro de los límites de control con respecto a la línea central, aunque algunos puntos se encuentran cercanos a los límites de alerta. Sin embargo, se puede apreciar que el proceso de análisis se llevó a cabo en forma consistente a lo largo del tiempo en el cuál se analizaron las muestras. En consecuencia, el promedio del porcentaje (99.73 %) se considera como el nivel de calidad esperado en el proceso de análisis.

En general esto significa que a medida que transcurre el tiempo, el analista se familiariza más con la técnica analítica puesto que la tendencia y la dispersión de los puntos se acerca considerablemente a la línea central del gráfico de control. Finalmente se puede observar, que dentro de este gráfico no se observan puntos continuamente hacia alguno de los lados de la línea central (racha).

Mercurio

Verificación de instrumentos

Se realizó la evaluación de calibración y verificación del instrumento pH-meter con soluciones buffers certificadas, marca Corning de 4.0, 7.0 y 10.0 unidades de pH cada vez que se utilizó, obteniéndose buenos resultados y los datos se encuentran registrados en la bitácora No. 7 con clave BEPo-01, en la sección de usuarios.

Las pruebas realizadas para la verificación del espectrofotómetro de Absorción atómica AAnalyst 100 se encuentran registradas en la bitácora No. 12, clave BEAa-01 en la sección de calibración, en donde se observa que los resultados de la verificación fueron satisfactorios (todos los parámetros dentro de los límites de tolerancia).

El instrumento fue evaluado con una solución estándar de cobre de 5 mg/L. Teóricamente se indica que la absorbancia a obtener es de 0.400 unidades de absorbancia, sin embargo el instrumento utilizado tiene una alta sensibilidad, la cual se debe al uso de la esfera de impacto que aumenta la absorbancia enormemente hasta un valor promedio obtenido de 0.742 unidades de absorbancia (el rango de absorbancias encontrado para esta

concentración de cobre es de 0.727 - 0.757). Este trabajo fue realizado en un tiempo de aproximadamente 5 meses con la finalidad de corroborar los datos obtenidos, de donde se obtiene una desviación estándar de 0.0087, lo que indica que la variación en los resultados de absorbancias obtenidos es muy pequeña, estos datos se encuentran en un gráfico en donde se observa con más claridad el comportamiento del instrumento.

Elaboración de curvas de calibración

Se realizaron cinco curvas de calibración de mercurio por espectrofotometría de absorción atómica a partir de soluciones patrón de mercurio de 1.0 mg / L.

Los puntos de cada curva de calibración fueron 0.001, 0.002, 0.005, 0.010 y 0.02 mg / L de mercurio respectivamente, como lo indica el método analítico PL03 "Determinación de Metales por EAA- Método de generador de hidruros"

De cada punto de la curva de calibración se realizaron lecturas de absorbancia de las cuales se obtuvo una absorbancia promedio.

Teniendo la absorbancia promedio para cada estándar, se realizó la representación gráfica de la absorbancia contra concentración y se calcularon los valores de a (ordenada al origen), b (pendiente) y r (coeficiente de correlación).

El criterio de aceptación para las curvas estándar es el siguiente (4):

$$\begin{aligned} a &\approx 0.0 \\ b &\approx 1.0 \\ r &= 0.998 \end{aligned}$$

Los resultados obtenidos para las curvas de calibración fueron los siguientes:

Parámetro	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5
a	0.0006	0.0005	0.0003	0.0017	0.0013
b	10.0750	10.7000	9.9892	9.4660	9.4362
r	1.0000	0.9999	1.0000	0.9998	0.9999

Estos resultados muestran que las curvas de calibración se realizaron de manera correcta, sin embargo los valores obtenidos de la pendiente se alejan del valor teórico debido a que los valores de concentración con los que se trabaja para mercurio son demasiado pequeños, esto hace que el ángulo formado por el eje de las x (concentraciones) con la línea de la curva sea más agudo y por lo tanto el valor de la pendiente aumenta considerablemente, esto no significa que el valor sea incorrecto, simplemente que para este elemento se rompen las reglas para el valor de la pendiente pero se cumplen para los otros dos parámetros establecidos en los criterios de aceptación para las curvas. De acuerdo a los resultados

obtenidos los valores de estas curvas serán utilizados para el cálculo de límite de detección del método (LDM) y límite de cuantificación del método (LCM).

Límite de detección del método y límite de cuantificación del método.

Como se observa en los resultados, con las cinco curvas de calibración aprobadas se realiza una nueva curva de calibración.

A cada punto de la curva de calibración, se asigna la absorbancia promedio de cada una de las cinco curvas y con estas se obtiene lo que se designa como absorbancia promedio experimental.

Teniendo las absorbancia promedio experimental de cada estándar se realiza de nueva cuenta la representación gráfica de absorbancia contra concentración y se calculan los valores de a , b , y r por regresión lineal, obteniéndose los datos siguientes:

$$a = 0.0004$$

$$b = 9.8210$$

$$r = 1.0000$$

Por lo tanto, se cumple con los criterios de aceptación para esta nueva curva de calibración.

Con los datos de concentración contra absorbancia promedio experimental se determina la absorbancia teórica, la diferencia entre absorbancia teórica y experimental y por último, el cuadrado de esta diferencia para cada punto de la curva. Con estos últimos valores se realizó una sumatoria para calcular la desviación estándar de la absorbancia promedio experimental con respecto a la concentración, cuyo valor obtenido fue 0.0007.

Con el valor de desviación estándar se calculó el límite de detección del método en unidades de absorbancia, el cual fue 0.0028 y para mg/L de mercurio de 0.0002, valor obtenido con la ecuación de la curva.

Posteriormente con la misma desviación estándar se calculo el límite de cuantificación del método en unidades de absorbancia, este fue de 0.008 y para mg/L de mercurio de 0.0007.

Ambos límites obtenidos para el método son correctos, dado el rango de concentración con el cuál se realiza la curva de calibración. Con esto se deduce que concentraciones menores al primer punto de la curva, pueden ser correctas ya que el valor teórico del blanco es de 0.0006 unidades de absorbancia.

Exactitud inicial

La exactitud inicial del método, se determinó a partir de 30 datos obtenidos de muestras de control de calidad de diferentes concentraciones. Estas muestras fueron determinadas como se indica en el método PL03 "Determinación de metales por EAA- Método de generador de hidruros".

Una vez determinadas las muestras, se realizó una tabla la cual contiene datos de número de muestra, concentración teórica, concentración obtenida y por ciento de recuperación.

El por ciento de recuperación se calculó dividiendo la concentración obtenida entre la concentración teórica y multiplicando por 100 para cada muestra. De aquí se calculó la media de todos los porcentos de recuperación y se obtuvo un valor medio de 99.36 %. También se determinó la desviación estándar de estos porcentos de recobro, cuyo valor fue 1.4509 y con este el coeficiente de variación que fue de 1.4598.

La exactitud teórica se encuentra en una rango de 97% - 103 % de recuperación para métodos espectrofotométricos, con un coeficiente de variación menor al 3 %. Al comparar estos valores teóricos con los obtenidos se determina que la exactitud inicial pasa la prueba, puesto que se obtuvo un valor promedio de por ciento de recuperación del 99.36 %.

Cabe señalar que para exactitud, se trabajó con seis muestras por cada curva de calibración, esto fue realizado por el mismo analista, con los mismos materiales y equipo.

Precisión inicial

Para la precisión inicial del método sólo se evalúa repetibilidad, ya que lo que se pretende es que el analista se identifique y familiarice cada vez más con el método.

Esta se determina igual que la exactitud inicial y con las mismas muestras de control de calidad utilizadas. Al realizar el cálculo del por ciento de recuperación, desviación estándar y coeficiente de variación se obtienen los mismos resultados que para exactitud inicial, sólo que el criterio de aceptación está en función del coeficiente de variación.

Entonces, el coeficiente de variación para métodos espectrofotométricos es menor al 3 %, al comparar este valor teórico con el obtenido se determina que la precisión inicial del método como reproducibilidad pasa la prueba, puesto que se obtuvo un valor de coeficiente de variación de 1.4166.

Rango de trabajo

Como se aprecia en los resultados para el rango de trabajo se utilizan de nuevo las cinco curvas de calibración aprobadas y se obtiene la representación gráfica de absorbancia

experimental promedio contra concentración, de manera similar como se realizó para el límite de detección y de cuantificación del método. Con esto se obtienen los valores siguientes:

$$a = 0.0004$$

$$b = 9.8210$$

$$r = 1.0000$$

Estos valores cumplen con el criterio de aceptación para la curva de calibración.

Para el rango de trabajo también se evalúa además de la absorbancia promedio experimental, la desviación estándar de las absorbancias promedio de las cinco curvas de calibración y con estas el coeficiente de variación; todo en función de cada punto de concentración de los estándares utilizados en la construcción de las curvas.

Como se puede observar en los resultados, las absorbancias promedio para cada uno de los estándares de las cinco curvas de calibración son muy similares, lo que nos permite ver valores promedio de absorbancias experimentales con muy poca dispersión en comparación a los valores de estas cinco curvas. Esto lleva a obtener desviaciones estándar pequeñas y en consecuencia coeficientes de variación menores al 3 %. Sin embargo el punto 6 presenta un dato de CV igual al 3 %, pero el promedio del CV de todos los estándares es de 1.6888.

Con estos coeficientes de variación se determina que se cumple con el criterio de aceptación.

Gráfico de control

Como se puede observar en resultados el gráfico de control presenta una línea central para un 99.40 % de recobro, un límite inferior de advertencia de 96.58 %, un límite superior de advertencia del 102.22 %, un límite de control inferior del 95.17 % y un límite de control superior de 103.62 %.

Observando el gráfico de control se puede apreciar que el proceso de análisis se encuentra en estado de control, dado que todos los puntos se encuentran dispersos dentro de los límites de control. Esto indica que el proceso de análisis se llevó a cabo en forma consistente a lo largo del tiempo en el cuál se analizaron las muestras. En consecuencia, el promedio del porcentaje (99.40 %) se considera como el nivel de calidad esperado en el proceso de análisis.

Sin embargo, se aprecia que algunos de los puntos se acercan de manera considerable a los límites de alerta, tan es así que uno de los puntos rebasa este límite lo que significa que aunque el proceso de análisis se encuentra en estado de control, el analista deberá trabajar con más calidad para lograr que la dispersión de puntos se acerque lo más posible a la línea

central del gráfico, pero sin que se encuentren puntos en forma continua hacia cualquiera de los lados de la línea central (racha).

VIII. CONCLUSIONES

Como se pudo observar durante el desarrollo del presente trabajo, las Pruebas Iniciales de Desempeño (PID) son una serie de repeticiones de análisis de muestras que provienen del departamento de control de calidad, para establecer y evaluar el desarrollo de la metodología durante un periodo de tiempo. El periodo de tiempo se establece en base a la acumulación de un grupo de resultados, los cuales son utilizados como herramienta de calidad para evaluar el trabajo realizado por el analista, la calidad del material empleado, la calidad de los reactivos con los que se cuenta así como el funcionamiento de los equipos e instrumentos utilizados durante todo el periodo de análisis. Todo esto con la finalidad de estandarizar los procedimientos analíticos publicados en las Normas Oficiales Mexicanas para el Análisis de Aguas, lo que permitirá en caso de ser solicitado la visita del comité evaluador por parte de las dependencias encargadas (EMA, CNA y CENAM), quienes otorgaran en caso de cumplir con los requisitos establecidos la acreditación y/o certificación del laboratorio que lo solicite.

Los resultados obtenidos durante la Prueba Inicial de Desempeño (PID) para cada una de las determinaciones realizadas (*Cianuros, Demanda Química de Oxígeno y Mercurio*) fueron satisfactorios, a pesar que se comenzaron a implantar las metodologías en el Laboratorio de Análisis de Aguas.

Para cada uno de los parámetros, se encontró que los resultados estaban dentro de los rangos de criterio de aceptación establecidos por control de calidad, sin embargo es necesario que se sigan evaluando estas pruebas para mejorar la calidad de los análisis.

Con los resultados obtenidos finalmente se concluye que el sistema de calidad implantado para este laboratorio funciona, es eficiente y tiene trazabilidad, lo cual se aprecia a lo largo del desarrollo de las pruebas iniciales de desempeño (PID).

IX. RECOMENDACIONES

Para el desarrollo de las pruebas iniciales de desempeño (PID) se sugiere trabajar con concentraciones más bajas para las curvas de calibración, con esto se logrará que los límites de detección y cuantificación de los métodos sean más pequeños y los rangos de variación sean más cortos. Como se pudo apreciar los rangos de trabajo presentaron resultados aceptables para cada punto de las curvas de calibración con coeficientes de variación menores a lo establecido, pero es importante que se tome en cuenta la sugerencia anterior.

Con respecto a la exactitud y precisión del método, se sugiere que se realicen más análisis de muestras control con el objeto de mejorar los porcentos de recuperación, la finalidad es obtener gráficos de control con una dispersión de puntos con tendencia a la línea central, siempre y cuando no se observen continuamente puntos hacia alguno de los lados de esta (racha).

Finalmente por lo extenso del tema, se sugiere que la elaboración formal del sistema de calidad para la acreditación de un laboratorio de análisis de aguas, sea realizado como otro tema de tesis ya que un sistema de calidad es una estructura organizacional, con procedimientos, procesos y los recursos necesarios para implantar la administración de la calidad. El sistema de calidad debe ser tan amplio como sea necesario para alcanzar los objetivos de calidad, debido a que está diseñado principalmente para satisfacer las necesidades de la administración interna de la organización.

Un sistema de calidad de manera general debe contar con un sistema de registro, informes, seguridad, metodología, recursos humanos, muestras y materiales, registros, organización, instalaciones, capacitación, supervisión y archivos. Toda esta información deberá estar contenida en un manual de calidad.

El manual de calidad es un documento que establece la política de calidad y describe el sistema de calidad de una organización o solamente parte de ella, el título y alcance del manual reflejan el campo de aplicación.

Anexo A

MÉTODOS ANALÍTICOS

Emité:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 1 de 13

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL01: Determinación de cianuros

Nombre de quien:	Firma:	Área y/o cargo:	Fecha:
Elaboró. Teresita Cardona Juárez		Analista	20/12/99
Revisó : Hector Pérez Rubín		Supervisor	20/12/99
Aprobó Jefe del Laboratorio		Jefe Laboratorio	20/12/99

Emitte:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 2 de 13

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL01: Determinación de cianuros

-
- I. TITULO** **PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE CIANUROS**
- II. OBJETIVO** Este procedimiento establece el método colorimétrico para la determinación de cianuros en aguas residuales y naturales en base a la Norma Mexicana de Análisis NMX-AA-58-1982
- III. ALCANCE** Este procedimiento es aplicable en aguas naturales (superficiales, marinas) y aguas residuales.
- El método colorimétrico se aplica para concentraciones de cianuro inferiores de 20 mg/L. Para concentraciones mayores, deberán realizarse las diluciones correspondientes.
- IV. RESPONSABILIDAD** Es responsabilidad del analista encargado de la determinación, aplicar correctamente este procedimiento.
- Es responsabilidad del supervisor, verificar la correcta ejecución de la técnica analítica y la aplicación del presente procedimiento.
- V. VOCABULARIO** **Aguas residuales**
- Son aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.
- Aguas naturales**
- Se trata de aguas de efluentes naturales tales como ríos, lagos, mares, etc.
- Descarga**
- Acción de verter, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la Nación.
- Parámetro**
- Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad física, química y biológica del agua.
- Límite Máximo Permissible**
- Valor o intervalo asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en la descarga de aguas residuales, así como los Criterios Ecológicos para uso o aprovechamiento del agua.
- Absorbancia (A)**
- Es el logaritmo de base 10 del recíproco de la transmitancia (T) en que el disolvente es el material de referencia.

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = -\log T$$

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL01: Determinación de cianuros

Cianuros

Término genérico que incluye a todos los grupos CN correspondientes a los compuestos que los contienen; se clasifican como cianuros simples y cianuros complejos.

VI. INTRODUCCIÓN Los cianuros son todos aquellos compuestos que contienen en su molécula el radical CN^- y se clasifican en simples y complejos.

El cianuro es extremadamente tóxico y se encuentra principalmente en efluentes industriales. Algunas fuentes de contaminación de cianuro son entre otras, las industrias de limpieza de metales y galvanoplastia, hornos de coque, industrias productoras y lavadoras de gases, etc.

Las aguas naturales no contienen cianuro, su presencia indica normalmente contaminación a partir de un desecho industrial.

Los cianuros son compuestos potencialmente tóxicos, debido a que con una variación de pH en el medio se puede liberar HCN, compuesto generalmente asociado con la máxima toxicidad de estos, por lo cual es de suma importancia determinar como ion cianuro la presencia de todos los compuestos cianurados en aguas naturales y residuales.

En la Norma Oficial Mexicana NOM 002-ECOL/1996 los cianuros se requieren con un límite máximo permisible para la descarga de aguas residuales al alcantarillado municipal.

VII MÉTODO DE PRUEBA

7.1. Fundamento

El método espectrofotométrico es utilizado para determinar la concentración de cianuros inorgánicos en aguas residuales y aguas naturales. Este método detecta cianuros inorgánicos que están presentes en forma de sales simples solubles o como radicales complejos.

Los cianuros son liberados como ácido cianhídrico gas (HCN) por el reflujo de la muestra con un ácido fuerte, el HCN se absorbe en una solución de hidróxido de sodio. El ion cianuro en la solución absorbente se determina entonces por espectrofotometría.

El grupo CN^- obtenido de la destilación del tratamiento preliminar, es convertido a cloruro de cianógeno (CNCl) por reacción con cloramina-T a pH < 8, condición que se requiere para evitar la hidrólisis de los cianuros.

PRECAUCION : El CNCl es un gas muy tóxico, evite su inhalación

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL01: Determinación de cianuros

Después que la reacción ha terminado, al CNCl se le adiciona solución de piridina - ácido barbitúrico, desarrollándose un color rojo-azulado. La absorbancia máxima del color en soluciones acuosa se ubica entre los 575 y 582 nm. Para obtener colores de intensidades comparables, se lee a una longitud de onda de 578 nm y se cuantifica de acuerdo a la ley de Beer.

El intervalo de trabajo es de 5 a 20 ug/L y puede extenderse mediante una dilución de la muestra después de la destilación, antes de que se realice el desarrollo de color.

7.2. Interferencias

Todas las interferencias son eliminadas o reducidas a un mínimo por la destilación, salvo las que se mencionan a continuación.

7.2.1 Interferencias por sulfuros. Las muestras que contienen ácido sulfhídrico, sulfuros metálicos u otros compuestos que puedan producirlos durante la destilación, deben tratarse mediante la adición de nitrato de bismuto antes de la destilación.

7.2.2 Si las muestras contienen nitratos y/o nitritos, pueden interferir en los resultados. Durante la destilación los nitratos y nitritos formarán ácido nitroso, el cual reaccionará con algunos compuestos orgánicos para formar óxidos. Estos compuestos se descomponen bajo las condiciones de la prueba en HCN. La interferencia con nitratos y nitritos se elimina por medio de un pretratamiento con ácido sulfámico.

7.3. Muestreo y Almacenamiento

7.3.1 Deben colectarse al menos 500 mL de muestra en botellas de polietileno o vidrio de un litro de capacidad.

7.3.2 Los agentes oxidantes como el cloro, descomponen a la mayoría de los cianuros.

7.3.3 Las muestras deben preservarse por adición de NaOH 10 N hasta que el pH de la muestra sea mayor o igual a 12. Las muestras deben refrigerarse a 4°C hasta el momento del análisis.

7.3.4 El tiempo máximo previo al análisis es de 14 días.

7.4. Equipo y Materiales

7.4.1 Espectrofotómetro para usarse a 578 nm con un paso de luz de 1 cm.

7.4.2 Balanza Analítica con sensibilidad de 0.0001g.

7.4.3 Dispositivo para destilación de cianuros.

7.4.4 Estufa de secado que mantenga una temperatura constante de 105 °C

7.4.5 Sistema de vacío.

7.4.6 Campana de extracción.

- 7.4.7 Agitador magnético.
- 7.4.8 Material de vidrio común.

7.5. Reactivos

Los siguientes reactivos deben ser grado analítico, cuando se hable de agua entíendase agua desionizada.

- 7.5.1 Agua grado reactivo tipo 1 y/o 2
- 7.5.2 Hidróxido de sodio en lentejas, (NaOH).
- 7.5.3 Cloruro de magnesio hexahidratado, (MgCl₂. 6H₂O)
- 7.5.4 Cloruro de sodio, (NaCl).
- 7.5.5 Cianuro de potasio en cristales, (KCN).
- 7.5.6 Cromato de potasio, (K₂CrO₄).
- 7.5.7 Nitrate de plata en cristales, (AgNO₃).
- 7.5.8 p-dimetilaminobenzalrodanina
- 7.5.9 Cloramina-T soluble en polvo
- 7.5.10 Hidróxido de potasio, (KOH).
- 7.5.11 Piridina, (C₅H₅N).
- 7.5.12 Acido barbitúrico en polvo (C₄H₄N₂O₃)
- 7.5.13 Acido clorhídrico concentrado, (HCl 36.5% en peso).
- 7.5.14 Acido sulfúrico concentrado, (H₂SO₄ densidad 1.84 g/mL al 98% en peso)
- 7.5.15 Acido sulfámico en cristales (H₂N.SO₃H).
- 7.5.16 Fosfato de sodio monobásico, (NaH₂PO₄ . H₂O)
- 7.5.17 Acetato de sodio trihidratado (NaC₂H₃O₂.3H₂O)

7.6. Preparación de soluciones

7.6.1 Soluciones utilizadas en la destilación.

- 7.6.1.1 Solución de hidróxido de sodio al 1%. - Disolver 10g. de hidroxido de sodio en agua y diluir a un litro.
- 7.6.1.2 Solución de cloruro de magnesio . - Disolver 510g. de cloruro de magnesio hexahidratado en agua y diluir a un litro.
- 7.6.1.3 Solución de ácido sulfúrico 1:1. Añada lentamente 500 mL de ácido sulfúrico concentrado en 500 mL de agua.

7.6.2 Soluciones para estandarizar la solución madre de cianuros.

- 7.6.2.1 Solución estándar de cloruro de sodio 0.0192 N. Secar aproximadamente 2 g de cloruro de sodio a 105 °C durante 2 horas. Disolver 1.122g. de cloruro de sodio con agua y diluir a un litro en un matraz volumétrico tipo A.
- 7.6.2.2 Solución de indicador de cromato de potasio 5%. - Disolver 50g. de cromato de potasio en aproximadamente 500mL de agua. Agregar unas gotas de la solución de nitrato de plata hasta que inicie la formación de un ligero precipitado color rojo. Dejar reposar 12 horas, filtrar y diluir a un litro con agua.
- 7.6.2.3 Solución estándar de nitrato de plata 0.0192 N. - Secar aproximadamente 5 g de nitrato de plata a 40 °C Disolver 3.270g de cristales de nitrato de plata con agua y diluir a un litro en un matraz volumetrico tipo A. Estandarizar con una

Emite:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 6 de 13

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL01: Determinación de cianuros

solución de cloruro de sodio (método argentométrico) con indicador cromato de potasio, como se indica en el punto 8.1.

7.6.2.4 Solución indicadora de rodanina.- Disolver en 100mL de acetona 20mg de p-dimetilaminobenzalrodanina.

7.6.3 Soluciones utilizadas en el desarrollo de color.

7.6.3.1 Solución de cloramina-T.- Disolver en un matraz volumétrico de 100 mL 1.0 g de cloramina-T en cristales y diluir a 100mL con agua. Prepararla semanalmente y guardar en refrigeración.

7.6.3.2 Solución madre de cianuro.- Coloque aproximadamente 1.6g de hidróxido de sodio y 2.510g de cianuro de potasio en un matraz volumétrico de un litro que contenga 500 mL de agua, disuelva y afore hasta la marca. Esta solución tiene una concentración de 1mL = 1mg CN⁻. Estandarice con la solución valorada de nitrato de plata.

NOTA: El cianuro de potasio es altamente tóxico, evitar la inhalación o contacto.

7.6.3.3 Solución patrón de cianuro.- Basado en la concentración determinada para la solución madre de cianuro de potasio, calcule el volumen requerido (aproximadamente 10 mL) para preparar un litro de una solución de 10.0 µgCN⁻/mL y diluya con solución de hidróxido de sodio 0.2%. Diluir 10 mL de la solución de 10.0 µg CN⁻/mL a 100 mL con la solución de hidróxido de sodio 0.2%; 1 mL = 1 µg CN⁻. Prepare diariamente y mantenga en una botella de vidrio cerrada.

7.6.3.4 Reactivo de piridina - ác. barbitúrico.- Colocar 15.0 g de ácido barbitúrico en un matraz volumétrico de 250 mL, lave los lados del matraz con máximo 5 mL de agua. Adicione 75 mL de piridina y mezcle. Adicione 15 mL de ácido clorhídrico concentrado, mezcle y deje enfriar a temperatura ambiente. Diluir con agua, mezcle hasta que el ácido barbitúrico se disuelva y afore a la marca. La solución es estable por aproximadamente seis meses si la guarda en una botella ámbar y en refrigeración, deséchela si se presentan precipitados.

7.6.3.5 Solución de fosfato de sodio monobásico 1N.- Disolver 138.0 g de fosfato de sodio monobásico monohidratado en un litro de agua. Guardar en refrigeración.

7.6.3.6 Solución de hidróxido de sodio 0.2%.- Disolver 2.0 g de hidróxido de sodio en un litro de agua.

7.6.3.7 Solución control.- Se prepara una solución de cianuro de concentración conocida, de la misma manera que la solución patrón de cianuro o se toma de esta solución 500 mL de alícuota y se destila, posteriormente se trata el destilado como a las muestras y se calcula el porcentaje de recuperación de acuerdo a la fórmula contenida en el punto 9.4.

7.7 Control de calidad interno

7.7.1 Probar periódicamente la eficiencia del dispositivo de destilación, reactivos y otras variables potenciales en el ámbito de concentraciones de interés, debe obtenerse un mínimo de recuperación de 100+/- 4% para un estándar de 1mg de CN⁻/L

7.7.2 En cada corrida de trabajo analizar la solución control paralelamente al blanco y muestras. El resultado obtenido se registra en la bitácora de análisis el cual no debe variar más del 10% del valor esperado.

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL01: Determinación de cianuros

VIII. DESARROLLO 8.1 Valoración de la solución de nitrato de plata.

8.1.1 Medir un volumen de 10 a 20mL de la solución de cloruro de sodio 0.0192N, llevar a un volumen de 100 mL y agregar un mL de la solución indicadora de cromato de potasio.

8.1.2 Se preparan dos blancos con 100mL de agua y un mL de la solución indicadora de cromato de potasio.

8.1.3 Titular con la solución de nitrato de plata hasta un vire de color amarillo a canela.

8.1.4 Calcular la normalidad de la solución de nitrato de plata.

8.2 Valoración de la solución madre de cianuro.

8.2.1 Tomar un volumen de 25mL de la solución madre de cianuro y llevar a un volumen de 250mL con solución de hidróxido de sodio 0.2%.

8.2.2 Añadir 0.5mL de solución indicadora de rodanina.

8.2.3 Titular con solución de nitrato de plata hasta el primer cambio de color, de amarillo canario a color salmón. Hacer la titulación por triplicado.

8.2.4 Titular un blanco usando solución de hidróxido de sodio al 0.2%.

8.2.5 Conforme el analista se familiarice con el punto de vire, los volúmenes del titulante para el blanco disminuyen hasta alcanzar una diferencia de una gota o menos, con lo cuál se incrementa la precisión.

8.3 Preparación de la curva de calibración.

8.3.1 A partir de la solución patrón de cianuro de potasio de concentración $1 \mu\text{g/mL}$, preparar una serie de diluciones que contengan desde 0.2 hasta $6 \mu\text{g}$ de CN^- . Preparar una solución blanco de hidróxido de sodio 0.2%, en base a la siguiente tabla:

En matraces aforados de 50mL adicionar lo siguiente:

μg de cianuro	mL de solución patrón ($1 \mu\text{g/mL}$)	Solución NaOH 0.2% (mL)
0.0	0	20.0
0.2	0.2	19.8
0.4	0.4	19.6
1.0	1.0	19.0
3.0	3.0	17.0
5.0	5.0	15.0
6.0	6.0	14.0

8.3.2 Desarrollar color a los estándares y al blanco, medir la absorbancia a 578 nm como se indica en el punto 8.5.

8.3.3 Graficar los valores obtenidos de absorbancia a 578 nm contra la concentración de los estándares y determinar b (ordenada al origen), m (pendiente) y r (coeficiente de correlación).

8.4 Destilación de las muestras.

8.4.1 Verter 500 mL de muestra, una alícuota diluida o una cantidad de muestra que no contenga más de 10 mg/L de cianuro al matraz de destilación, medir los 500 mL en un matraz aforado y enjuagar 2 veces con agua con el fin de que toda la muestra pase al matraz de destilación.

8.4.2 Añadir 50 mL de solución de hidróxido de sodio 1% al tubo de absorción de gases y diluir si es necesario con agua para obtener una profundidad adecuada de líquido en el absorbedor.

Conectar el sistema de destilación que consiste en la canastilla de calentamiento, el matraz de destilación, el condensador, el tubo de entrada de aire, el tubo aspersor de gases en el absorbedor de gases, la trampa de succión y la bomba de vacío. Asegurarse que todas las juntas esmeriladas del sistema queden bien selladas.

8.4.3 Encender la bomba de vacío y controlar la succión con la llave de la trampa de vacío, de modo que haya de una a dos burbujas de aire por segundo en el matraz de ebullición. Este flujo de aire acarrea el HCN liberado del matraz al absorbedor.

8.4.4 Si se sospecha que las muestras contienen nitratos y/o nitritos, adicione 2 g de ácido sulfámico a través del tubo de entrada de aire y arrastrar lo que quede pegado a las paredes con agua.

8.4.5 Lentamente añadir 50mL de ácido sulfúrico 1:1 a través del tubo de entrada de aire, lavar con agua y permitir durante 3 minutos que el flujo de aire mezcle el contenido del matraz. Añadir 20mL de la solución de cloruro de magnesio a través del tubo de entrada de aire y lavar con agua. Puede formarse un precipitado que se disuelve al calentar.

8.4.6 Hacer correr el agua por el condensador.

8.4.7 Calentar hasta ebullición en la mantilla de calentamiento y controlar la temperatura durante toda la destilación, de modo que no se proyecte la muestra por estar sometida a una temperatura elevada. No debe permitirse que el condensador se inunde de vapores o que estos se eleven más allá de la parte media del condensador. La razón de reflujo adecuado es de 40-50 gotas por minuto, dejar el reflujo por hora y media. Quitar el calentamiento pero mantener el vacío. Dejar enfriar durante 15 minutos y drenar el contenido del lavador de gases en un matraz aforado de 250mL. Enjuagar el tubo conector entre el condensador y el absorbedor de gases con agua aplicando vacío, añadir el líquido drenado al matraz volumétrico y diluir a 250mL con solución de hidróxido de sodio 0.2%.

8.4.8 De la destilación se obtiene una recuperación cuantitativa aún de los cianuros refractarios tales como los complejos de hierro. Si se sospecha de una recuperación incompleta, destilar nuevamente colocando una nueva carga de hidróxido de sodio 1% en el lavador de gases y refluja durante una hora más. El cianuro del segundo reflujo (si existe), indicará la totalidad de la recuperación como medida de control de calidad.

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL01: Determinación de cianuros

Emite:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: I

Revisión: 0

Página 9 de 13

8.5 Desarrollo de color.

8.5.1 Encender el espectrofotómetro provisto con un paso de luz de 1cm. y dejarlo calentar 15 min.

8.5.2 Seleccionar la longitud de onda a 578nm.

8.5.3 Tomar una alícuota con pipeta volumétrica de 20 mL de la solución de absorción en un matraz volumétrico de 50 mL, adicionar 2mL de solución amortiguadora de fosfatos al blanco de reactivos, los estándares y a las muestras; mezclar suavemente.

8.5.4 Agregar 2mL de solución de cloramina-T y agitar suavemente, de inmediato añadir 5 mL de solución piridina-ácido barbitúrico y agitar de nuevo, aforar a 50mL con agua y mezclar por inversión.

NOTA.- La adición de estas soluciones debe realizarse de manera que los estándares y las muestras tengan el mismo tiempo de desarrollo de color.

8.5.5 Dejar que se desarrolle el color durante 10 minutos. Ajustar el espectrofotómetro a cero de absorbancia con el blanco y leer la absorbancia de los estándares y muestras a 578 nm. Hacer tres mediciones de cada uno.

8.5.6 Para la curva de calibración graficar la absorbancia de los estándares contra los μg de CN^-

IX CÁLCULOS

9.1 Valoración de la solución de nitrato de plata.

$$N_1 = V_2 N_2 / V_1$$

Donde:

N_1 = Normalidad del nitrato de plata.

V_1 = Volumen de la solución de nitrato de plata, en mL.

N_2 = Normalidad de la solución de cloruro de sodio empleada en la titulación.

V_2 = Volumen de la solución estándar de cloruro de sodio empleada en la titulación, en mL.

NOTA: Realizar tres titulaciones y tomar un promedio de las concentraciones resultantes.

9.2 Concentración de la solución madre de cianuro.

$$\text{mg CN/mL} = N \times (A-B) \times 2 \times 26.0177 / C$$

Donde:

- N= normalidad de la solución de nitrato de plata empleada en la titulación del blanco.
A= mL de nitrato de plata empleados en la titulación de la solución madre de cianuro.
B= mL de nitrato de plata empleados en la titulación del blanco.
C= mL de la solución madre de cianuro empleada como alicuota.

9.3 Concentración de CN⁻ en la muestra:

$$\text{mg de CN}^{-}/\text{L} = \text{A} \times \text{B} / \text{C} \times \text{D}$$

Donde:

- A= µg de CN⁻ obtenidos a partir de la curva de calibración.
B= Volumen de la solución absorbadora de la destilación, en mL.
C= Volumen de la muestra original utilizada en la destilación, en mL.
D= Volumen de la solución absorbadora empleada en el desarrollo de color, en mL.

Nota.- Si la muestra se diluye, el resultado obtenido de mg de CN/L se multiplica por el factor de dilución.

9.4 % DE RECUPERACION = µg CN⁻ obtenido x 100 / µg CN teóricos

X. ASI/CC

10.1 Sistema de registro

Se mantendrán los siguientes registros:

- El nombre, título, dirección y número de teléfono de los analistas que realizaron los análisis y el responsable de control de calidad que verificó los análisis.

- Las bitácoras manuscritas del analista y del equipo en los que se contengan los siguientes datos:

- a) Identificación de la muestra
- b) Fecha del análisis
- c) Procedimiento cronológico utilizado

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL01: Determinación de cianuros

Emiter:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0 Pagina 11 de 13

d) Cantidad de muestra utilizada

e) Número de muestras de control de calidad analizadas

f) Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados

10.2 Calibración

Todos los datos de calibración deben estar asentados en la bitácora correspondiente como son: material volumétrico, balanza analítica, espectrofotómetro.

XI. SEGURIDAD E

HIGIENE

11.1 Seguridad

11.1.1 Cuando se trabaje este método, debe usarse todo el tiempo equipo de seguridad como: guantes de látex y bata de laboratorio, lentes de seguridad, mascarilla para vapores corrosivos. Especialmente cuando se trabaja con piridina la cual tiene propiedades venenosas.

11.1.2 Este método requiere el uso de cianuro de potasio, este reactivo es altamente tóxico, evite cualquier contacto o inhalación, asimismo los vapores generados de cloruro de cianógeno y ácido cianhídrico son tóxicos, evite su inhalación.

11.1.3 La sosa cáustica cuando entra en contacto con los ojos o piel puede causar quemaduras o irritaciones severas. La inhalación de sus vapores puede causar asfixia, dificultad de respiración o inconsciencia.

11.1.4 El ácido sulfúrico concentrado es altamente corrosivo y deberá manejarse con extremo cuidado. La adición de éste al agua provoca una reacción fuertemente exotérmica, por lo que deberá realizarse con cuidado.

11.1.5 La piridina es altamente tóxica por inhalación de vapores y contacto con la piel, por lo que deberá manejarse con extremo cuidado con equipo de seguridad para protección respiratoria, uso de guantes y lentes de protección. Además deberá trabajarse en campana de extracción.

11.1.6 Mientras se trabaje con cualquiera de los reactivos químicos descritos en este método deberá utilizarse guantes de látex, mascarilla de seguridad con cartuchos adecuados, campana de extracción, lentes de seguridad y ventilación adecuada.

11.2 Manejo de residuos

11.2.1 Todas las muestras que cumplan con los límites máximos permisibles estipulados por la normatividad se pueden descargar directamente al alcantarillado urbano.

11.2.2 Los residuos acuosos generados se desechan en la tarja.

11.2.3 Los desechos ácidos y alcalinos así como los residuos que contengan piridina, se deben neutralizar para su posteriormente desecharse.

XII REFERENCIAS Y/O BIBLIOGRAFIA

12.1. Norma Mexicana NMX-AA-58-1982. "Análisis de Agua.-Determinación de cianuro". Secretaria de Patrimonio y Fomento Industrial, Dirección General de Normas.

12.2 Método 4500-CN E "Colorimetric Method". Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, USA, American Public Health Association (APHA), Washington, DC 20005, 18th Edition 1992, pp 4-18, 4-23 a 4-25.

12.3. Anteproyecto de Norma Mexicana. NMX-AA-058-1997. Cianuros en aguas naturales y residuales. Secretaria de Patrimonio y Fomento Industrial, Comisión Nacional del Agua.

12.4. NMX-AA-3 "Aguas residuales.- Muestreo". Secretaria de Patrimonio y Fomento Industrial, DirecciónGeneralNormas.

12.5 Procedimiento de obtención y control de calidad de agua grado reactivo – PLG-06

12.6 Procedimiento de disposición de residuos generados por la operación del laboratorio. PLG-03

XIII. LISTA DE DISTRIBUCION

- Jefe de Laboratorio
- Supervisor
- Analista

XIV. APÉNDICE

- Divulgación del Procedimiento.

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS
PL01: Determinación de cianuros

**XV. HOJA DE
REVISIONES**

Revisión No.	Fecha de Revisión	Modificaciones Realizadas	Fecha de Siguiete Revisión	Aprobó (nombre, puesto/área y firma)

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Emita:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión 1

Revisión: 0 Página 1 de 14

Nombre de quien:	Firma:	Área y/o cargo:	Fecha:
Elaboró: Teresita Cardona Juárez		Analista	20/12/99
Revisó : Hector Pérez Rubín		Supervisor	20/12/99
Aprobó: Jefe del Laboratorio		Jefe de Laboratorio	20/12/99

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Emitido:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión 20/dic/99

Versión 1

Revisión 0

Página 2 de 14

I. TÍTULO	DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO. MÉTODO DE REFLUJO ABIERTO.
II. OBJETIVO	El presente procedimiento tiene como objetivo establecer el método de reflujo abierto para la determinación de la demanda química de oxígeno en aguas residuales y naturales, basado en la NMX-AA-30-1981.
III. ALCANCE	El alcance del método es de 0 a 1500 mg O ₂ /L y se puede ampliar por medio de diluciones.
IV. RESPONSABILIDAD	La aplicación de este procedimiento es responsabilidad del analista designado. La correcta ejecución del procedimiento es responsabilidad del supervisor y jefe de laboratorio.
V. VOCABULARIO	<p>Aguas naturales Se define como agua natural el agua cruda, subterránea, de lluvia o tormenta.</p> <p>Aguas residuales Son aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarios, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.</p> <p>Análisis de blanco analítico Es someter una alícuota de agua reactivo a todo el proceso de análisis por el cual pasa una muestra real. Se emplea para corregir la señal de fondo del sistema de medición. El análisis de blancos se debe realizar en forma periódica o con cada lote de muestras según lo requiera el método.</p> <p>Bitácora Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos que se presentan durante el análisis de una muestra, así como todas las informaciones pertinentes y relevantes a su trabajo en el laboratorio. Es a partir de dichas bitácoras que los inspectores pueden reconstruir el proceso de análisis de una muestra tiempo después de que se llevó a cabo.</p>

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Emiter:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 3 de 14

Blanco analítico o de reactivos: Agua grado reactivo o matriz equivalente que no contiene por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.

Calibración

Conjunto de operaciones que establecen bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento, un sistema de medición, los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

Demanda teórica de oxígeno

Corresponde a la cantidad estequiométrica de oxígeno para oxidar completamente un determinado compuesto; normalmente se expresa en mg de oxígeno requerido por litro de solución.

Demanda química de oxígeno (D.Q.O)

Cantidad de oxígeno requerida para oxidar bajo condiciones específicas, la materia orgánica y la inorgánica oxidable contenida en el agua. Se expresa en mg/L de oxígeno y proporciona una medida de la cantidad de sustancias susceptibles a ser oxidadas, bajo las condiciones en las que se efectúa esta prueba.

Descarga

Acción de verter, infiltrar, depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor.

Desviación estándar experimental

Para una serie de mediciones del mismo mensurando, es la magnitud que caracteriza la dispersión de los resultados.

Solución estándar ó patrón

Solución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario

Solución madre

Corresponde a la solución de máxima concentración en un análisis. Es a partir de esta solución que se preparan las soluciones de trabajo

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Emita:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 4 de 14

Exactitud

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

Medición

Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

Muestra compuesta

La que resulta de mezclar un número de muestras simples. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

Muestra simple

La que se tome en el punto de descarga de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente el o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad física, química y biológica del agua.

Precisión

Es el grado de concordancia entre los resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en intervalos de confianza.

Verificación de la calibración

Es una calibración periódica en la que se verifica que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

Oxidar

Transformar un cuerpo por la acción del oxígeno o un oxidante.

VI. INTRODUCCIÓN

La demanda química de oxígeno se define como la cantidad de oxígeno requerida para oxidar, bajo condiciones específicas, la materia orgánica e inorgánica oxidable contenida en el agua. Se expresa en mg/L de oxígeno y proporciona una medida

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

de la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas, bajo las condiciones en las que se efectúa esta prueba.

La determinación de la demanda química de oxígeno por el método de reflujo abierto con dicromato de potasio, ha sido seleccionado porque este reactivo tiene ventajas sobre otros oxidantes, se aplica a una gran variedad de muestras y es fácil de determinar; sin embargo la oxidación de compuestos orgánicos complejos no es 100% eficiente.

La importancia de la determinación de la demanda química de oxígeno es que es usada como un indicador de la contaminación de aguas con materia orgánica, siendo este un factor importante en el diseño de plantas de tratamiento. La contaminación por materia orgánica altera la calidad del agua, ya que propicia el fenómeno de la eutroficación, que afecta a la fauna de ríos y lagos.

VII. METODO DE PRUEBA

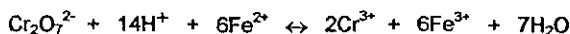
7.1 Fundamento

El ensayo de la determinación de D.Q.O. con dicromato de potasio, se utiliza para establecer la contaminación por materia orgánica e inorgánica en aguas residuales. El ensayo se lleva a cabo calentando en condiciones de reflujo total una muestra de volumen determinado con un exceso conocido de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4) durante un periodo de dos horas. La materia orgánica en la muestra se oxida, como resultado se consume el dicromato de potasio de color naranja que se reemplaza por el ion crómico de color verdoso. Como catalizador se añade sulfato de plata:



La medición se lleva a cabo por valoración del dicromato de potasio restante con sulfato ferroso amoniacal [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$].

El procedimiento recomendado a seguir, es enfriar la muestra después de la digestión de 2 horas con dicromato de potasio y añadir 5 gotas de indicador de ferroín, posteriormente hacer la valoración con sulfato ferroso amoniacal hasta que se obtenga como resultado un color rojo-marrón. El punto final es bastante crítico, el color rojo-marrón correspondiente a la terminación del ensayo y es debido a la formación de un complejo de ion ferroso con la fenantrolina. La siguiente ecuación corresponde a la oxidación del sulfato ferroso amoniacal por el dicromato de potasio.



La ecuación siguiente corresponde a la formación del complejo de ferro-fenantrolina que tiene lugar tan pronto como todo el dicromato se reduce a Cr^{2+} , y en consecuencia las adiciones posteriores de sulfato ferroso amoniacal resultan un exceso del ion ferroso

Emite:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión 20/dic/99

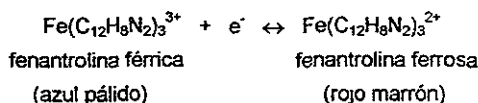
Versión: 1

Revisión: 0

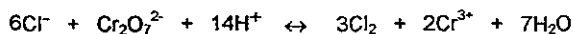
Pagina 6 de 14

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

**7.2 Interferencias.**

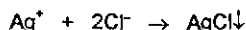
Si hay presencia de cloruros en el agua residual, interfieren con el ensayo de la D.Q.O. ya que los cloruros son oxidados por el dicromato de potasio, resultando una interferencia positiva:



Esta interferencia se evita adicionando sulfato mercúrico (HgSO_4) a la mezcla, ya que el ion mercurio se combina con el cloruro para formar cloruro mercúrico (HgCl_2) que esencialmente está en forma no ionizada. Se recomienda una relación de 10 a 1 entre el sulfato de mercurio y el ion cloruro. Esto corresponde a la siguiente ecuación química:



La presencia del catalizador sulfato de plata se requiere para la oxidación de ácidos y alcoholes de cadena recta. Si se añade una cantidad insuficiente de sulfato mercúrico, los cloruros en exceso precipitan el catalizador de sulfato de plata, llevando valores erróneos de la D.Q.O.. Esto corresponde a la reacción química siguiente:

**7.3 Muestreo y almacenamiento.**

7.3.1 Debe de tomarse un mínimo de 500 mL de muestra en envases de polietileno y taparse inmediatamente después de la colecta. Pueden utilizarse muestras compuestas o simples.

7.3.2 La muestra debe ser analizada inmediatamente, después de su toma, en caso contrario debe conservarse a $\text{pH} \leq 2$ con ácido sulfúrico y conservar en refrigeración, no por más de una semana

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

7.3.3 Debe preservarse la muestra a 4° C hasta su análisis.

7.3.4 El tiempo máximo previo al análisis es de 7 días. Sin embargo, se recomienda realizar el análisis dentro de las 24 horas posteriores a su colecta. Las muestras deben estar a temperatura ambiente en el momento del análisis.

7.4 Equipo y Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este procedimiento debe ser tipo A o debe estar calibrado.

7.4.1 Estufa eléctrica, capaz de mantener 105°C +/- 1°C.

7.4.2 Balanza analítica con sensibilidad de 0.0001 g

7.4.3 Agitador magnético

7.4.4 Parrilla de calentamiento capaz de mantener una temperatura que asegure una ebullición del contenido del matraz en reflujo

7.4.5 Equipo usual de laboratorio

7.4.6 Desecador

7.4.7 Aparato para reflujo tipo Friedrich, constituido por:

* Un matraz Erlenmeyer ó de fondo plano de 500 mL con boca esmerilada 24/40

* Un condensador tipo Friedrichs entrada 24/40.

7.5 Reactivos

Los reactivos utilizados deben ser grado analítico o patrón primario. Cuando se hable de agua, entiéndase agua desionizada.

7.5.1 Agua grado reactivo tipo 1 y 2

7.5.2 Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)

7.5.3 Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$]

7.5.4 Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

7.5.5 Indicador de 1,10-fenantrolina ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$)

7.5.6 Sulfato de plata (Ag_2SO_4)

7.5.7 Sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

7.5.8 Sulfato mercuríco ($HgSO_4$)

7.5.9 Biftalato de potasio ($KC_8H_5O_4$)

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Emita:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión 1

Revisión: 0 Pagina 8 de 14

7.6 Soluciones

7.6.1 Solución de dicromato de potasio 0.25N. Disolver 12.2588 g de dicromato de potasio en agua desionizada (previamente secado a 105°C +/- 1°C durante 2 horas), diluir a 1000 mL con agua y homogeneizar.

7.6.2 Solución de sulfato ferroso amoniacal 0.25N. Disolver 98.0 g de SFA en aproximadamente 800 mL de agua, agregar cuidadosamente 20 mL de ácido sulfúrico concentrado y dejar enfriar, diluir a 1000 mL con agua y homogeneizar.

Normalización de la solución de sulfato ferroso amoniacal 0.25 N.

Tomar 25 mL de la solución de dicromato de potasio 0.25N. Diluir con agua hasta 275 mL, agregar cuidadosamente 50 mL de ácido sulfúrico concentrado y homogeneizar, enfriar y después titular con la solución de sulfato ferroso amoniacal 0.25N utilizando 8 gotas de 1,10-fenantrolina como indicador hasta el cambio de color azul verdoso a café rojizo.

7.6.3 Solución de ácido sulfúrico-sulfato de plata. Pesar de 9.51 g de sulfato de plata y disolverlos en 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado.

Nota - El sulfato de plata requiere un tiempo aproximado de dos días para su completa disolución. La solución formada debe mantenerse en la obscuridad para evitar su descomposición.

7.6.4 Solución indicadora de 1,10-fenantrolina. Disolver en agua 1.485 g de 1,10-fenantrolina y 0.695 g de sulfato ferroso heptahidratado, aforar a 100 mL y homogeneizar.

7.6.5 Solución control de biftalato de potasio. Triturar ligeramente y poner a secar 10 a 12 gr. de biftalato de potasio a 103°C, por lo menos 2 h. Disolver las cantidades indicadas a continuación para obtener las concentraciones teóricas de D.Q.O.:

Nivel:	biftalato de potasio mg	Conc. final mg D.Q.O. / L
Bajo	85	100
Intermedio	425	500
Alto	850	1000

Disolver los mg de biftalato de potasio en 800 mL agua y diluir a 1000 mL.

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Emite:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 9 de 14

7.6.6 Solución de lavado para material vidrio H_2SO_4 al 20%. En una campana de extracción añadir cuidadosamente 200 mL de H_2SO_4 en aproximadamente 450 mL de agua. Enfriar y diluir a 1000 mL.

7.7 Control de calidad interno

7.7.1 Solución estándar de biftalato de potasio.

El estándar utilizado es el biftalato de potasio ($KC_8H_5O_4$) que tiene una D.Q.O. teórica con una recuperación del 98 al 100% de la misma.

Si el valor calculado de la D.Q.O. varía más del 10% del valor teórico, hay mayor posibilidad de que el error se deba a que la solución de dicromato de potasio o sulfato ferroso amoniacal hayan sido preparadas o adicionadas inadecuadamente.

7.7.2 En cada corrida de trabajo, analizar la solución control de concentración conocida, paralelamente a las muestras y el blanco.

VII. DESARROLLO El material de vidrio que se utilice debe ser lavado previamente con ácido sulfúrico al 20% y enjuagado perfectamente con agua.

8.1 Para niveles mayores de 50 mg/L de Demanda Química de Oxígeno:

8.1.1 Añadir de 4 ó 5 perlas de vidrio en un matraz balón de fondo plano.

8.1.2 Añadir aproximadamente 0.4 g de sulfato mercuríco

8.1.3 Añadir exactamente 50.0 mL de muestra y agregarla al matraz, simultáneamente correr un blanco con agua desionizada y un control.

8.1.4 Añadir exactamente 25.0 mL de dicromato de potasio 0.25N y mezclar lentamente con movimiento circular.

8.1.5 Conectar el matraz al condensador y hacer circular el agua de enfriamiento.

8.1.6 Por el extremo superior del condensador agregar lentamente (utilizando un embudo de separación) 75 mL de solución ácido sulfúrico-sulfato de plata y agitar con movimiento circular para homogeneizar

8.1.7 Estando absolutamente seguro de que el agua de enfriamiento esta circulando por todo el condensador, encender la placa de calentamiento a la temperatura máxima, cuando la solución empiece a ebulir, medir un tiempo de reflujo de 2 horas. Los vapores de ácido nunca deben escapar del condensador

8.1.8 Después de 2 horas de reflujo, apagar la placa de calentamiento y dejar enfriar

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS
PL02 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Nota.- Si cualquiera de las muestras se torna de color verde, esto indica que todo el dicromato de potasio ha sido reducido. Una dilución de la muestra debe ser efectuada y repetir el procedimiento de 8.1.1 a 8.1.8.

8.1.9 Añadir agua por el extremo superior del condensador hasta completar un volumen aproximado de 300 mL, retirar el matraz del condensador y dejar a temperatura ambiente.

8.1.10 Agregar 8 gotas de indicador 1,10-fenantrolina y titular con solución de sulfato ferroso amoniacal 0.25N, hasta observar el cambio de color azul-verdoso a café rojizo. Anotar el volumen gastados de la solución de sulfato ferroso amoniacal.

Nota.- El indicador de ferroina es destruido cuando se añade a la solución caliente.

8.2 Para niveles menores de 50 mg/L de Demanda Química de Oxígeno:

8.2.1 Se procede como se indica de 8.1.1 a 8.1.10, pero se hará uso de soluciones de dicromato de potasio y sulfato ferroso amoniacal de concentración 0.025 N.

CALCULOS

9.1 La demanda química de oxígeno expresada en mg/L, se calcula con la siguiente ecuación:

$$D.Q.O. = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 8}{V_3} \times 1000$$

En donde:

D.Q.O = demanda química de oxígeno, en mg/L

V_1 = volumen de la solución de sulfato ferroso amoniacal requerido para la titulación del blanco, en mL.

V_2 = volumen de la solución de sulfato ferroso amoniacal requerido para la titulación de la muestra, en mL.

V_3 = volumen de la muestra utilizada, en mL.

N = normalidad de la solución de sulfato ferroso amoniacal, utilizada en la determinación

8 = equivalente del oxígeno

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Emita:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 11 de 14

9.2 La normalidad del sulfato ferroso amoniacal se calcula con la siguiente ecuación:

$$N_2 = \frac{N_1 V_1}{V_2}$$

En donde:

N_2 = Normalidad del sulfato ferroso amoniacal

N_1 = Normalidad del dicromato de potasio utilizado en la valoración.

V_1 = Volumen de la solución de dicromato de potasio utilizado en la valoración, en mL.

V_2 = Volumen de sulfato ferroso amoniacal gastado en la valoración, en mL.

X. ASCC

10.1 Sistema de registro

Se mantendrán los siguientes registros:

- El nombre, título, dirección y número de teléfono de los analistas que realizaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis.

- Las bitácoras manuscritas del químico analista y del equipo en los que se contengan los siguientes datos:

- a) Identificación de la muestra
- b) Fecha del análisis
- c) Procedimiento cronológico utilizado
- d) Cantidad de muestra utilizada
- e) Número de muestras de control de calidad analizadas
- f) Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados

XI. SEGURIDAD E

11.1 Seguridad e Higiene

HIGIENE

11.1.1 Cuando se trabaje este método, debe usarse todo el tiempo equipo de seguridad como guantes de látex y bata de laboratorio

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

11.1.2 Si en la determinación se requiere el uso de ácido sulfúrico concentrado, este es un químico altamente corrosivo que debe manejarse con extremo cuidado. El adicionar ácido sulfúrico concentrado en agua, produce una fuerte reacción exotérmica, esto deberá realizarse cuidadosamente.

11.1.3 El sulfato de plata es sumamente tóxico, evitar el contacto con el reactivo así como con sus soluciones

11.1.4 El sulfato mercúrico es muy tóxico, evitar el contacto con el reactivo así como con sus soluciones.

11.1.5 La preparación de todos los reactivos utilizados en este método, deberán realizarse en campana de extracción.

11.1.6 Cuando trabaje cualquiera de los químicos empleados en la determinación, debe usarse todo el tiempo equipo de seguridad como: guantes de látex, bata de laboratorio, lentes de seguridad, mascarilla para vapores corrosivos.

11.2 Manejo de residuos

11.2.1 Todas las muestras que cumplan con los límites máximos permisibles estipulados por la normatividad pueden descargarse directamente al alcantarillado urbano.

11.2.2 Los residuos acuosos generados se desechan directamente en la tarja.

11.2.3 Los residuos ácidos que se generan son almacenados en recipientes de plástico de 4 litros, debidamente identificados y almacenados hasta su disposición final. Para su desactivación se neutralizan y precipitan con $\text{Ca}(\text{OH})_2$

11.2.4 Para los residuos de mercurio, diluir todo el residuo ácido en aproximadamente dos veces su volumen original

- Ajustar el pH a un valor mayor de 7 adicionando lentamente disolución de hidróxido de sodio (al 40 o 50 %, peso/volumen) con agitación, pudiendo también combinar este residuo con desechos alcalinos. Los residuos combinados deben tener un pH de 10 o mayor; en caso contrario, agregar hidróxido de sodio hasta que el pH alcance un valor de 10 a 11
- Agitar y adicionar pequeñas cantidades de solución tiosulfato de sodio (al 40 o 50 %, peso/volumen) mientras el residuo alcalino está aún tibio y hasta que no ocurra ninguna precipitación.
- Dejar que sedimente el precipitado y drenar unos cuantos mililitros de la disolución sobrenadante, asegurando que el pH este aún arriba de 10, adicionar un volumen igual de solución tiosulfato de sodio. Si el sobrenadante aún contiene mercurio disuelto, se formará rápidamente un precipitado indicando que debe adicionarse más tiosulfato de sodio.
- Decantar o sifonear el sobrenadante y agregar a un recipiente auxiliar para su posterior evaluación o desecho según proceda, después que el precipitado ha sedimentado
- Lavar el precipitado dos veces con agua que contenga trazas de hidróxido de sodio, dejar sedimentar y descartar los lavados

Emita:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 13 de 14

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

- Secar el precipitado con aire y después en una estufa a temperatura no mayor a los 110 °C.
- Almacenar los sólidos secos hasta que haya una cantidad suficiente acumulada para justificar el envío a algún sitio de reproceso. El mercurio metálico y los desechos organomercuriales deben almacenarse en contenedores herméticos hasta su reproceso comercial.

XII. REFERENCIAS Y/O BIBLIOGRAFIA

12.1. Norma Mexicana NMX-AA-30-1981. "Análisis de Agua.- Determinación de la Demanda Química de Oxígeno". Secretaria de Patrimonio y Fomento Industrial, Dirección General de Normas.

12.2 5220 B "Open Reflux Method", American Public Health Association, **"Standard Method for de Examination of Water and Wastewater",** American Public Health Association, United States of America, Washington, DC 20005, 18th Edition 1992. 5-6 a 5-8.

12.3 R.S. Ramalho. Tratamiento de Aguas Residuales. Ed. Reverté, S.A. España. 1991.

12.4 Adams, V. Dean. Water and Wastewater Examination Manual. Lewis Publishers. 2a. ed. U.S.A. 1991.

12.5 Anteproyecto de Norma Mexicana NMX-AA-030-1997, Análisis de agua.- Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en aguas naturales y residuales. Comisión Nacional del Agua Dirección General de Normas..

XIII. LISTA DE DISTRIBUCION

- Jefe de Laboratorio
- Supervisor
- Analista

- XIV.**
- Divulgación del procedimiento.

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

Emita:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión. 0

Página 14 de 14

XV. HOJA DE REVISIONES

Revisión No.	Fecha de Revisión	Modificaciones Realizadas	Fecha de Siguiete Revisión	Aprobó (nombre, puesto/área y firma)

Emita:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 1 de 14

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03: Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

Nombre de quien:	Firma:	Área y/o cargo:	Fecha:
Elaboró: Teresita Cardona Juárez		Analista	20/12/99
Revisó: Hector Pérez Rubín		Supervisor	20/12/99
Aprobó: Jefe del Laboratorio		Jefe de Laboratorio	20/12/99

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03: Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

I. TÍTULO PROCEDIMIENTO PARA DETERMINACIÓN DE METALES POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA - MÉTODO DE GENERADOR DE HIDRUROS (MERCURIO).

II. OBJETIVO El presente procedimiento tiene por objetivo la determinación por espectrofotometría de absorción atómica método de generador de hidruros para Mercurio, que se encuentra disuelto y suspendido en aguas residuales.

III. ALCANCE Este procedimiento tiene por alcance la determinación de metales que se encuentran disueltos y suspendidos en aguas residuales.

IV. RESPONSABILIDAD Es responsabilidad del supervisor del laboratorio y del analista a cargo de la determinación el conocimiento y correcto desarrollo del presente procedimiento.

V. VOCABULARIO Concentración característica.
Es la concentración en solución del elemento a determinar que produce una señal de 0.0044 unidades de absorbancia (1% de absorción) comparado con la señal de la solución blanco.

La concentración característica se calcula cuando en la porción lineal de la curva de calibración donde se lee la absorbancia "A" dada por una concentración "C", se obtiene la ecuación:

$$\text{Concentración Característica} = (C * 0.0044) / A$$

Donde:
C = concentración.
A = absorbancia.

Bitácora
Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos que se presentan durante el análisis de una muestra, así como toda la información pertinente y relevante respecto a su trabajo en el laboratorio. Es a partir de dichas bitácoras que los inspectores pueden reconstruir el proceso de análisis de una muestra tiempo después de que se llevó a cabo.

Digestión ácida de la muestra.
Es el proceso de oxidación de las sustancias orgánicas e inorgánicas en la muestra con objeto de liberar a los metales de los aniones orgánicos y llevarlos a un estado de oxidación más alto.

Emite:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 3 de 14

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03: Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

Estándar múltiple.

Solución formada por una mezcla de varios estándares de diferentes elementos de igual o diferentes concentraciones.

Exactitud.

Es la concordancia entre un valor obtenido experimentalmente y el valor de referencia, se expresa como el porcentaje de recobro obtenido del análisis de muestras a las que se les ha adicionado cantidades conocidas de la sustancia a determinar.

Flama reductora.

Es una flama que se caracteriza por tener una concentración mas elevada del reductor o combustible (acetileno), con respecto al oxidante. Generalmente es amarillenta y/o mas blanca según la abundancia de combustible.

Flama oxidante.

Es una flama que se caracteriza por tener una concentración mas elevada de agente oxidante (N_2O , aire) con respecto al combustible. Generalmente es azulosa y los tonos varían según la abundancia del oxidante.

Generador de hidruros.

Es el sistema por el cual se dan las condiciones de reacción para la formación de los hidruros de Mercurio Arsénico, Selenio, Antimonio, etc

Generador de vapor.

Es un sistema por medio del cual se dan las condiciones de reacción para la formación de vapores de mercurio en frío a partir de Hg^{++} .

Límite de detección.

Es la concentración que hay que introducir en un instrumento analítico que produzca una señal con una intensidad al doble que el nivel de ruido de fondo

Metales disueltos.

Son aquellos constituyentes metálicos que se encuentran en forma de iones que atraviesan una membrana filtrante de 0.45 μm .

Metales suspendidos.

Son aquellos constituyentes metálicos que se encuentran formando sales complejas, insolubles en agua y son retenidos por una membrana filtrante de 0.45 μm

Emite:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 4 de 14

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03: Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

Metales totales.

Es la concentración de metales determinada en una muestra sin filtrar, sometida a digestión o la suma de la concentración de metales tanto suspendidos como disueltos.

Medición

Conjunto de operaciones que tienen por objeto determinar el valor de una magnitud.

Muestra compuesta

La que resulta de mezclar un número de muestras simples, para conformar la muestra compuesta. El volumen de cada una de las muestras simples deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

Muestra simple

La que se toma en un punto de descarga de manera continua en un día normal de operación, refleja cuantitativa y cualitativamente el o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar un volumen suficiente para llevar a cabo, los análisis y de esta manera conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y momento de muestreo.

Optimización óptica del instrumento para el análisis de un elemento.

Consiste en la alineación de la lámpara, selección del slit ó la ventana, selección de la longitud de onda así como de la posición vertical y horizontal del quemador

Precisión

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes muestras homogéneas del producto. Usualmente se expresa en términos de desviación estándar o del coeficiente de variación. La precisión es una medida del grado de reproducibilidad y/o repetibilidad del método analítico bajo las condiciones normales de operación.

- a) Repetibilidad.- Es la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas bajo mismas condiciones de trabajo (analista, tiempo, equipo, laboratorio etc).
- b) Reproducibilidad.- Es la concordancia entre determinaciones independientes realizadas bajo diferentes condiciones de trabajo (analistas, tiempo, equipo, laboratorio, etc)

Emite:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 5 de 14

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03: Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

- c) **Precisión analítica.**- Es una medida de datos agrupados o reproducidos de donde se obtiene un valor observado. Se representa convenientemente como la desviación estándar "S", o bien como el porcentaje de desviación estándar relativa, % RSD.

$$S = \sqrt{\sum (X-X_i)^2 / N-1}$$

$$\%RSD = 100 * S/X$$

Estrictamente hablando S es válido cuando n es infinitamente grande, pero para efectos prácticos es suficiente con tres determinaciones.

El método descrito en el presente protocolo es el correspondiente al de espectroscopia de flama.

Ruido de fondo.

Son posibles fluctuaciones en las lecturas emitidas por el sistema electrónico del instrumento o la lámpara electrónica, en la muestra y en todo en el sistema de obtención de átomos en estado basal.

Sensibilidad.

Es la señal detectada de una concentración en mg de metal/ L, que produce una absorción de 1%.

Verificación de la calibración

Es una calibración periódica en la cual se verifica que no han cambiado las condiciones de un instrumento en forma significativa.

VI. INTRODUCCIÓN

Importancia

Los efectos de los metales en aguas naturales y aguas de desecho se presentan generalmente en un rango de concentración el cuál es benéfico, pero a través del trayecto de las aguas estos pueden convertirse en concentraciones peligrosamente tóxicas. Algunos metales son esenciales, otros pueden tener un efecto adverso en aguas que son de consumo humano y también para aquellos efluentes que se encuentran en plantas de tratamiento o bien aquellas que van a dar a cuerpos receptores, debido a esto los metales se consideran benéficos o tóxicos, dependiendo su concentración.

Tipos de Métodos

Los metales pueden ser determinados por absorción atómica, por sistemas de inducción acoplado a plasma, ICP o por otros métodos de menor precisión y sensibilidad, como son los métodos colorimétricos.

Los métodos de absorción incluyen flama y técnicas electrotérmicas. Los métodos de flama generalmente son aplicables a niveles de concentración moderadas, sea

Emite:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 6 de 14

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03: Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

en sistemas simples o complejos.

Los métodos electrotrémicos generalmente son de alta sensibilidad si el efecto de matriz no es grave, la modificación de matriz puede compensar sus efectos. La técnica de inducción acoplado a plasma(ICP) es aplicable a un rango de líneas y son sensibles especialmente para elementos refractarios. En general, los límites de detección para métodos ICP son métodos altamente electrotrémicos

Los métodos colorimétricos son aplicables cuando la capacidad de las interferencias son conocidas para un método en particular, a menudo es necesario realizar un pretratamiento y para cada tipo de análisis existe un pretratamiento en particular. Cada pretratamiento involucra si la determinación de metales será de metales disueltos, metales suspendidos, metales totales o metales ácido-extractables. La cantidad de muestra tomada dependerá del tipo de determinación y del método a realizar, a partir de esto será el tipo de preservación que se le realizará a la muestra después del muestreo con la finalidad de que no ocurran alteraciones en los parámetros a determinar.

Fuentes de contaminación

La contaminación de metales puede provenir de varias fuentes como son, a partir de los contenedores de agua, de los filtros de membranas que se utilizan durante un tratamiento, de algunos recipientes de plástico que se usan como contenedores o bien por los conductos por los cuales es transportada el agua, otro ejemplo es la contaminación con zinc, en la que el agua es pasada a través de material de baquelita negra (tapas de rosca), tuercas o productos de material plástico, pipas etc. El plomo es un contaminante común en las zonas urbanas por el aire y el polvo.

VII. MÉTODO DE PRUEBA

7.1 Fundamento

En espectrofotometría de absorción atómica en flama, una muestra es aspirada en una flama y esta es atomizada. Un haz de luz atraviesa en forma directa a la flama, la cuál entra en un monocromador y dentro del detector son medidas las cantidades de luz absorbida por el elemento atomizado en la flama

Para algunos metales la absorción atómica muestra una sensibilidad superior sobre la emisión de la flama, porque cada metal tiene una línea de longitud de onda de absorción atómica específica para cada elemento en una fuente (lámpara) de luz compuesta del elemento en uso.

Este método se considera libre de interferencias espectrales y de radiación.

La cantidad de energía absorbida a una longitud de onda característica en la flama es proporcional a la concentración del elemento que se encuentra en una muestra dentro de un rango limitado de concentración.

Por flama es posible realizar determinaciones de una gran cantidad de metales dependiendo su concentración inmediatamente después del pretratamiento Para otros metales es necesario realizar la conversión a hidruros para poder capturarlos en una flama (dentro de una celda de cuarzo) ya que estos son muy inestables y sus concentraciones son más bajas que los mencionados anteriormente Dentro de los metales que son convertidos a hidruros se encuentran aquellos que se descomponen al tener contacto con una temperatura elevada como la que se encuentra en la flama (2,500°C aproximadamente), por lo

Emite:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 7 de 14

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03: Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

que estos son determinados a temperatura ambiente sin el uso de una flama. El instrumento de absorción atómica esta perfectamente equipado con un accesorio especialmente diseñado para realizar las mediciones de mercurio por la técnica de vapor frío (Sistema Hidruros HGS-10).

7.2 Interferencias

En la determinación la mayoría de los metales se analizan por aspiración directa, la interferencia más frecuente es la llamada química, esta se debe a que el metal a analizar se encuentra en estado molecular y para que exista absorción debe estar en forma atómica. Otras interferencias se deben a cationes o aniones presentes en la muestra. Para eliminar todo tipo de interferencias en cada elemento es necesario consultar el manual de operación del instrumento que se disponga.

7.3 Muestreo y Almacenamiento

La muestra se debe coleccionar en frascos de polietileno de baja densidad, al menos 200 mL de muestra como se indica en la norma NMX-AA-003 "Aguas Residuales-Muestreo" y NMX-AA-014 "Cuerpos Receptores - Muestreo", según sea el caso.

Acidificar la muestra con ácido nítrico concentrado a un pH de 2 o menor.

NOTA: Se recomienda analizar la muestra lo más rápido posible, de lo contrario mantenerla en refrigeración a 278 °K(4°C).

El tiempo máximo previo al análisis es de 14 días.

NOTA - Todos los recipientes serán exhaustivamente lavados para remover materiales extraños tales como residuos de otras muestras, partículas y residuos de los materiales del proceso de fabricación, de la siguiente manera:

Lavar con detergente tipo extrán ácido y una esponja frotando fuertemente.

Enjuagar con agua de la llave

Posteriormente enjuagar con HCl al 5% y HNO₃ al 5%.

Enjuagar varias veces con agua destilada tipo 2

7.4 Equipo y Materiales

Espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 100 con quemador para aire/acetileno con base para sostener la celda de cuarzo.

Generador de hidruros MHS-10.

Autoclave , marca Express

Vasos de teflón de baja densidad.

Lámparas de cátodo hueco de Mercurio

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03: Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

Material de uso común en el laboratorio.

Matraces volumétricos tipo A.

Pipetas volumétricas tipo A.

7.5 Reactivos y Soluciones

7.5.1 Reactivos y Patrones

Ácido clorhídrico concentrado (HCl)

Acido nítrico concentrado (HNO₃)

Acido sulfúrico Concentrado (H₂SO₄)

Agua desionizada.

Borohidruro de Sodio (NaBH₄)

Cloruro estanoso (SnCl₂)

Gas Argón grado Absorción Atómica (Ar).

Hidróxido de sodio (NaOH).

Nitrógeno grado comercial (N₂)

Permanganato de potasio ((KmnO₄)

Solución patrón de Mercurio de 1000 mg/L.

Sulfato de hidroxilamina.

7.5.2 Preparación de Soluciones

7.5.2.1 Solución de hidróxido de sodio al 1%.- Pesar 1 g de NaOH y disolver en 100 mL de agua desionizada.

7.5.2.2 Solución de borohidruro de sodio (NaBH₄) al 3 % en NaOH al 1%.- Pesar 3 g de NaBH₄ y disolver en 100 mL de solución de NaOH al 1%.

7.5.2.3 Solución de ácido clorhídrico (1.5).- Diluir 20 mL de HCl en 100 mL de agua desionizada.

7.5.2.4 Solución de cloruro estanoso al 25% en HCL (1:5).- Pesar 25g de SnCl₂ y disolver perfectamente en solución de HCl (1:5) y aforar a 100mL.

NOTA.- Esta solución se oxida fácilmente, para evitarlo añada una granalla de Sn metálico y agite de vez en cuando.

7.5.2.5 Solución patrón de mercurio.- Preparar una solución de 1.0 mg/l de Mercurio. Tomar 0.1mL de la solución madre de mercurio (1000mg/L) en un

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03: Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

Emite:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 9 de 14

matraz de 100 mL, añadir 4mL de HNO_3 (1:1) y aforar a 100 mL con agua desionizada.

7.5.3 Control de Calidad Interno

Se debe analizar un blanco y un estándar de concentración conocida en un intervalo de 5 muestras, es recomendable que sea de concentración intermedia a la curva (para este caso es de 0.01mg/L de mercurio). El criterio de aceptación es para el blanco una absorbancia de 0.003 y para el control una recuperación del 95 a 105 %. Los estándares y el blanco deben ser tratados como las muestras.

VIII. DESARROLLO

8.1 Procedimiento de Digestión de Muestras

En la bitácora correspondiente se deberán anotar los siguientes datos: número o clave de la muestra que se va a analizar, volumen de muestra en mL, nombre y volumen en mL de los ácidos utilizados, características físicas y organolépticas de la muestra, tiempo total de digestión, presión de digestión y temperatura.

Transferir 50 mL de muestra representativa al vaso de digestión previamente lavado y etiquetado.

Adicionar 3 mL de HNO_3 y 2 mL de HCl , colocar la tapa del vaso correctamente, cerciorarse que esté bien tapado y colocarlo en la autoclave.

Cerrar la autoclave asegurándose que no haya fugas, e iniciar el calentamiento de digestión. Dejar que transcurra 2.5 horas a una presión de 15 psi y una temperatura de 125°C.

Una vez transcurrido el tiempo dejar que baje la temperatura y presión, entonces abrir la autoclave y sacar el vaso permitiendo que alcance la temperatura ambiente. Agitar el vaso para mezclar la muestra y liberar poco a poco el gas residual, si la muestra presenta silicatos u otros materiales insolubles, filtre usando una membrana o un filtro con poro de 0.45 μm .

Transferir la muestra a un matraz aforado de 50 mL tipo A y diluir hasta la marca del aforo con agua desionizada tipo 2.

Una vez realizado el pretratamiento, se procederá a leer la muestra en el generador de hidruros / espectrofotómetro de Absorción Atómica.

8.2. Preparación de la Curva De Calibración

Se realiza a partir de la solución patrón indicada en el punto 7.5.2.5.

Los estándares de calibración son preparados diluyendo la solución patrón del metal hasta obtener la concentración deseada.

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03: Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

Emita:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 10 de 14

Preparar un blanco y al menos 5 soluciones para la curva de calibración en concentraciones crecientes en el intervalo apropiado. Las soluciones de calibración deberán ser preparadas usando el mismo tipo de ácido o combinación de ácidos y a la misma concentración obtenida en las muestras que han sido procesadas.

Concentración de Mercurio (mg/L)	Volumen de solución patrón de 1.0 mg/L (mL)	Volumen de HNO ₃ (mL)	Volumen de agua desionizada (mL)	Volumen final (mL)
0.000	0.000	2.00	98.0	100
0.001	0.10	2.00	97.9	100
0.002	0.20	2.00	97.8	100
0.005	0.50	2.00	97.5	100
0.010	1.00	2.00	97.0	100
0.020	2.00	2.00	98.0	100

Tabla 1 Preparación de curva de calibración.

Empezando por el blanco y trabajando con los estándares desde la menor concentración hasta la mayor, se realiza el análisis en el sistema hidruros MHS-10 de la siguiente manera:

Se deposita la muestra en un vaso de reacción, en presencia de permanganato de potasio y se hace reaccionar con una solución de borohidruro de sodio al 3% (disuelto en hidróxido de sodio al 1%) durante 5 segundos, usando gas argón como gas acarreador de la solución de borohidruro de sodio, de esta manera los iones Hg⁺⁺ son transformados a hidruros de mercurio, estos son arrastrados hasta la celda de cuarzo en donde atraviesa el haz de luz de mercurio, es medida la cantidad de mercurio en absorbancia y se procede a la determinación de este metal por el método de generación de hidruros por vapor frío, se le llama así porque la determinación se realiza a temperatura ambiente (no es necesario encender la flama Aire-acetileno).

Repetir la operación con el blanco, los estándares y las muestras al menos por duplicado para asegurar una lectura promedio confiable para cada solución.

A partir de las lecturas del blanco y de los estándares se obtendrá una gráfica de

Emita:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 11 de 14

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03: Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

absorbancia contra concentración y se debe obtener una curva lineal con un coeficiente de correlación de 0.998, calcular b (ordenada al origen) y m (pendiente) y por interpolación de las lecturas de la muestra, se conocerá la concentración del metal.

La muestra y los estándares se analizan siguiendo las indicaciones de operación del generador de vapores según el instructivo de operación del generador de hidruros MHS-10 (IEG-11) y de operación del Espectrofotómetro de Absorción Atómica (IEO-10), empleando los siguientes indicaciones:

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA	SLIT	mA	TIPO DE FLAMA
Hg	253.7 nm	0.7 nm	6.0	VAPOR FRIO

IX. CALCULOS

9.1. Los cálculos para la obtención de la concentración de mercurio en las muestras, se realiza a través de la ecuación de la curva lineal y por interpolación de la absorbancia de estas se obtiene el resultado.

$$y = mx + b$$

Despejando X:

$$x = \frac{y - b}{m}$$

Donde : y = Absorbancia

x = Concentración de mercurio en mg/L

b = Ordenada al origen obtenida de la curva estándar.

m = Pendiente de la curva estándar.

Nota.- Si la muestra se diluye, el resultado obtenido en mg/L de mercurio se multiplica por el factor de dilución.

9.2. Control de Calidad

Calcular el % de recuperación (% R) como sigue:

$$\% R = \frac{\text{mg/L de mercurio obtenido}}{\text{mg/L de mercurio teórico}} * 100$$

Emite:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 12 de 14

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03: Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

X.SISTEMA DE REGISTRO

10.1 Sistema de registro

Se mantendrán los siguientes registros:

El nombre, título, dirección y número de teléfono de los analistas que realizaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los mismos.

Las bitácoras manuscritas del analista y del equipo en los que se anotarán los siguientes datos:

- a) Identificación de la muestra
- b) Fecha de análisis
- c) Procedimiento cronológico utilizado.
- d) Cantidad de muestra utilizada
- e) Número de muestras de control de calidad analizadas
- f) Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados

XI. SEGURIDAD E HIGIENE

11.1 Seguridad e Higiene

11.1.1 Cuando se trabaje este método, debe usarse todo el tiempo equipo de seguridad como guantes de látex y bata de laboratorio

11.1.2 Si en la determinación se requiere el uso de ácido sulfúrico concentrado, este es un químico altamente corrosivo que debe manejarse con extremo cuidado. El adicionar ácido sulfúrico concentrado en agua produce una fuerte reacción exotérmica, esto debe realizarse cuidadosamente.

11.1.3 El borohidruro de sodio es altamente tóxico, evitar el contacto del reactivo con la piel debido a que es cancerígeno, usar siempre guantes, bata y cubrebocas, manejar este reactivo en la campana de extracción.

11.1.4 El hidróxido de sodio es un reactivo muy corrosivo que irrita las mucosas nasales, evitar el contacto con el así como con sus soluciones, es importante manejarlo en la campana de extracción.

11.1.5 La preparación de todos los reactivos utilizados en este método, deberán realizarse en campana de extracción.

11.1.6 Cuando trabaje cualquiera de los químicos empleados en la determinación, debe usarse todo el tiempo equipo de seguridad como guantes de látex, bata de laboratorio, lentes de seguridad, mascarilla para vapores corrosivos

11.2 Manejo de residuos

Los residuos de metales son almacenados en garrafones de polietileno, identificados y enviados para su tratamiento

Emita:

Área de Aseguramiento de Calidad

Fecha de emisión: 20/dic/99

Versión: 1

Revisión: 0

Página 13 de 14

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL03. Determinación de metales por EAA-Método de generador de hidruros

XII. BIBLIOGRAFIA Manual de Operación Sistema de Hidruros Para Mercurio y Arsénico Mhs-10, Numero de Parte B009-8670, Publicación B325, Referencia A4, Impreso en la República Federal de Alemania.

XIII. LISTA DE
DISTRIBUCIÓN • Jefe del Laboratorio.
 • Supervisor.
 • Analista

XIV. • Divulgación del Procedimiento.

PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

PL02: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno

XV. HOJA DE
REVISIONES

Revisión No.	Fecha de Revisión	Modificaciones Realizadas	Fecha de Siguiete Revisión	Aprobó (nombre, puesto/área y firma)

X. BIBLIOGRAFÍA

1. "Ley Federal Sobre Metrología y Normalización"; Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, (1992).
2. Viso, G.F. "El tratado de libre comercio y los farmacéuticos en México"; Revista de la O.F.I.L., 3, pp 159 (1993).
3. Huchim, E. "Tratado de libre comercio, hacia un país distinto"; 1ra Edición, Editorial Patria, S.A. de C.V., pp 10.12, 19.21, 171-173, 183-184 (1992).
4. Métodos Analíticos **Validación**, Comité de Elaboración de Guías Oficiales de Validación de la Dirección General de Control de Insumos para la Salud, S.S.A. (1990).
5. Diario Oficial de la Federación del 1º de julio de 1992.
6. G. Taguchi, On line Quality Control During Production, Japan Stand. Ass., Tokio, (1981).
7. Association of Official Analytical Chemists, "Quality Assurance Principles for Analytical Laboratories", U.S.A.(1993).
8. Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996,- "Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal", Secretaria del Medio Ambiente y Pesca.
9. Manual de Control de Calidad en Laboratorios de Prueba, Calidad Siglo XXI, S.A. de C.V. (1998).
10. Jáuregui M: "Manual de Aseguramiento de Calidad ISO-9000", 1ª Ed. En español, Ed., Editorial McGraw-Hill Interamericana de México, S.A. de C.V., México (1996).
11. Huber Ludwig, "Good Laboratory Practice and Current Good Manufacturing Practice (For HPLC, GC, MS and UV-VIS Spectroscopy)", 1ª Ed., Copyright Hewlett-Packard Company, Germany (1994). Pp112-114.
12. González C. "Calidad Total", 1ª Ed., Ed., Editorial McGraw-Hill Interamericana de México, S.A. de C.V., México (1996).
13. Vargas C., "Manual del Curso de Estadística Básica para el Laboratorio de Control Químico y Validación de Métodos Analíticos", CATEYSA, S.C. Calidad y Metrología, México (1996).

14. Instructivo de Operación del Espectrofotómetro UV-Vis Lambda Bio 20.- Instructivos de Operación de Equipos del Laboratorio de análisis de aguas (IOEu-01/99).
15. Instructivo de Operación del Medidor de pH meter 420.- Instructivos de Operación de Equipos del Laboratorio de análisis de aguas (IOEp-01/99).
16. Instructivo de Operación del espectrofotómetro de Absorción Atómica AAnalyst 100.- Instructivos de Operación de Equipos del Laboratorio de análisis de aguas (IOEa-01/99).
17. Instructivo de Operación de Balanza Analítica Mettler Toledo.- Instructivos de Operación de Equipos del Laboratorio de análisis de aguas (IOEb-01/99).
18. Miller j., "Estadística para Química Analítica" 2ª Ed. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, México (1993).
19. Norma Oficial Mexicana NOM-AA-3-1980.- "Aguas residuales, Muestreo", Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, Dirección General de Normas.
20. Norma Oficial Mexicana NOM-AA-14-1980.- "Cuerpos Receptores, Muestreo", Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, Dirección General de Normas
20. NOM-AA-58-1982, Análisis de Agua.- Determinación de cianuros., Dirección General de Normas, Secretaria de Comercio y Fomento Industrial.
21. Norma Oficial Mexicana NMX-AA-58-1982.- "Determinación de Cianuros", Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, Dirección General de Normas.
22. NOM-AA-30-1981, Análisis de Agua.- Determinación de la Demanda Química de Oxígeno., Dirección General de Normas, Secretaria de Comercio y Fomento Industrial.
24. Norma Oficial Mexicana NMX-AA-30-1981.- "Determinación de la Demanda Química de Oxígeno", Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, Dirección General de Normas.
23. Norma Oficial Mexicana NOM-AA-051- 1992, Análisis de Agua.- Determinación de Metales, Dirección General de Normas, Secretaria de Comercio y Fomento Industrial.
26. Norma Oficial Mexicana NMX-AA-51-1981.- "Análisis de Agua - Determinación de Metales - Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica", Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, Dirección General de Normas.
24. Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association American, Water Environment Federation (1995). Pp 3.1-3.3, 3.18-3.20, 4.18 – 4.26, 5.12 – 5.15, 3.18 – 3 20.

25. NOM-CC-13-1992, Criterios Generales para la Operación de los Laboratorios de Pruebas., Dirección General de Normas, Secretaria de Comercio y Fomento Industrial.
26. Skoog D., Leary J. "Análisis Instrumental" 4ª. Ed., Editorial McGraw-Hill Interamericana de México, S.A. de C.V., México (1994). Pp. 227-268, 571-603.
30. Skoog D., Leary J. "Química Analítica" 2ª. Ed., Editorial McGraw-Hill Interamericana de México, S.A. de C.V., México (1995). Pp. 229-234, 453-480.
31. Norma Oficial Mexicana NOM-AA-8-1980.- "Determinación de pH", Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, Dirección General de Normas.
32. Dick J., "Química analítica" 1ª Edición, Editorial El Manual Moderno, S.A., México (1979). Pp634-640.