



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO N. A. M.

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
CIENCIAS PROFESIONALES

"CALIDAD EN LAS ORGANIZACIONES (EMPRESAS E
INSTITUCIONES DE PRODUCCIÓN Y DE SERVICIOS).
ASEGURAMIENTO DE CALIDAD EN LA DETERMINACION DE
CIANUROS EN UN LABORATORIO DE PRUEVA Y ENSAYO."

TRABAJO DE SEMINARIO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

JAVIER MASCOTE RODRIGUEZ

A S E S O R :

DRA. FRIDA MARÍA LEÓN RODRÍGUEZ

MEXICO, D. F.

200

5

m344987



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.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

F. N. S. U.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 51 del Reglamento de Exámenes Profesionales de la FES-Cuautitlán, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el Trabajo de Seminario:

" Calidad en las Organizaciones (Empresas e Instituciones de -
Producción y de Servicios). Aseguramiento de Calidad en la -
Determinación de cianuros en un Laboratorio de Prueba y Ensayo ".

que presenta el pasante: Javier Mascote Rodríguez

con número de cuenta: 9555567-0 para obtener el título de :

Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VISTO BUENO.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 20 de agosto de 2004

MODULO

PROFESOR

FIRMA

<u>I</u>	<u>Inq. Juan Rafael Garibay Bermúdez</u>	<u>[Firma]</u>
<u>II</u>	<u>Dra. Frida María León Rodríguez</u>	<u>[Firma]</u>
<u>III</u>	<u>Dr. Armando Aguilar Márquez</u>	<u>[Firma]</u>

Agradezco a mi familia:

Rosa estela. Mi compañera en todos estos años, ha quién amo y admiro.

Ximena, mi hija. Que es lo mejor que nos ha pasado y que dios la bendiga en todos los años de su vida.

Para mi madre; Agustina Rodríguez

De quien gracias a su apoyo y perseverancia nos ha impulsado a mi y mis hermanos.

INDICE

	Pagina
Objetivos	(i)
Alcance	(ii)
CAPÍTULO I.	
1.0 Generalidades	3
1.1. Calidad en los laboratorios de prueba y ensayo	3
1.2 Los cianuros en el medio ambiente	4
CAPÍTULO II.	
2.0. Validación de métodos	6
2.1. Grado de validación	7
2.2. Desarrollo del método	9
2.3. Parámetros de desempeño	10
2.4. Confirmación de la identidad y selectividad	10
2.5. Limite de detección	12
2.6. Limite de detección para análisis cualitativos	13
2.7. Limite de cuantificación	13
2.8. Intervalo de trabajo e intervalo lineal	14
2.9. Exactitud	15
2.10. Veracidad	15
2.11. Precisión	17
CAPÍTULO III.	
3.0. Entidad mexicana de acreditación	18
3.1. Políticas	19
3.2. Política referente al procedimiento de evaluación y Acreditación.	19
3.3. Política referente a ensayos de aptitud	26
3.4. Política referente a la trazabilidad e incertidumbre.	27
CAPÍTULO IV.	
4.0. Norma NMX-EC-17025-IMNC-2000.	30
4.1. Alcance	30
4.2. Requisitos	30
4.3. Requisitos técnicos	31
4.4. Requisitos administrativos.	31
CAPÍTULO V.	
5.0. Método para la determinación de cianuros.	37
5.1 Introducción	37
5.2 Objetivo y/o Propósito	38
5.3 Alcance y/o campo de aplicación	38
5.4 Fundamento teórico	38
5.5 Material	39
5.6 Equipo	39
5.7 Instrumentos	39
5.8 Reactivos y su Preparación	40
5.9 Recolección, preservación y almacenamiento de muestras	43

5.10	Control de calidad	44
5.11	Evidencia documental	44
5.12	Interferencias y su limpieza	45
5.13	Calibración	47
5.14	Procedimiento - protocolo de trabajo	49
5.15	Ensayo cualitativo	49
5.16	Tratamiento preliminar de la muestra	50
5.17	Determinación volumétrica en la muestra	51
5.18	Determinación colorimétrica en la muestra	51
5.19	Cálculos y reporte de resultados	52
5.20	Seguridad	53
CAPÍTULO VI.		
6.0.	Programa de calidad en la determinación de cianuro en aguas.	55
6.1	Objetivo.	55
6.2	Grado de validación	55
6.3	Programa de actividades	55
6.4	Calculo de errores para la pendiente, coeficiente de correlación y ordenada al origen	58
6.5	Cálculo del límite de detección y límite de cuantificación	59
6.6	Cálculo de límite de cuantificación	59
CAPITULO VII		
7.0.	Incertidumbre en la determinación de cianuros	60
7.1	Diagrama de causa efecto	60
7.2	Cálculo de Incertidumbre	61
7.3	Tabla resumen	63
7.4.	Conclusiones	63
8.0.	Conclusiones	64
9.0.	Bibliografía	65

OBJETIVOS

- Destacar la importancia de la actividad que desarrollan los laboratorios de prueba y ensayo en el área ambiental.
- Recalcar que el aseguramiento de la calidad en un laboratorio, da confiabilidad en los resultados.

ALCANCE

- Se ejemplificara la validación de un método, hasta el cálculo de incertidumbre.

CAPITULO I.

1. GENERALIDADES.

1.1.- Calidad en los laboratorios de prueba y ensayo.

Actualmente no se puede concebir el desarrollo económico sin considerar aspectos ambientales como lo han propuesto varios impulsores del ecodesarrollo en la década de los setentas. Aunque la tarea más difícil es la concienciación ecológica universal del ser humano en busca del equilibrio y rescate del ambiente natural del que dependemos

En los últimos años los laboratorios de prueba y ensayos han adquirido gran importancia, ya que el hombre en su afán de satisfacer sus necesidades interviene en el equilibrio ecológico, en nuestro país a diario se llevan a cabo miles de reacciones químicas las cuales arrojan miles de contaminantes a la atmósfera. También se ocupan miles de litros de agua los cuales son extraídos del subsuelo y después de su uso, arrojados algún río con miles de contaminantes.

Los resultados, que arrojen una prueba o un ensayo del contenido de contaminantes, son muy importantes, ya que en base a ellos se toman decisiones, como instalar una planta de tratamiento de aguas, instalar algún mecanismo para la disminución de contaminantes o hasta cambiar completamente un proceso de producción, por eso se debe asegurar su confiabilidad con un sistema de aseguramiento de la calidad que cada uno de los laboratorios debe implementar.

El presente trabajo destaca la importancia de la actividad de los laboratorios ambientales los que deben estar comprometidos con su trabajo y con la sociedad. En los últimos años han surgido organismos que acreditan los sistemas de calidad en este tipo de laboratorios teniendo así una garantía que los resultados que emiten son confiables.

1.2. Cianuros en el medio ambiente

El cianuro es extremadamente tóxico, tanto para peces como para la salud humana, pues los cianuros inhiben reversiblemente la oxidación de las enzimas, deprimiendo el contenido de oxígeno en los tejidos. La toxicidad del cianuro y sus compuestos, es decir; cianuro libre, complejos cianuro-metal y los derivados del cianuro encontrados en efluentes de explotaciones auríferas varían desde muy bajos a exageradamente altos, donde la interacción con el medioambiente se ve afectado como resultado de la disociación de estos complejos con generación del ácido cianhídrico y no por el complejo de cianuro estable en sí mismo, sin embargo, debemos citar que los complejos de cianuros de cobre y de plata han demostrado ser agudamente tóxicos para los peces.

Lo expuesto precedentemente, obliga a aportar información clara y veraz, a efecto de concientizar a los sectores industriales y profesionales de la salud, para que actúen adecuadamente, en caso de imprevistos que pudieren originarse, en el territorio, con consecuencias impredecibles.

El ácido cianhídrico es la especie más tóxica para la vida acuática, debido a que inhibe el metabolismo del oxígeno, volviendo a los tejidos incapaces de poder captar el mismo. *“Los cianuros no se acumulan en los animales vivos y la ruta de desintoxicación primaria para el cianuro libre es llevada a cabo por la conversión del tiocianato(SCN) a través de la enzima rhodonasa, luego este tiocianato es eliminado lentamente en la orina.”*

El elevado valor tóxico del cianuro para el ser humano, demanda un especial cuidado en las aplicaciones de la industria minera, pues el mayor daño que provocan los efluentes conteniendo cianuro, es el que se vuelca en los lechos de los ríos, afectando la vida acuática. O aquél que fluye a las napas subterráneas, inutilizando irremediablemente por un largo tiempo al acuífero en cuestión. En la bibliografía en general, existe una gran variedad de datos que expresan la toxicidad aguda o crónica del cianuro y los efectos sub-letales.

El cianuro puede afectar al cuerpo si es inhalado, si se pone en contacto con los ojos, o la piel, o si es ingerido. Se puede absorber suficiente cantidad de cianuro a través de la piel, especialmente si existen heridas, como para causar daño letal. Es decir que los cianuros alcalinos pueden causar la muerte rápidamente, debido a una asfixia metabólica, por falta de respiración al nivel de célula.

La minería del oro ha sido tradicionalmente una de las de mayor impacto ambiental, por un lado las explotaciones suelen ser a cielo abierto causando grandes impactos sobre el paisaje y el suelo, que deben ser restaurados en la fase de abandono de la explotación. Por otro lado, el proceso mineralúrgico para obtener el oro metálico a partir de la mena, que normalmente utiliza cianuro como complejante y disolvente del oro de la mena, produce elevados vertidos de aguas cianuradas que constituyen un elevado peligro medioambiental. Un ejemplo claro y desgraciadamente cercano de esta problemática ha sido la ruptura de una laguna de residuos en la mina de oro AURUL (Sasar, Rumania) y el vertido al Río Danubio de 10000 m³ de aguas cianuradas en Febrero de 2000, que supuso a los países afectados (Rumania, Hungría, Yugoslavia, Bulgaria y Ucrania) una catástrofe ecológica de gran magnitud.

Tabla Rangos de concentración de cianuro en peces [1]

Toxicidad Aguda	Toxicidad Crónica	Efectos Sub-letales
Ensayos dinámicos LC ₅₀ = 96 hs	Para supervivencia. Jóvenes y Adultos.	
0.05 – 0.2 mg/litro (trucha arcoiris 0.057 mg/litro)	0.019 – 0.07 mg/litro	Para concentraciones ≥ 0.01 mg/litro 1) Reducción de la producción de huevos. 2) Reducción de la velocidad de crecimiento. 3) Desarrollo embriológico anormal. 4) Reducción de la velocidad de nado. 5) Síntesis de grasas reducida. 6) Cambios en la velocidad de respiración 7) Efectos histopatológicos en el hígado. 8) Represión de la espermatogénesis.

OBJETIVOS

- Destacar la importancia de la actividad que desarrollan los laboratorios de prueba y ensayo en el área ambiental.
- Recalcar que el aseguramiento de la calidad en un laboratorio, da confiabilidad en los resultados.

ALCANCE

- Se ejemplificara la validación de un método, hasta el cálculo de incertidumbre.

CAPITULO I.

1. GENERALIDADES.

1.1.- Calidad en los laboratorios de prueba y ensayo.

Actualmente no se puede concebir el desarrollo económico sin considerar aspectos ambientales como lo han propuesto varios impulsores del ecodesarrollo en la década de los setentas. Aunque la tarea mas difícil es la concienciación ecológica universal del ser humano en busca del equilibrio y rescate del ambiente natural del que dependemos

En los últimos años los laboratorios de prueba y ensayos han adquirido gran importancia, ya que el hombre en su afán de satisfacer sus necesidades interviene en el equilibrio ecológico, en nuestro país a diario se llevan a cabo miles de reacciones químicas las cuales arrojan miles de contaminantes a la atmósfera. También se ocupan miles de litros de agua los cuales son extraídos del subsuelo y después de su uso, arrojados algún río con miles de contaminantes.

Los resultados, que arrojen una prueba o un ensayo del contenido de contaminantes, son muy importantes, ya que en base a ellos se toman decisiones, como instalar una planta de tratamiento de aguas, instalar algún mecanismo para la disminución de contaminantes o hasta cambiar completamente un proceso de producción, por eso se debe asegurar su confiabilidad con un sistema de aseguramiento de la calidad que cada uno de los laboratorios debe implementar.

El presente trabajo destaca la importancia de la actividad de los laboratorios ambientales los que deben estar comprometidos con su trabajo y con la sociedad. En los últimos años han surgido organismos que acreditan los sistemas de calidad en este tipo de laboratorios teniendo así una garantía que los resultados que emiten son confiables.

1.2. Cianuros en el medio ambiente

El cianuro es extremadamente tóxico, tanto para peces como para la salud humana, pues los cianuros inhiben reversiblemente la oxidación de las enzimas, deprimiendo el contenido de oxígeno en los tejidos. La toxicidad del cianuro y sus compuestos, es decir; cianuro libre, complejos cianuro-metal y los derivados del cianuro encontrados en efluentes de explotaciones auríferas varían desde muy bajos a exageradamente altos, donde la interacción con el medioambiente se ve afectado como resultado de la disociación de estos complejos con generación del ácido cianhídrico y no por el complejo de cianuro estable en sí mismo, sin embargo, debemos citar que los complejos de cianuros de cobre y de plata han demostrado ser agudamente tóxicos para los peces.

Lo expuesto precedentemente, obliga a aportar información clara y veraz, a efecto de concientizar a los sectores industriales y profesionales de la salud, para que actúen adecuadamente, en caso de imprevistos que pudieren originarse, en el territorio, con consecuencias impredecibles.

El ácido cianhídrico es la especie más tóxica para la vida acuática, debido a que inhibe el metabolismo del oxígeno, volviendo a los tejidos incapaces de poder captar el mismo. *“Los cianuros no se acumulan en los animales vivos y la ruta de desintoxicación primaria para el cianuro libre es llevada a cabo por la conversión del tiocianato(SCN) a través de la enzima rhodonasa, luego este tiocianato es eliminado lentamente en la orina.”*

El elevado valor tóxico del cianuro para el ser humano, demanda un especial cuidado en las aplicaciones de la industria minera, pues el mayor daño que provocan los efluentes conteniendo cianuro, es el que se vuelca en los lechos de los ríos, afectando la vida acuática. O aquél que fluye a las napas subterráneas, inutilizando irremediablemente por un largo tiempo al acuífero en cuestión. En la bibliografía en general, existe una gran variedad de datos que expresan la toxicidad aguda o crónica del cianuro y los efectos sub-letales.

El cianuro puede afectar al cuerpo si es inhalado, si se pone en contacto con los ojos, o la piel, o si es ingerido. Se puede absorber suficiente cantidad de cianuro a través de la piel, especialmente si existen heridas, como para causar daño letal. Es decir que los cianuros alcalinos pueden causar la muerte rápidamente, debido a una asfixia metabólica, por falta de respiración al nivel de célula.

La minería del oro ha sido tradicionalmente una de las de mayor impacto ambiental, por un lado las explotaciones suelen ser a cielo abierto causando grandes impactos sobre el paisaje y el suelo, que deben ser restaurados en la fase de abandono de la explotación. Por otro lado, el proceso mineralúrgico para obtener el oro metálico a partir de la mena, que normalmente utiliza cianuro como complejante y disolvente del oro de la mena, produce elevados vertidos de aguas cianuradas que constituyen un elevado peligro medioambiental. Un ejemplo claro y desgraciadamente cercano de esta problemática ha sido la ruptura de una laguna de residuos en la mina de oro AURUL (Sasar, Rumania) y el vertido al Río Danubio de 10000 m³ de aguas cianuradas en Febrero de 2000, que supuso a los países afectados (Rumania, Hungría, Yugoslavia, Bulgaria y Ucrania) una catástrofe ecológica de gran magnitud.

Tabla Rangos de concentración de cianuro en peces [1]

Toxicidad Aguda	Toxicidad Crónica	Efectos Sub-letales
Ensayos dinámicos LC ₅₀ = 96 hs	Para supervivencia. Jóvenes y Adultos.	
0.05 – 0.2 mg/litro (trucha arcoiris 0.057 mg/litro)	0.019 – 0.07 mg/litro	Para concentraciones ≥ 0.01 mg/litro 1) Reducción de la producción de huevos. 2) Reducción de la velocidad de crecimiento. 3) Desarrollo embriológico anormal. 4) Reducción de la velocidad de nado. 5) Síntesis de grasas reducida. 6) Cambios en la velocidad de respiración 7) Efectos histopatológicos en el hígado. 8) Represión de la espermatogénesis.

CAPITULO II.

2.0. Validación de Métodos

La validación de un método, se puede interpretar como el proceso de definición de las necesidades y la confirmación de que el método en cuestión ha considerado capacidades consistentes con las que la aplicación requiere. Por lo tanto, será necesario evaluar las capacidades de desempeño del método. Esta implícito que el proceso de validación del método y que el estudio para determinar los parámetros de desempeño se realiza utilizando equipos dentro de ciertas especificaciones, realizando un trabajo correctamente y con equipo calibrado. El personal encargado de la validación de un método debe tener suficientes conocimientos sobre el trabajo a realizar y ser un buen observador para tomar decisiones adecuadas. La validación está estrechamente relacionado con el desarrollo del método analítico.

Millones de mediciones se realizan a diario en los distintos laboratorios alrededor del mundo. Existen innumerables razones para realizar estas mediciones, como por ejemplo análisis de alimentos para el consumo humano, realización de análisis en las aguas residuales de una empresa, ya sea para instalar un equipo para el tratamiento de la misma o para llevar acabo alguna sanción ó en la medicina forense, donde una resolución del tipo jurídico depende del resultado que arrojen los análisis practicados, etc.

Si el resultado de una prueba no es confiable, entonces tiene poco valor. Cuando un laboratorio emplea un método es responsable de que esté validado adecuadamente y llevar acabo un trabajo adicional para completar los datos ya existentes, si no esta completamente validado, se espera que demuestre que esta bien documentado y perfectamente bien relacionado con algun método de referencia y debe demostrar que ha cumplido lo siguiente:

- Tolerancias requeridas para las mediciones (temperatura, volumen, masa, etc.).
- Formas y especificaciones del determinante.
- Que el efecto por interferencias ha sido perfectamente estudiado.
- Efecto de las fuentes significativas de error.

Se ha publicado ampliamente lo concerniente a la validación de métodos mediante estudios Intercolaboración, ya existe un gran número de protocolos relacionados a la validación de métodos, por ejemplo, si se va a desarrollar un método, el cual va a ser publicado como referencia, entonces tal vez, una validación involucrando un estudio interlaboratorios sea el más viable. Pero, si se ha validar un método que tal vez sea de poco interés para los demás laboratorios, entonces una validación aislada será lo mas conveniente aunque trabajando aisladamente se reduce la cantidad de datos de validación que puedan ser adquiridos para un método.

Cada laboratorio debe definir sus propias estrategias de validación (número de repeticiones, términos, bibliografía, etc.). La aceptación o no de los métodos validados por un solo laboratorio para propósitos legales dependerá de los cuerpos regulatorios en la

materia y siempre es preferible que el laboratorio demuestre los cuatro puntos antes mencionados.

2.1. Grado de Validación.

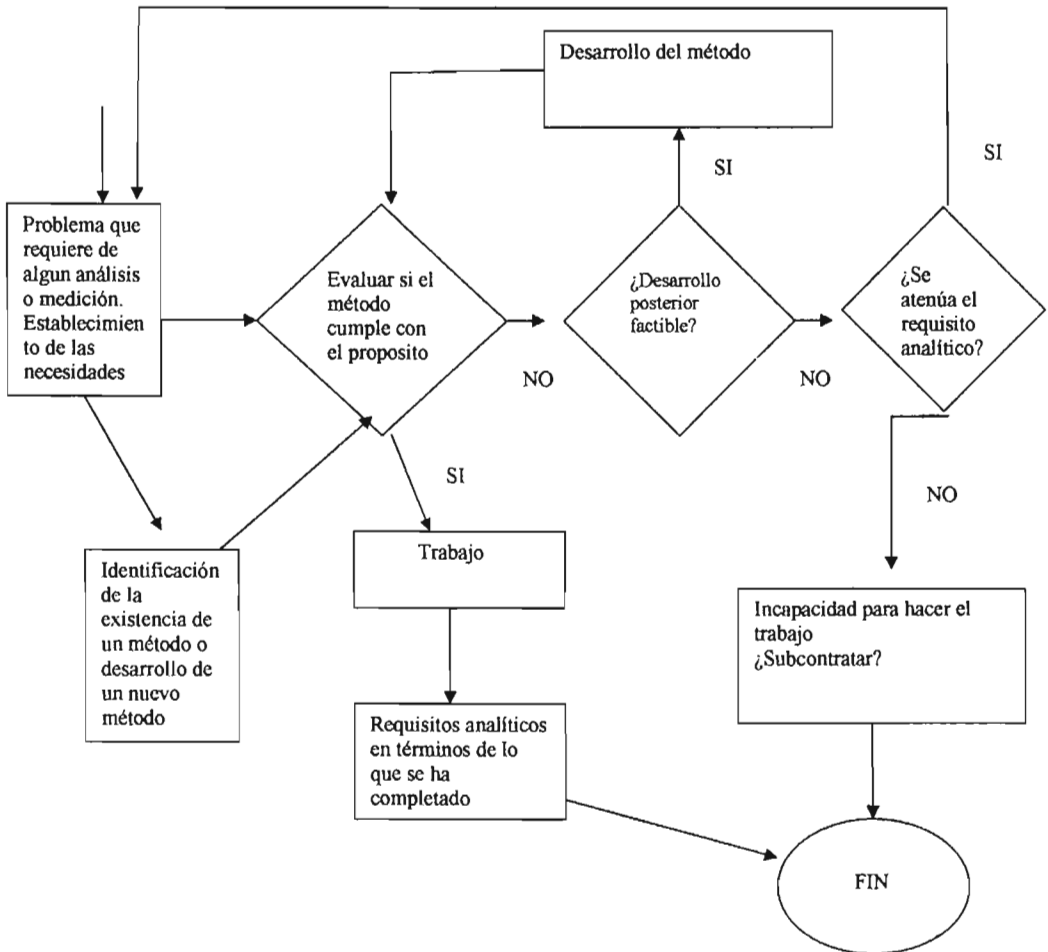
El grado de validación de un método debe ser decidido por el laboratorio y muchas veces está sujeto al costo –beneficio, es decir, hay determinaciones que no se realizan comúnmente en el laboratorio y además los reactivos son muy caros, en estos casos tal vez sea mas costeable destinar el trabajo a otro laboratorio donde la determinación se lleva acabo rutinariamente.

En algunos casos los requisitos de validación de un método deben estar especificados en guías dentro de un sector en particular. Como por ejemplo, la validación de un método de análisis de alimentos debe concordar con las estrategias de validación usadas por la AOAC. Esto asegura que se utiliza una terminología en concordancia, que puede ser interpretada de manera consistente dentro del sector relevante. El reconocimiento oficial de un método puede requerir un estudio ínter colaboración con otros laboratorios o requisitos de regulación; podrá requerir que un método sea seguido al pie de la letra aún cuando el laboratorio lo considere inexacto, inapropiado o demasiado caro.

Cuando surge un problema en particular el laboratorio debe evaluar si los métodos existentes son adecuados o si es necesario desarrollar un nuevo método.

Este proceso iterativo de desarrollo y evaluación continua hasta que el método es capaz de igualarse con los requisitos y poder seguir con el trabajo analítico.

ESQUEMA DE PROCESO DE EVALUACIÓN DEL MÉTODO.



El cuadro 1, muestra la clase de cuestionamientos que pueden presentarse al formalizar una solicitud analítica (elementos de los requisitos analíticos) y los parámetros de desempeño del método que pueden evaluarse. Aunque no todos los requisitos analíticos estén directamente relacionados con los requisitos de validación algunos de ellos indican de forma general las técnicas en que son aplicables.

Cuadro 1

ELEMENTOS DE LOS REQUISITOS ANALÍTICOS	CARACTERÍSTICAS DE DESEMPEÑO RELACIONADAS
¿ Qué clase de respuesta se requiere cuantitativa o cualitativa?	Confirmación de la identidad Selectividad /Especificidad Límite de detección, Límite de cuantificación
Si el analito está presente en mas de una forma ¿Está interesado en el analito libre, extraíble o total?	Confirmación de la identidad, recuperación.
¿ Cuáles son los analitos de interés, en qué forma y en que niveles están presentes?	Confirmación de la identidad Límite de detección Límite de cuantificación Intervalos de trabajo
¿Qué tan precisa y exacta debe ser la respuesta? ¿Qué grado de incertidumbre es permitido y como se va a expresar?	Recuperación, exactitud/ veracidad, precisión de la repetitibilidad, precisión de la reproducibilidad
¿Cuál es la naturaleza física, química y biológica de la matriz?	
¿Cuáles son las interferencias más probables al analito?	Selectividad/especificidad
¿Se requiere de algún muestreo especial?	
¿Existen restricciones en cuanto al tamaño de la muestra?	
¿Necesitan compararse los resultados con otros laboratorios?	Robustez Precisión de la reproducibilidad
¿Aplican las limitantes de personal, tiempo, dinero equipo, etc.?	
¿Necesitan compararse los resultados con especificaciones externas?	Exactitud y Precisión de la reproducibilidad

2.2. Desarrollo del Método de trabajo.

El desarrollo del método puede tomar varias vías, por un lado puede involucrar el adaptar un método ya existente, realizándole cambios menores de tal manera que sea adecuado para su nueva aplicación, por ejemplo: Se requiere un método para determinar tolueno en agua, en este caso podemos adaptar un método que ya exista para determinar benceno en agua, la matriz es la misma y los dos analitos tienen propiedades generales similares. Es

solamente al analito y no a la presencia de algo químico o físicamente similar o que sea resultado de la coincidencia, a esto se le llama confirmación de la identidad. La interferencia de otros compuestos con la medición del analito dependerá de que tan efectiva sea la etapa de medición y la selectividad especificidad de la etapa de la medición.

La Selectividad Especificidad son mediciones que garantizan la confiabilidad de las mediciones con la presencia de interferencias. Se puede considerar que la especificidad es el 100% de la selectividad. Es posible especificar que no hay interferencias, pero es bastante difícil establecer que nada interfiere ya que siempre hay la posibilidad de interferencias no reconocidas hasta el momento del análisis. Existen casos donde interferencias químicas puedan ser identificadas para un método en particular, pero que sea improbable encontrarlas en la vida real. El analista decide hasta que punto es razonable la búsqueda de interferencias. Estos parámetros se aplican tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo. Si las interferencias están presentes y no pueden ser separadas del analito, entonces éstas tendrán varios efectos dependiendo de que tanto la identidad se establezca, las interferencias podrán inhibir la confirmación. Por ejemplo, distorsionar la señal que surja del analito, de tal manera de tener el efecto de incrementar la concentración del analito al contribuir con la señal atribuida a él o contrariamente suprimir la concentración del analito si contribuye con una señal negativa

Por lo general las interferencias afectarán la pendiente de la curva de calibración de forma diferente de lo que lo haría el analito de interés.

La selectividad de un método comúnmente se investiga mediante el estudio de su capacidad para medir el analito de interés en porciones de prueba, en las cuales concentraciones específicas se han añadido deliberadamente. Como aquellas que se cree están presentes en las muestras, cuando no se tiene la seguridad de qué interferencias pueden estar presentes; la selectividad de un método se puede investigar estudiando su capacidad al medir el analito comparado con otros métodos o técnicas independientes. El uso de técnicas confirmatorias pueden ser útiles como un medio para verificar identidades y cantidades del analito. Cabe recalcar que entre mas evidencia se pueda obtener, es mejor desgraciadamente la selectividad de un método se encuentra limitada por costos.

Algunos protocolos de validación confunden la confirmación de la identidad con repetibilidad. Mientras que la evaluación de la repetibilidad requiere que la medición se realice varias veces por una sola técnica, la evaluación de la identidad requiere que se realice por varias técnicas de referencia independientes. La confirmación aumenta la confianza de la técnica bajo estudio.

CONFIRMACIÓN DE LA IDENTIDAD Y SELECTIVIDAD ESPECÍFICA

ACTIVIDAD	No DE VECES	CALCULAR O DETERMINAR	COMENTARIOS
Análisis de referencia y materiales de referencia mediante métodos candidatos y otros métodos independientes	1	Usar los resultados de las técnicas confirmatorias para asegurar la habilidad del método, para confirmar la identidad del analito y su habilidad para medirlo solo en presencia de otras interferencias	Decidir qué tanta evidencia de apoyo es razonable
Análisis de muestras conteniendo varias interferencias sospechadas en la presencia del analito de interés	1	Examinar el efecto de las interferencias incrementan o inhiben la señal del analito	Si la presencia de interferencia afecta la señal del analito, un desarrollo posterior será requerido

2.5. Límite de Detección

El límite de detección se define como la menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse, bajo las condiciones de la prueba. Actualmente no existe una terminología universal aplicada el término límite de detección no es aceptado ampliamente aunque se utiliza en ciertos documento, ISO utiliza un término general valor mínimo detectable del estado variable neto. IUPAC es cautelosa en el uso del límite de detección, prefiriendo el valor verdadero mínimo detectable. Cuando las mediciones se realizan para niveles bajos del analito o sus propiedades en análisis de trazas, es necesario conocer la concentración más pequeña del analito que puede ser confiablemente detectada por el método.

La importancia de poder detectar concentraciones a nivel de trazas es muy importante en algunas determinaciones, por ejemplo, en muestras biológicas y medioambientales donde los límites de detección bajos son el mejor criterio para aplicarlas con éxito. En términos generales se puede describir el límite de detección de un analito como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento, significativamente diferente de la señal de una muestra en blanco o señal de fondo. Como se mencionó antes, existen muy pocos acuerdos entre los profesionales y los organismos oficiales sobre este punto, por lo que esta área resulta muy controvertida, aunque comúnmente en la bibliografía de la química analítica se maneja que el límite de detección es la cantidad de concentración del analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco más dos veces la desviación estándar del blanco, que para propósitos de validación es suficiente.

LÍMITE DE DETECCIÓN.

Trabajo	Cálculos de los resultados obtenidos
10 muestras de 10 blancos independientes medidos a la vez	a) Desviación estándar de las muestras de los valores de los blancos b) valores de los blancos de muestra fortificados
Blancos independientes fortificados a la menor concentración aceptable, medidos cada uno a la vez	El límite de detección corresponde al valor promedio de los blancos de muestra más 3S

2.6. Límite de Detección para análisis cualitativos

Para este tipo de pruebas es posible estar en el umbral de la concentración, por debajo de la cual la especificidad se vuelve poco confiable; el umbral puede variar si el experimento se repite en otro tiempo con otros reactivos, materiales para adición, etc.

Trabajo	Cálculos de los resultados obtenidos
Blancos de muestra con adición del analito a niveles de concentración en un intervalo. A cada nivel de concentración será necesario medir 10 replicas independientes. Las medidas de las replicas a varios niveles deben ser aleatorias	Se deberá construir una curva de respuesta de resultados de % positivos o negativos contra la concentración, a partir de la cual será posible determinar mediante la inspección, la concentración del umbral a la cual la prueba no es confiable.

2.7. Límite de cuantificación.

El límite de cuantificación estrictamente, es la concentración más baja que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión, de repetibilidad y de veracidad. También se define a través de diversas convenciones como, la concentración del analito correspondiente al valor del blanco más 5,6 o 10 veces desviaciones estándar de la media del blanco. El límite de cuantificación es un indicador y no debe ser usado en la toma de decisiones.

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Trabajo	Cálculos de los resultados obtenidos
10 muestras de blancos independientes medidos una vez Fortificar alícuotas del blanco a varias concentraciones del analito cercanas al Límite de detección. Medir una vez 10 replicas independientes a cada nivel de concentración	-Desviación estándar de los blancos de muestras -Calcular la desviación estándar de los valores del analito a cada concentración, graficar S contra la concentración y asignar un valor al límite de cuantificación mediante la inspección. -El límite de detección se expresa como la concentración mínima del analito que puede ser determinada con nivel aceptable de incertidumbre.

2.8. Intervalo de Trabajo e Intervalo Lineal.

Para cualquier método cuantitativo, es necesario determinar el intervalo de las concentraciones analíticas o los valores de las propiedades sobre las cuales el método va a ser aplicado. Eso se refiere al intervalo de las concentraciones o valores de las propiedades de las soluciones medidos recientemente, más que de las muestras originales. Al término menor del intervalo de concentración.

Los factores limitantes son los valores del límite de detección y cuantificación.

La evaluación de intervalos lineales y de trabajo pueden también ser útiles para la implantación del grado de calibración que es requerido cuando se utiliza el método en forma rutinaria. Dentro del intervalo de Lineal un punto de trabajo puede ser suficiente para establecer la pendiente de la curva de calibración. Pero en el intervalo de trabajo la calibración debe de realizarse con varios puntos preferentemente más de seis. La relación entre la concentración y la respuesta del instrumento no tiene que ser perfectamente lineal para que un método sea efectivo, pero la curva de calibración debe de repetirse diariamente.

INTERVALO DE TRABAJO E INTERVALO LINEAL.

Trabajo	Cálculos de los resultados obtenidos
Blanco más el material de referencia o los blancos de muestra fortificados a varias concentraciones	Grafique la respuesta de medición (eje Y) contra la concentración medida (eje X). Visualmente examinar para identificar el intervalo lineal aproximado y los límites superiores e inferiores del intervalo de trabajo.

2.9. Exactitud..

La exactitud expresa la cercanía de un resultado con el valor verdadero. La validación de un método busca cuantificar la exactitud probable de los resultados obtenidos mediante el establecimiento de efectos sistemáticos y aleatorios en los resultados.

Normalmente la exactitud se estudia como dos componentes, la veracidad y la precisión. La veracidad de un método, es una expresión de que tan cercana se encuentra la media de un conjunto de resultados producidos por el método del valor real. La veracidad, comúnmente se expresa en términos del sesgo.

La precisión es una medida, de que tan cercanos están unos resultados con respecto a otros y por lo general se expresa mediante mediciones, tal como la desviación estándar la cual describe la dispersión de los resultados.

2.10. Veracidad.

La asignación práctica de la veracidad se fundamenta en la comparación de los resultados promedio de un método con valores conocidos. Es decir, la veracidad se asigna contra un valor de referencia (un valor verdadero o un valor verdadero convencional) se dispone de dos técnicas para lograrlo:

Revisión con respecto a los valores de referencia de un material caracterizado o de otro método caracterizado. Los valores de referencia son idealmente trazables a los estándares internacionales. Los materiales de referencia certificados por lo general se acepta que proporcionan valores trazables.

Para probar la veracidad, utilizando un material de referencia, se determina la media y la desviación estándar de una serie de réplicas de pruebas y compara con el valor de referencia caracterizado del material de referencia. El material de referencia ideal a emplearse sería uno certificado de matriz natural, cabe aclarar que estos materiales de referencia tienen disponibilidad limitada.

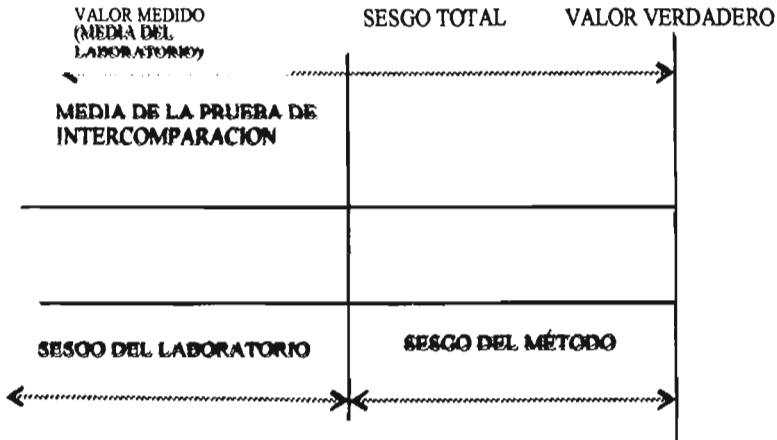
Para verificar por medio de un método alternativo compare los resultados de los dos métodos empleados para la medición de la muestra. Las muestras pueden ser materiales de referencia certificados, preparadas internamente o simplemente muestras típicas existen ventajas cuando se utilizan materiales de referencia certificados, puesto que tienen una estabilidad y homogeneidad conocida; idealmente muestran el sesgo con respecto a estándares internacionales, pero por otra parte son caros y pueden no ser representativos de las muestras.

Puede ser necesario repetir la verificación de la veracidad cuando se encuentran resultados de las mismas muestras diferentes.

VERIFICACIÓN DE LA EXACTITUD Y VERACIDAD.

ACTIVIDAD	No DE VECES	CALCULAR O DETERMINAR	COMENTARIOS
El blanco reactivo y el material de referencia usando el método candidato	10	El valor promedio del analito proveniente del material de referencia. Restarle el valor promedio del blanco Al comparar el valor verdadero o aceptado del material de referencia da una medición del sesgo del método	Sujeto a la incertidumbre de que el blanco sea un blanco verdadero y a la caracterización del material de referencia.
El blanco reactivo y el material de referencia/ material de prueba utilizando un método candidato y un método independiente, preferentemente un método primario	10	El valor promedio proveniente del material de referencia restarle el valor promedio del blanco Al comparar con mediciones similares obtenidas con un método primario da una medición del sesgo relativo al método primario	El método independiente puede tener un sesgo por él mismo y por lo tanto no puede tener una medición absoluta a la exactitud. El método primario idealmente no tiene sesgo por lo que es una mejor forma de medir la exactitud.

TIPOS DE SESGO



EL SESGO DEL LABORATORIO Y DEL MÉTODO SE MUESTRAN AFECTANDO EL VALOR VERDADERO EN LA MISMA DIRECCION, PERO NO SIEMPRE ES EL CASO

2.11. Precisión.

La precisión se determina normalmente para circunstancias específicas, las cuales en la práctica pueden ser muy variadas, las medidas de precisión más comunes son la repetibilidad y la reproducibilidad, ellas representan las dos medidas extremas de la precisión que pueden obtenerse. La repetibilidad más pequeña esperada dará una idea de la clase de variabilidad esperada cuando un método se desarrolla por un solo analista con equipo en un periodo corto. Si la muestra se analiza por varios laboratorios, para fines comparativos entonces la medida de precisión más exacta es la reproducibilidad. La reproducibilidad y la repetibilidad comúnmente dependen de la concentración del analito y deben determinarse a un número de concentraciones, y de ser posible, establecer la relación entre la precisión y la concentración del analito. La desviación estándar relativa es muy útil para estos casos.

CAPÍTULO III.

3.0. ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACION (EMA).

En 1988 el gobierno publicó la ley sobre metrología y normalización y creó el centro nacional de metrología (CENAM); después de varias reformas, en 1997 se dio una reforma para dar paso a la creación de una entidad de acreditación privada, que en 1999 inicia sus funciones con el nombre de Entidad Mexicana de Acreditación. Con la creación de esta nueva entidad, México se encontraba al día para enfrentar los retos de la globalización y las nuevas exigencias de los mercados mundiales verificando los procesos de calidad industrial y administrativas de las empresas realizándolo con reconocimiento internacional, asegurando una mayor credibilidad, confiabilidad y respeto de otras instancias a nivel mundial.

México, en la actualidad participa con dos instancias a nivel mundial, el Foro Internacional de Acreditación (IAF), el cual da validez a los organismo de acreditación, y Cooperación Internacional para la Acreditación de Laboratorios (ILAC), quien valida la internacionalización para los centros de análisis, ensayos, pruebas y calibración. Ambos organismos trabajan coordinadamente y es posible que pronto se unifiquen con el nombre de Internacional Acreditación (IA).

Los acuerdos multilaterales, las inspecciones anuales y las evaluaciones que hacen otros pares internacionales garantizan la confiabilidad de la EMA, esto es evaluaciones que hacen entidades de acreditación de otros países que forman parte de los acuerdos multilaterales. La acreditación por parte de la EMA tiene un costo y depende de las normas que se deseen acreditar por sector.

La Entidad Mexicana de Acreditación trabaja a solicitud de parte y por lo tanto no es un acto obligatorio la acreditación, por lo que actualmente en nuestro país trabajan organismos certificadores sin acreditación alguna y operan sin tener todos los procedimiento que marcan las normas internacionales, sin embargo las nuevas exigencias de los mercados internacionales va a forzar a muchos organismos evaluadores de la conformidad a acreditarse.

El trabajo de EMA requiere de ciertos apoyos como la que recibe para desarrollar actividades especializadas tal es el caso de Unidades de Verificación, en las que se requiere un análisis pormenorizado en sitio; para este caso echa mano de inspectores privados (empresas o personas) que revisan aspectos como instalaciones de gas, eléctricas, bombas de gasolinas, medición de seguridad en el trabajo, verificentros, etc.

La Entidad Mexicana de Acreditación ofrece a los organismos y a los usuarios las herramientas necesarias para facilitar el intercambio comercial, tanto en nuestro país como en el mundo. La competencia en la economía globalizada presenta retos inmediatos por enfrentar, como el dinamismo y la evolución de las normas, guías y directrices vigentes para armonizar el intercambio comercial entre las naciones. Por todo esto EMA publica diferentes políticas y procedimientos que garantizan estar al día con los diferentes cambios que se vayan presentando en las normas internacionales.

3.1. Políticas.

A partir de enero del 2002 comenzó a operar en México la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000., que tiene su equivalencia en la norma internacional ISO/IEC-17025/1999, esta norma contiene todos los requisitos que los laboratorios de ensayo y calibración tienen que cumplir si desean demostrar que operan un sistema de calidad, que son técnicamente competentes y que son capaces de generar resultados técnicamente válidos.

Los organismos de acreditación que reconocen la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración deberán utilizar esta norma como base para su acreditación, en México el único organismo de acreditación es la Entidad Mexicana de Acreditación y en este sentido ha desarrollado políticas para adecuar los procedimientos de acreditación anteriores y modificarlos en concordancia a las guías y directrices emanadas del organismo internacional (ILAC) Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios. Estas políticas son generadas con todos los sectores participantes en los comités y subcomités de evaluación y complementan las evaluaciones a los laboratorios de calibración y ensayo acreditados o por acreditarse, estas políticas son las siguientes:

- Política referente a la Trazabilidad en las mediciones.
- Política referente a ensayos de Aptitud para laboratorios.
- Política de incertidumbre en las mediciones.

3.2. Política referente al procedimiento de evaluación y Acreditación.

Objetivo.

Este procedimiento establece los pasos que debe seguir un laboratorio de calibración y/o ensayo para obtener su acreditación ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA) y sea reconocida su competencia para realizar calibraciones y ensayos.

Campo de aplicación.

Es aplicable a todos los laboratorios que realizan calibración y/o ensayo para obtener ante la (EMA) su acreditación, Incluye laboratorios donde la calibración o ensayo forman parte de la verificación y certificación del producto final.

Es aplicable a laboratorios temporales o móviles que son independientes o forman parte de una organización más grande.

Requisitos de acreditación.

La intención de la acreditación de un laboratorio se manifiesta con un escrito, notificando el tipo de calibración y/o ensayo o mediante una comunicación verbal. (EMA) deberá proporcionarle lo siguientes documentos:

- Solicitud vigente de acreditación FOR-LP-001 y/o FOR-LC-001.
- Procedimiento vigente para la evaluación y acreditación de laboratorios de calibración y ensayo con base a la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000.
- Criterios vigentes de interpretación para los requisitos de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000
- Lista de precios vigentes por los servicios de acreditación.
- Procedimientos vigentes para apelaciones, disputas y apelaciones.
- Procedimientos vigentes para la utilización de la marca y logotipo de EMA.
- Política vigente referente a la trazabilidad e incertidumbre de las mediciones.
- El laboratorio debe contar con un sistema de calidad y técnico desarrollados documentalmente e implementados, también debe demostrar que ya realizó una auditoría interna o todos los requisitos de la norma.
- El laboratorio debe entregar todos los documentos del sistema de calidad incluyendo los técnicos (en copia controlada).
- Se debe entregar copia de todos los documentos indicados en la solicitud de acreditación.
- El laboratorio debe cumplir con las políticas referentes a la trazabilidad de las mediciones, ensayos de aptitud y cálculo y estimación de incertidumbres.

1° Ingreso de la solicitud de acreditación. (primera etapa)

Esta etapa consiste en ingresar formalmente el formato (FOR-LP-001) en su edición vigente por un representante autorizado del laboratorio. Para la acreditación de laboratorios en la recepción de (EMA), que será revisada por un responsable asignado.

- El alcance de la acreditación debe de estar perfectamente bien definido.
- Debe tener conocimiento y acatar el procedimiento de acreditación de la entidad
- Debe recibir y prestar colaboración al grupo evaluador y hacerse cargo de los gastos de acreditación, independientemente de los resultados.
- Debe realizar el pago correspondiente.
- El laboratorio debe entregar los documentos en el plazo establecido por EMA, de lo contrario la entidad dará por concluida la solicitud de acreditación y se deberá iniciar nuevamente el trámite.
- La documentación debe ser ingresada en forma impresa o en métodos electrónicos
- Una vez revisada la solicitud, el responsable autorizado debe ingresar una copia de la solicitud de acreditación y sellada de recibido.
- El ingreso formal de la solicitud de acreditación concluye cuando está perfectamente requisitada. Los documentos solicitados deben estar completos, el pago correspondiente se debe haber realizado.

- Se debe asignar un número de referencia a la solicitud.

2° Revisión documental (segunda etapa).

Esta etapa consiste en la revisión a detalle de los documentos ingresados, Junto a la solicitud. El tiempo de realización de esta etapa es de ocho días hábiles, a partir del tercer día del ingreso de la solicitud.

3° Designación del Grupo Evaluador.

El tiempo establecido para llevar acabo esta etapa, del proceso de evaluación y acreditación, es de 15 días hábiles máximo, a partir de que el resultado de la revisión documental es satisfactorio. El número de evaluadores varía en función del grado de complejidad de la evaluación, como mínimo estará integrado por dos personas:

- 1 evaluador líder/líder técnico.
- 2 evaluador/ evaluador técnico o un experto técnico.
- También podrá integrarse evaluadores por parte de las autoridades competentes.

El grupo evaluador designado siempre integrará personal con experiencia técnica relacionada al alcance de la solicitud, quien realizará la revisión documental, evaluación en sitio y la evaluación de seguimiento.

La negativa a recibir a alguno de los miembros del grupo evaluador está limitado solamente si existen conflictos de intereses. Una vez aceptado el grupo evaluador, el responsable asignado deberá hacer llegar al grupo evaluador la documentación del laboratorio para su evaluación.

4° Evaluación documental.

Consiste en evaluar el contenido de la solicitud de acreditación y verificar que cumple con los requisitos de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000, así como con las políticas emitidas por la entidad relativas a la acreditación. El tiempo para llevar acabo esta etapa es de cuarenta y un días hábiles a partir de la fecha de aceptación.

La revisión documental será realizada antes de la evaluación en sitio, consiste en analizar el contenido de los documentos del sistema de calidad para verificar su cumplimiento con los requisitos de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 así como con las políticas emitidas por la entidad y con los requisitos indicados en los métodos o técnicas de calibración o ensayo sujetos al alcance de la acreditación en un plazo de diez días hábiles a partir de que el grupo evaluador recibe la documentación del cliente. El evaluador líder debe enviar al cliente un informe de la evaluación documental en original con la solicitud del plan de acciones correctivas, en un plazo de quince días hábiles a partir de que se recibe la documentación y hacer llegar una copia al responsable asignado

Cuando se tienen no conformidades el laboratorio debe realizar los siguientes pasos:

- i. Analizar las no conformidades
- ii. Presentar ante la entidad un plan de acciones correctivas (plazo de 60 días). Lo debe dirigir al responsable asignado.

i.i.i. El responsable asignado debe enviar, el plan acciones correctivas o las evidencias de que se están realizando, al evaluador líder para su análisis. Después el evaluador líder debe enviar a la entidad un informe de la evaluación del plan de acciones correctivas en un plazo de quince días hábiles.

i.v. El responsable asignado debe enviar al cliente un informe de los resultados de las evaluaciones realizadas dentro de los seis días hábiles posteriores a la recepción del informe. La efectividad de estas acciones se verificarán en el laboratorio durante la visita en sitio.

v. El plazo para la implementación de estas acciones correctivas es de seis meses, de lo contrario de dará por terminado el proceso de evaluación y acreditación.

Pre-evaluación.

Esta es una actividad opcional a solicitud del cliente, se deberá solicitar por escrito. Consiste en una reunión de apertura para verificar la implementación de los requisitos del sistema de calidad y técnico, y una reunión de cierre, el evaluador líder debe entregar el resultado de la pre-evaluación al representante del laboratorio.

5° Preparación de la evaluación.

En esta etapa el responsable asignado notificará al representante autorizado del laboratorio y grupo evaluador la fecha para realizar la evaluación en sitio. (Ocho días) a partir del informe de la evaluación de las no conformidades. El laboratorio debe ser notificado por escrito.

6° Evaluación en sitio.

Consiste en evaluar en las instalaciones del laboratorio el sistema de calidad y técnico para verificar que se cumplen los requisitos establecidos en la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000/ISO/IEC/17025-1999, y las políticas establecidas por la entidad.

- Se debe realizar dentro de los cuatro días hábiles (como máximo) a partir de la primera evaluación.
- La evaluación se realizará dentro de los alcances de la acreditación. (el grupo evaluador no cuenta con la autoridad para cambiar el alcance de la acreditación).
- La visita de evaluación se realiza conforme al proceso de evaluación vigente y consiste en los siguientes pasos.

a) Reunión de apertura conducida por el evaluador líder. Para evaluar el plan de evaluación y aclarar detalles sobre la forma de llevar a cabo la evaluación.

b) Verificación de la implantación de los documentos del sistema de calidad y técnicos por parte de los miembros del grupo evaluador.

c) Reunión de cierre con los responsables del laboratorio conducida por el evaluador líder/líder técnico para presentar las no conformidades y observaciones detectadas durante la evaluación así como las conclusiones de las mismas.

d) Entrega de los resultados de la evaluación por el evaluador líder/líder técnico a través del informe de evaluación respectivo con base en el procedimiento. Elaboración y emisión de informes MP-CP025 vigente y cuando aplique indicar si la verificación de acciones correctivas cuando hayan sido realizadas por el laboratorio requieren de evaluación en sitio el informe tendrá validez dentro de un periodo de 10 días partir de la fecha de emisión transcurrido dicho periodo será necesaria una nueva evaluación para decidir sobre la acreditación del laboratorio.

d. Suspensión de la evaluación.

- Cuando el laboratorio evaluado no tiene implantado el sistema de calidad o técnico y cuando no haya evidencia por escrito de que se este realizando.
- Cuando no haya acceso a la información solicitada
- Cuando la actitud del evaluado agrede la integridad y dignidad de cualquier miembro del grupo evaluador
(Cualquier motivo de suspensión debe ser detallado en el informe)

7° Dictamen.

Esta etapa consiste en presentar por parte del responsable asignado, en un plazo no mayor a diez días hábiles, el expediente referente al proceso de evaluación y acreditación a la comisión de opinión técnica para que ésta emita su opinión técnica en un plazo no mayor de diez días hábiles al comité de evaluación.

- El comité de evaluación a través de la comisión de opinión técnica es responsable de emitir el dictamen correspondiente realizado de acuerdo al procedimiento vigente.
- El representante autorizado del laboratorio debe notificarlo a través del responsable asignado del estado que guarda su solicitud de acreditación en esta etapa

Tratándose de una solicitud inicial o una renovación la dictaminación puede ser la siguiente.

- Otorgar al laboratorio la acreditación parcial o total en un plazo de 180 días a partir del cierre de las no conformidades.
- Conceder al cliente un plazo de 180 días para presentar acciones correctivas necesarias para cerrar al 100% las no conformidades.
- La comisión de opinión técnica emitirá su opinión en función de cómo afectan o impactan las no conformidades en la calidad de los trabajos realizados por el laboratorio.
- El responsable autorizado debe remitir al cliente en un plazo no mayor de 180 días después de la dictaminación la decisión sobre la acreditación.
- En caso que se dictamine la suspensión o retiro de la acreditación. El cliente debe recibir por escrito el resultado de la dictaminación en un plazo de 5 días.
- El laboratorio tiene un plazo de diez días para presentar su apelación ante la EMA.
- Si la dictaminación es conceder al laboratorio un plazo de 180 días para presentar acciones correctivas, el laboratorio puede apelar esta dictaminación para ampliar el plazo.

- La acreditación ante la EMA tiene una vigencia de cuatro años a partir de la fecha de expedición del documento, y esta sujeta a una acción de vigilancia.
- Una vez acreditado el laboratorio, éste debe cumplir con los compromisos de los laboratorios acreditados.

8° Seguimiento.

- Solo aplica cuando el dictamen técnico especifica que se requiere la presentación de acciones correctivas.
- Cuando se reciben en EMA quejas o reclamaciones de la actuación del laboratorio.
- Cuando se requiere verificar que no han ocurrido cambios no informados al laboratorio.

9° Vigilancia.

Consiste en realizar una evaluación al acreditado para verificar que se mantienen las condiciones bajo las cuales se concedió la acreditación.

- La vigilancia se establece en forma anual pudiéndose realizar con dos meses de diferencia tomando como referencia la fecha de emisión del documento de acreditación (para los laboratorios de nueva creación la evaluación se realizará en sitio).
- La vigilancia el primer año podrá ser documental por lo que la entidad a través del responsable asignado solicitara al laboratorio el registro de los hallazgos de las revisiones de la dirección y las acciones que se deriven de estas.

También podrá solicitar la siguiente información:

- Evidencia de la implantación de las acciones correctivas planteadas por el laboratorio en evaluaciones anteriores.
- Resultados de auditorías internas.
- Información sobre los resultados de las participaciones de los ensayos de aptitud interlaboratorios, Información relacionada a las actividades de aseguramiento de calidad en los resultados de calibración y/o ensayo.
- Información relacionada a quejas de clientes y proveedores.
- Información relativa a los servicios blindados por el laboratorio en un periodo determinado.
- Información relativa a la política de trazabilidad y periodos de calibración. Información relativa al cálculo de la estimación de la incertidumbre.
- La vigilancia el segundo año se realizará en sitio para verificar los puntos antes mencionados, se deberá notificar al laboratorio con 20 días hábiles de anticipación y el laboratorio deberá enviar en un plazo de diez días la información requerida para llevar a cabo la evaluación de vigilancia.
- Esta visita de vigilancia puede ser programada por el cliente.
- La vigilancia el cuarto año se realizara de acuerdo a lo establecido a la etapa de renovación.

10° Renovación de la acreditación.

Consiste en realizar nuevamente el proceso de evaluación y acreditación para evaluar las condiciones bajo las cuales se concede la acreditación.

11° Ampliación y/o actualización de la acreditación.

Consiste en llevar a cabo una evaluación en las instalaciones del cliente para verificar que el laboratorio cuenta con los recursos implicados en la ampliación. Y se puede realizar en los siguientes puntos:

- Ampliación de métodos y técnicas de calibración.
- Ampliación de alcances de medición acreditados.
- Ampliación del personal
- Ampliación de instalaciones
- Ampliación de equipos.

De tratarse de una actualización de fondo de la parte técnica y administrativa se suspenderá temporalmente la acreditación hasta que concluya el trámite de actualización con un dictamen favorable. La fecha que termina la acreditación de estas actualizaciones es la misma en que termina la vigencia de la acreditación.

12° Suspensión de la acreditación.

La suspensión puede ser total o parcial e implica la prohibición temporal para expedir en el alcance de la suspensión documentos que hagan referencia a la acreditación del laboratorio por la EMA. Las suspensiones serán expedidas por el comité de evaluación correspondiente.

13° Cancelación.

La cancelación puede ser parcial o total e implica la pérdida de la condición de acreditado, por lo que el laboratorio no podrá expedir ningún documento que haga referencia a EMA. El laboratorio tiene 15 días hábiles para manifestar lo que a su derecho convenga.

Después de la cancelación, el laboratorio deberá devolver en un plazo no mayor de diez días los certificados de acreditación.

3.3. Políticas Referentes a Ensayos de Aptitud.

Un laboratorio que desea obtener una acreditación ante la EMA bajo la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000, también debe demostrar que cumple con sus políticas referentes a ensayos de aptitud para laboratorios, políticas referentes a la trazabilidad y medición de incertidumbre en las mediciones. Estas políticas proveen a los laboratorios de un método objetivo para demostrar la confiabilidad de los datos que ellos producen, asegurando la calidad de los resultados como parte integral del proceso de evaluación y acreditación.

Al incorporar EMA estas políticas a los procedimientos de la entidad se cumplirá con los requisitos para la inclusión de nuestro país a acuerdos de reconocimiento regionales e internacionales, estos acuerdos simplifican el intercambio comercial entre los países mediante el reconocimiento de los reportes expedidos por el laboratorio. La inserción a estos acuerdos beneficia principalmente a los usuarios de laboratorios y sus clientes ya que pueden competir con equidad en las regiones y/o el mundo, disminuyendo las barreras técnicas distinguiéndose al ostentar la marca EMA.

Como sabemos, las normas son documentos dinámicos por lo que en el ámbito internacional la normatividad cambia constantemente. En este sentido nuestro país se dirige a estar al día en las normas vigentes a nivel global.

Política referente a ensayos de aptitud.

El ensayo de aptitud es un proceso para verificar el desempeño de un laboratorio de prueba y/o ensayo y de calibración (por medio de comparación de datos entre laboratorios) y es un requisito para obtener o mantener la acreditación con base en la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000.

Los resultados de los ensayos de aptitud son indicador de la competencia de un laboratorio y son parte integral del proceso de evaluación y acreditación. Existen ensayos de aptitud con fines de aprobación aplicados por las dependencias del ejecutivo federal y gobiernos estatales y municipales; su cumplimiento es obligatorio. Pero solo tienen validez ante la EMA si cumplen con los requisitos internacionales marcados por la guía ILAC-G-13-2000, Emitida por la ILAC. (Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios).

La obligación de alentar la participación de los laboratorios en estos ensayos de aptitud es de EMA, esta política se realizara con ayuda de otra instancia competente. EMA elaborará y mantendrá actualizado un listado de ensayos de aptitud disponible.

Los tipos comunes de esquemas de ensayos de aptitud son:

- Por comparación de mediciones.
- Por ensayos entre laboratorios.
- Por ensayos de muestra dividida.
- Por ensayos cualitativos.
- Por ensayos de valores conocidos.
- Por procesos parciales.

Para todos los ensayos de aptitud EMA designará un proveedor reconocido, que puede ser:

- Una dependencia.
- Una compañía especializada.
- Un laboratorio.
- La entidad misma

Los criterios de evaluación deben ser informados a los laboratorios participantes antes de realizar el ensayo y/o prueba. Los ensayos de aptitud no deben ser realizados por subcontratación.

Participación continua.

Todos los laboratorios deben de participar en los ensayos de aptitud de tal forma que en un año cubran el 25% del alcance de su acreditación y cubrir el 100% en un plazo de cuatro años. Los proveedores reconocidos por EMA deben proporcionar a la entidad los resultados de los ensayos de aptitud de manera simultánea que a los laboratorios.

Los laboratorios que obtengan resultados inaceptables de acuerdo a los criterios de evaluación deben informar a EMA las explicaciones y acciones correctivas a tomar. Si el laboratorio esta acreditado y obtiene resultados inaceptables se hará acreedor a una suspensión temporal en la acreditación hasta que demuestre su aptitud (en un ensayo específico) ya sea en otra prueba de aptitud o mediante trabajo estadístico.

Si no se obtienen resultados satisfactorios en al menos el 60% de los parámetros en que participe EMA suspenderá la acreditación total.

En caso de que algun laboratorio incurra en la falsificación de los resultados será acreedor a la suspensión de la acreditación por dos años y de manera definitiva si incurre una segunda vez, en este caso EMA evitara una nueva acreditación de los involucrados aun con razón social diferente.

3.4. Política referente a la Trazabilidad e Incertidumbre de las Mediciones.

Cuando se realizan mediciones, éstas se ven influenciadas por diferentes aspectos:

- Variaciones ambientales
- Variaciones en los instrumentos de medición
- Errores humanos

Las mediciones solo se pueden llevar acabo de manera confiable cuando forman parte de un sistema coherente en el que existe en un encadenamiento interrumpido entre cada medición y una referencia única para cada magnitud cuyas propiedades de exactitud y confiabilidad forman parte del sustento del sistema metrológico nacional.

En la mayoría de los casos medir con exactitud es imprescindible ya que a partir del resultado obtenido se toman decisiones importantes, por lo tanto. La trazabilidad, conocimiento y expresión de la incertidumbre son indispensables para realizar mediciones de manera confiable.

El cumplimiento de la trazabilidad e incertidumbre es un requisito importante en los acuerdo de reconocimiento en los foros nacionales e internacionales.

Trazabilidad.

Propiedad del resultado de una medición tal que esta pueda ser relacionada con patrones nacionales e internacionales.

La confianza que se tiene en las mediciones es importante para evaluar su conformidad con respecto a especificaciones determinadas y tal confianza en las mediciones incluye trazabilidad a patrones conocidos preferentemente nacionales como elemento indispensable.

Se pueden tener varios casos para la evaluación de la trazabilidad:

- a) Cuando se hacen mediciones de algunas magnitudes físicas y se cuenta con patrones nacionales y laboratorios de calibración acreditados.
- b) Cuando se hacen mediciones de algunas magnitudes físicas en las cuales no se tiene un patrón ni nacional laboratorios de calibración acreditados o se rompe la cadena de trazabilidad en algunos de sus puntos.
- c) Cuando se hacen mediciones químicas, bioquímicas y biológicas, donde se han dado grandes avances pero aun existen temas que se encuentran en debates a nivel nacional y requiere de mayor investigación y desarrollo.

La cadena no interrumpida de comparación es llamada cadena de trazabilidad.

El proposito de que los resultados de medición tengan trazabilidad es asegurar la confiabilidad de la misma expresada cuantitativamente por la incertidumbre asociada a ellos y para que se conozcan el origen de la trazabilidad en términos de la confiabilidad que poseen los patrones nacionales e internacionales.

La trazabilidad debe estar caracterizada por:

- a) Una cadena no interrumpida de comparaciones.
 - b) Incertidumbre de la medición.
 - c) Competencia.
 - d) Referencia al sistema internacional de unidades.
 - e) Recalibraciones.
- a) La cadena debe tener origen en patrones nacionales e internacionales que preferentemente realicen las unidades del sistema internacional, puede pasar por patrones de laboratorios de calibración acreditados y termina con el instrumento de calibración calibrado.
- b) La incertidumbre de la medición para cada paso en la cadena de trazabilidad se debe de realizar de acuerdo a los métodos definidos en la norma NMX-CH-140. Cuando un sistema en particular quede fuera de esta norma el laboratorio debe presentar un método validado generalmente aceptado, en ambos casos debe ser declarada a cada paso de la cadena de trazabilidad, de tal manera que la incertidumbre de la cadena pueda ser calculada, estas incertidumbres deben ser soportadas matemáticamente y estarán representadas como incertidumbre expandidas usando un intervalo de confianza del 95% y su factor de cobertura correspondiente.
- c) Cada paso de la cadena debe ser ejecutado de acuerdo con los procedimientos documentados y generalmente aceptados, los resultados deben ser registrados en un dictamen o informe de calibración.

d) Los laboratorios que realicen uno o más pasos de la cadena debe proporcionar evidencia de su competencia técnica.

e) La cadena de comparaciones para establecer la trazabilidad debe tener un punto único de origen a patrones de máxima calidad metrologica.

f) Con el objetivo de mantener la trazabilidad. Se deben realizar calibraciones a los patrones de referencia de tal forma que asegure que la incertidumbre declarada del patrón no degrade en un tiempo determinado. La frecuencia de calibración depende de la incertidumbre requerida, frecuencia de uso, forma de uso y estabilidad del equipo.

CAPITULO IV

4.0. NORMA EC-17025-IMNC-2000.

REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE LOS LABORATORIOS DE ENSAYO Y CALIBRACIÓN.

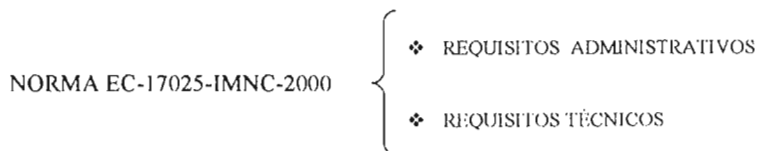
Esta norma mexicana contiene todos los requisitos que los laboratorios de ensayo y calibración tienen que cumplir si desean demostrar que operan un sistema de calidad, que son técnicamente competentes y que son capaces de generar resultados técnicamente válidos.

Los organismos de acreditación que reconocen la competencia de los laboratorios deberían utilizar esta norma como base para su acreditación. El uso de esta norma facilitará la cooperación entre laboratorios para ayudar al intercambio de la información y experiencia así como la armonización de normas y procedimientos.

4.1. Alcance

Esta norma especifica los requisitos generales sobre la competencia para llevar a cabo ensayos y/o calibraciones, incluyendo el muestreo. Incluye los ensayos y calibraciones realizados aplicando métodos normalizados, métodos no normalizados y métodos desarrollados por el laboratorio.

4.2. Requisitos



REQUISITOS ADMINISTRATIVOS

- a) ORGANIZACION
- b) SISTEMA DE CALIDAD
- c) CONTROL DE DOCUMENTOS
- d) REVISIÓN DE SOLICITUDES OFERTAS Y CONTRATOS.
- e) SUBCONTRATACION DE ENSAYOS Y CALIBRACIONES
- f) COMPRAS DE SERVICIOS Y SUMINISTROS
- g) SERVICIO AL CLIENTE
- h) QUEJAS
- i) CONTROL DEL TRABAJO DE ENSAYO NO CONFORME
- j) ACCIÓN CORRECTIVA.

- k) ACCIÓN PREVENTIVA
- l) CONTROL DE REGISTROS
 - m) AUDITORIAS INTERNAS
- n) REVISIÓN DE LA DIRECCION

REQUISITOS TÉCNICOS

- a) PERSONAL

- b) INSTALACIONES Y CONDICIONES AMBIENTALES
- c) MÉTODOS DE ENSAYO Y VALIDACION DEL MÉTODO
- d) EQUIPO
- e) TRAZABILIDAD DE LA MEDICIÓN
- f) MUESTREO
- g) MANEJO DE ELEMENTO DE ENSAYO
- h) ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD DE LOS RESULTADOS DE ENSAYO

- i) INFORME DE LOS RESULTADOS

4.2. Requisitos Técnicos

a. Personal

La dirección del laboratorio debe asegurar la competencia de todos aquellos que operen algun equipo específico, efectúan ensayos, evalúan resultados y firman informes de

ensayos. Cuando contrate personal que este bajo capacitación debe proporcionar capacitación adecuada. El personal que realiza tareas específicas debe estar calificado sobre la base de educación apropiada, capacitación, experiencia y/o destreza demostrada.

-La dirección debe formular metas con respecto a la educación, capacitación y habilidades.

-El laboratorio debe utilizar personal que este empleado bajo el contrato del laboratorio.

-El laboratorio debe mantener descripciones de los puestos actualizados para el personal directivo, técnico y de soporte técnico.

-El laboratorio debe autorizar personal específico que efectúe tipos especiales de muestreo.

b. Instalaciones y Condiciones Ambientales

Las instalaciones del laboratorio debe ser tales que faciliten la correcta ejecución de los ensayos y debe asegurar las condiciones ambientales que no afecten adversamente la calidad requerida de cualquier medición. Por lo tanto debe monitorear y controlar dichas condiciones ambientales.

c. Métodos de Ensayo y Calibración y Validación del Método.

El laboratorio debe usar métodos y procedimientos apropiados para todos los ensayos y/o calibraciones dentro de su alcance. Estos incluyen muestreo, manejo, transporte, almacenamiento, preparación de los elementos que serán ensayados, y cuando sea apropiado una estimación de la incertidumbre de la medición así como las técnicas estadísticas de los análisis de los datos.

El laboratorio debe tener instrucciones para la utilización de los equipos relevantes y mantenerlos actualizados

- El laboratorio debe usar métodos que satisfagan las necesidades del cliente preferentemente métodos publicados en normas internacionales y nacionales.
- La implantación de métodos de ensayo para uso del propio laboratorio es una actividad planeada y debe ser signado a personal especializado.
- El laboratorio debe validar los métodos utilizados en el laboratorio.

d. Equipo.

EL laboratorio debe contar con todos los elementos para el muestreo, medición y equipo de ensayo, requeridos para la correcta ejecución de los ensayos incluyendo el muestreo

-El equipo debe ser capaz de alcanzar la exactitud requeridas debe tener un programa de calibración. El equipo debe ser operado por personal autorizado. Todo el equipo del laboratorio debe ser etiquetado, codificado de manera tal que pueda indicar el estado de la calibración.

e. Trazabilidad de la Medición

Todo el equipo usado para ensayo y/o calibración, incluyendo equipo para mediciones auxiliares que tenga un efecto sobre la exactitud o validez del resultado de ensayo, calibración o muestreo. El laboratorio debe tener establecido un programa para la calibración del equipo.

Tal programa debe incluir un sistema para la selección, uso, calibración, verificación, control y mantenimiento de los patrones de medición así como el equipo de medición y ensayo usados para efectuar los ensayos y las calibraciones.

f. Muestreo

El laboratorio debe tener un plan de muestreo y procedimientos para efectuarlo, cuando lleve acabo el muestreo de sustancias, materiales o productos para el ensayo subsecuente. El plan de muestreo así como también los procedimientos de muestreos deben estar disponibles en las localidades donde se lleve acabo el muestreo. Los procesos de muestreo deben considerar los factores a ser controlados para asegurar la validez de los resultados de ensayo y/o calibración.

g. Manejo de los Elementos de Ensayo y Calibración.

EL laboratorio debe tener procedimientos para la transportación, recepción, manejo, protección, almacenaje, retención y disposición final de los elementos de ensayo, también debe tener un sistema para la identificación de dichos elementos, así también debe de contar con instalaciones adecuadas para evitar la perdida o daño del elemento para ensayo.

h. Aseguramiento de la Calidad.

El laboratorio debe de tener procedimientos de control de calidad para supervisar la validez de los ensayos y/o calibraciones comprometidas. En esta supervisión deben aplicarse técnicas estadísticas

i. Informe de Resultados

Los resultados de cada ensayo, calibración o de series de ensayos o calibraciones llevadas acabo por el laboratorio, deben ser informados exactamente, claramente, sin ambigüedad. Objetivamente y de acuerdo con cualquier instrucción específica en los métodos de ensayo o calibración.

Los resultados deben ser informados en un informe de ensayos o certificados de calibración y debe contener toda la información requerida por el cliente y la necesaria para la interpretación de los resultados, incluyendo información del método utilizado.

4.4. Requisitos administrativos.

a. Organización

El laboratorio o la organización de la cual forma parte, debe ser una entidad que se pueda sostener como legalmente responsable y es su responsabilidad llevar acabo actividades de ensayo y/o calibración de tal manera que cumplan los requisitos de esta norma, su sistema administrativo debe cubrir los trabajos en todas las instalaciones del laboratorio.

EL laboratorio debe tener una estructura que si realiza diversas actividades no debe existir conflictos de intereses. También debe tener el personal administrativo y técnico con la autoridad y recursos necesarios para llevar acabo sus deberes, debe contar con

políticas para asegurar la protección de la información confidencial, contar con una dirección técnica y la provisión de los recursos necesarios para asegurar la calidad requerida, el laboratorio de designar un miembro del personal como gerente de calidad quien independientemente de otras actividades que realice debe tener definidas su responsabilidad y autoridad para asegurar que el sistema de calidad este implementado y seguido en todo momento.

b. Sistema de Calidad.

El laboratorio debe establecer, implantar y mantener un sistema de calidad apropiado al alcance de las actividades. El laboratorio debe documentar sus políticas, sistemas, programas, procedimientos e instrucciones en la extensión necesaria para asegurar la calidad de los resultados de los ensayos y/o calibraciones. Las políticas u objetivos deben de estar bien definidos en un manual de calidad, el total de los objetivos deben documentarse en una declaración de política de calidad, también el laboratorio debe tener un compromiso de buena practica profesional. Es un requisito que todo el personal relacionado con las actividades de ensayo y de calibración dentro del laboratorio este familiarizado con la documentación de calidad.

c. Control de Documentos.

El laboratorio debe establecer y mantener procedimientos para controlar todos los documentos que forman parte del sistema de calidad (generado internamente o de fuentes externas). Tales como regulaciones, normas, otros documentos normativos, métodos de ensayo, dibujos, software, especificaciones, instrucciones y manuales.

d. Revisión de Solicitudes, Ofertas y Contratos.

El laboratorio debe establecer y mantener procedimientos para la revisión de solicitudes, ofertas y contratos. Los requisitos incluyendo los métodos que van ha ser usados, estén adecuadamente definidos, documentados y entendidos además de tener los recursos necesarios para cumplir con estos requisitos. Cualquier diferencia entre la solicitud, la oferta y el contrato deben quedar bien definidos antes de que empiece el trabajo.

e. Subcontratación.

Cuando el laboratorio subcontrata trabajo debe notificar por escrito a sus clientes y obtener su aprobación. El laboratorio es responsable ante el cliente del trabajo subcontratado. También debe mantener un registro del trabajo subcontratado y del subcontratista.

f. Compras de Servicios y Suministros.

Se debe contar con una política y procedimientos para la selección y adquisición de servicios y suministros que afectan la calidad de los ensayos. El laboratorio debe contar con procedimientos para la compra, recepción y almacenamiento de reactivos y

materiales consumibles de laboratorio. Se debe asegurar que los reactivos no sean consumidos hasta no haber llevado una inspección para verificar que cumplen con las especificaciones y requisitos normativos. Se deben evaluar a los proveedores.

g. Servicio al Cliente.

El laboratorio debe cooperar con los clientes o sus representantes, para aclarar sus solicitudes y dar seguimiento al desempeño y dar seguimiento al desempeño del laboratorio con relación al trabajo efectuado asegurando confidencialidad hacia para el cliente. Puede permitir al cliente acceso hacia las instalaciones para atestiguar los ensayos. Etc.

h. Quejas

Se debe tener una política y procedimiento para la resolución de quejas recibidas de los clientes o de otras partes. Se deben mantener registros de todas las quejas y de las acciones correctivas tomadas.

i. Control del Trabajo de Ensayo.

Implementar una política y procedimientos cuando algún aspecto de su trabajo de ensayo o los resultados de este no estén conforme a sus propios procedimientos o con los requisitos acordados con el cliente.

Se deben estar asignadas responsabilidades y autoridades para la dirección del trabajo no conforme y se definan y realicen acciones pertinentes como interrupción del trabajo, detención del informe del ensayo, etc. Se debe notificar al cliente.

j. Acción Correctiva.

El laboratorio debe establecer una política y un procedimiento y debe designar autoridades apropiadas para implantar una acción correctiva cuando haya sido identificado trabajo no conforme (Auditorías internas o externas, revisión de la dirección, retroalimentación de los cliente u observaciones del personal).

k. Acción Preventiva

Deben identificarse las mejoras necesarias y las fuentes potenciales de no conformidades ya sean técnicas o concernientes al sistema de calidad, se deben desarrollar, implantar y monitorear planes de acción para reducir la ocurrencia de dichas no conformidades y tomar ventaja de las oportunidades de mejora. Los procedimientos para acciones preventivas deben incluir el inicio de tales acciones y la aplicación de controles que aseguren que estas son efectivas.

La acción preventiva es un proceso pro-activo para identificar oportunidades de mejora.

l. Control de Registros.

Se deben mantener procedimientos para la identificación, colección, indexado acceso, archivo, almacenamiento, mantenimiento y disposición de los registros técnicos y de

calidad. Los registros de calidad deben incluir informes de auditorías internas, revisiones de la dirección, acciones correctivas y acciones preventivas.

Todos los registros deben estar legibles y estar almacenados de tal forma que sean fácilmente recuperables. Los registros deben estar en cualquier medio, copia en papel o medio electrónico.

Para los registros técnicos se deben retener por un periodo definido y deben contener suficiente información para establecer rastreabilidad en una auditoría. Certificados de calibración, personal, reactivos utilizados, etc.

m. Auditorías Internas.

El laboratorio debe conducir auditorías internas de sus actividades, periódicamente y de acuerdo a un calendario y un procedimiento determinado para verificar que sus operaciones continúan cumpliendo con los requisitos del sistema de calidad y de esta norma mexicana. Esta auditoría debe dirigirse a todos los elementos del sistema de calidad, incluyendo actividades de ensayo y calibración. Es responsabilidad del gerente de calidad planear y organizar estas auditorías. Cuando los resultados de las auditorías arrojen dudas acerca de la efectividad de las operaciones, exactitud y validez de los resultados se debe tomar oportunamente acciones correctivas y notificar a los clientes por escrito si los resultados pudieron haber afectado los resultados.

n. Revisiones de la dirección.

De acuerdo con un calendario y procedimientos determinados, la dirección ejecutiva del laboratorio debe conducir periódicamente una revisión del sistema de calidad, del laboratorio y de las actividades de ensayo y calibración, para asegurar su adecuación y efectividad continua y para introducir los cambios y mejoras necesarios la revisión debe tomar en cuenta:

- La adecuación de políticas y procedimientos.
- Informes del personal directivo y de supervisión.
- Informe de auditorías internas recientes.
- Acciones correctivas y preventivas.
- Evaluaciones de organismos externos.
- Resultados de ensayos de aptitud.
- Cambios en el volumen y tipo de trabajo.
- Retroalimentación del cliente.
- Quejas.
- Actividades de control de calidad, recursos y capacitación de personal.

CAPITULO V.

5.0. MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE CIANUROS.

5.1. Introducción.

Cianuros es un término genérico que se refiere a todos los grupos CN^- en compuestos químicos y que pueden ser determinados como ion cianuro. Estos se clasifican en Cianuros Simples y Cianuros Complejos.

Los Cianuros Simples se representan con la fórmula $\text{A}(\text{CN})_x$, donde "A" es un álcali (Sodio, Potasio, Amonio) o un metal y "X" es la valencia de A, equivalente al número de grupos CN^- . En las soluciones acuosas de Cianuros Alcalinos Simples, el grupo CN^- está presente como CN^- y HCN molecular, en una relación que depende del pH y de la constante de disociación para HCN molecular ($\text{pK}_a = 9.2$). En la mayoría de las aguas naturales predomina el HCN. En las soluciones metálicas simples, el grupo CN^- puede presentarse también en forma de aniones complejos de Cianuro Metálico, con estabilidad variable. Muchos Cianuros Metálicos simples son poco solubles en el agua o casi insolubles [CuCN , AgCN o $\text{Zn}(\text{CN})_2$], pero forman una variedad de Cianuros Metálicos Complejos, muy solubles en presencia de Cianuros Alcalinos.

Los Cianuros Complejos poseen fórmulas diferentes, sin embargo los combinados con metales pesados de tipo alcalino, se pueden representar normalmente por $\text{A}_y\text{M}(\text{CN})_x$, donde "A" es el álcali presente "Y" veces, "M" es el metal pesado (Fierro II o III, Cadmio, Níquel, Cobre, Plata, Zinc, etc.), "X" es el número de grupos CN^- , es decir la valencia de "A", tomada "Y" veces, más la del metal pesado. La disociación inicial de cada Cianuro Complejo soluble Alcalino - Metálico da lugar a un anión que es el radical $\text{M}(\text{CN})_x^-$. Este puede mantener la disociación en función de varios factores, con liberación de CN^- y la formación de HCN.

Los Cianuros son compuestos potencialmente tóxicos ya que un cambio en el pH del medio puede liberar HCN, compuesto generalmente asociado con la máxima toxicidad de estos compuestos; es por ello, que es de suma importancia determinar como ion Cianuro la presencia de todos los compuestos cianurados en aguas naturales, potables y residuales tratadas o no.

Es bien conocida la gran toxicidad para la vida acuática del HCN molecular, que se forma por reacción hidrolítica de CN^- con el agua. La toxicidad del CN^- es menor que el HCN, pero normalmente carece de importancia porque la mayoría del Cianuro Libre (grupo CN^- presente como CN^- o HCN) existe como HCN, ya que el pH de la mayoría de las aguas naturales es sustancialmente más bajo que el pK_a para HCN molecular. La toxicidad para los peces de la mayoría de las soluciones de Cianuros Complejos es atribuible principalmente al HCN resultante de la disociación de estos. Es posible distinguir analíticamente el HCN de otros tipos de Cianuros en soluciones de Cianuros Complejos.

5.2. Objetivo y/o Propósito.

El presente documento establece el Método de Análisis Volumétrico (Titulación con p-Dimetilaminobenzalrodanina), y el Método de Análisis Colorimétrico (Método del Ácido Piridín - Barbitúrico) y el proceso de destilación previa a la que deberán someterse las muestras para la eliminación de interferencias (limpieza de la muestra) en la Determinación Cianuros Totales en aguas en sus distintas modalidades (naturales, potables, residuales, de proceso y tratadas).

5.3. Alcance y/o campo de aplicación.

Ambos métodos son aplicables en muestras de agua en sus distintas modalidades (naturales, potables, residuales, de proceso y tratadas). El Método Volumétrico será aplicado en muestras cuya concentración probable se encuentre por arriba de 1 mg/L (en este método el indicador es sensible a concentraciones de 0.1 mg/L) y el Método Colorimétrico para concentraciones por debajo de 0.020 mg CN⁻¹/L, en ambos casos el volumen base será de 500 mL de muestra desde la destilación (muestras sucias), un alcance mayor podrá lograrse realizando diluciones de la muestra original requiriendo o no de una destilación previa y considerando algunas restricciones (ver punto de Interferencias).

El intervalo de trabajo es de 5 a 20 µg/L y puede extenderse mediante la dilución de la muestra después de la destilación antes de que se lleve a cabo el desarrollo de color en la reacción.

5.4. Fundamento teórico.

5.4.1. Destilación.

Los Cianuros son liberados como Ácido Cianhídrico (HCN) por el reflujo de la muestra con un ácido fuerte (H₂SO₄) por destilación y purga con aire. El HCN se absorbe en una disolución de Hidróxido de Sodio. El ion Cianuro atrapado en la disolución absorbente se determina entonces ya sea por Volumetría o por Espectrofotometría.

5.4.2 Método volumétrico.

El CN⁻ contenido en el destilado alcalino obtenido en el tratamiento preliminar se titula con Nitrato de Plata estándar previamente valorado, para formar el Cianuro complejo soluble Ag(CN)₂⁻. En cuanto se haya acomplejado todo el CN⁻ y exista un pequeño exceso de Ag⁺ añadido, este exceso lo detecta el indicador p-Dimetilaminobenzalrodanina, sensible a la plata que vira inmediatamente del amarillo al color salmón. El indicador es sensible a 0.1 mg de Ag⁺/L aproximadamente.

5.4.3. Determinación colorimétrica.

En la medición espectrofotométrica, los Cianuros contenidos en el destilado alcalino proveniente del tratamiento preliminar se convierten en Cloruro de Cianógeno (CNCl) por reacción con Cloramina-T a un pH menor de 8 evitando que se lleve a cabo la hidrólisis de

los Cianuros hasta CNO^- (PRECAUCION: El CNCl es un gas muy tóxico, evite su inhalación). Después de que la reacción ha terminado, el CNCl forma un color rojo – azulado, por la adición del reactivo Acido de Barbitúrico - Piridina. La Absorbancia máxima del color en soluciones acuosas se ubica entre los 575 y 585 nm. La concentración de NaOH debe ser la misma en los estándares y la muestra para obtener intensidades comparables de color.

El método espectrofotométrico es utilizado para determinar la concentración de Cianuros inorgánicos en aguas en sus distintas modalidades. Este método detecta Cianuros inorgánicos que están presentes tanto en forma de sales simples solubles como de radicales complejos.

5.5. Material.

Todo el material volumétrico a ser utilizado en este procedimiento deberá ser tipo "A" con certificado o en su caso deberá ser calibrado previamente.

- Matraz de Destilación tipo Claisen modificado de 1000 mL de capacidad con un tubo de entrada y un adaptador para el condensador.
- Condensador Tipo Allihn mediano.
- Tubo absorbedor de gas, puede ser un frasco lavador de gases Fisher-Milligan o equivalente con tubo dispersor de gas provisto de un filtro de porosidad media.
- Difusor Kimax 12EC o equivalente.
- Tubo de "Cardo".
- Matraces Volumétricos de 50, 100, 500 y 1000 mL de vidrio tipo "A" o de cualquier otro tipo pero deberán ser calibrados internamente por el personal del laboratorio.
- Pipetas Volumétricas de 1, 2, 5, 10, 20 mL de vidrio tipo "A" o de cualquier otro tipo pero deberán ser calibradas internamente por el personal del laboratorio.

5.6. Equipo.

- Sistema de Destilación de Cianuros por reflujo o equivalente.
- Camisa o manto de Calentamiento, Base Refractaria o placa de calentamiento.
- Bomba de Vacío para el arrastre de gases dentro del Sistema Destilador durante el tratamiento de interferencias en la muestra.

5.7. Instrumentos.

- Balanza Analítica capaz de pesar con una precisión de 0.0001 g.
- Espectrofotómetro UV – Visible con rango de operación de 190 a 1100 nm para usarse a 578 nm con resolución de 0.1 nm.
- Celdas de Vidrio y/o de Cuarzo con paso de luz óptico de 10 mm (1 cm).

5.8. Reactivos y su Preparación.

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado analítico, a menos que se indique otro grado.

- Agua Reactivo

Debe entenderse agua destilada y desionizada que cumpla con las siguientes características:

Resistividad, megohm-cm a 25°C:	0.2
Conductividad, micromho/cm a 25°C:	5.0
pH:	5.0 a 8.0

5.8.1. Ensayo Cualitativo.

Disolución Reactivo de Sulfato de Hierro II 0.5 M.

Pese aproximadamente 139 g de Sulfato de Hierro II Heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) o aproximadamente 196.0 g de Sulfato de Hierro y Amonio Hexahidratado (sal de Mohr, $\text{FeSO}_4[\text{NH}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y disuélvalos completamente en una mezcla fría hecha previamente con 500 mL de agua y 50 mL de Ácido Sulfúrico 1M, diluya la mezcla final con agua destilada hasta 1L en un matraz aforado.

Disolución Reactivo de Sulfato de Hierro II al 25% volumen.

Pese aproximadamente 5 g de Sulfato de Hierro II y póngalos en contacto con 15 mL de agua destilada, caliente la mezcla hasta la disolución completa, enfríe y diluya a 20 mL con agua destilada.

Disolución Reactivo de Ácido Clorhídrico al 25 %.

Mida 250 mL de Ácido Clorhídrico concentrado y dilúyalos a 1000 mL con agua destilada.

Disolución Reactiva de Cloruro de Hierro III aproximadamente 0.5 M.

Pese con aproximación 135.2 g de Cloruro de Hierro III Hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), disuélvalos en un poco de agua contenida en un matraz volumétrico, agregue si es necesario un poco de Ácido Clorhídrico concentrado para disolver la sal, finalmente diluya con agua destilada a 1000 mL. Si la disolución se vuelve oscura, agregue más ácido.

5.8.2. Destilación.

Ácido Sulfámico $\text{H SO}_3\text{NH}_2$

En cristales (2g por 500 mL de muestra).

Disolución de Ácido Sulfúrico 1:1 (H_2SO_4 1:1).

Mida 500 mL de Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4 concentrado, Densidad = 1.84 g/mL y pureza = 98%), añádalos lentamente a 500 mL de agua grado reactivo (PRECAUCION: Esta es una reacción altamente exotérmica).

Disolución Reactivo de Cloruro de Magnesio (Mg_2Cl 51% PV).

Pese aproximadamente 510 g de Cloruro de Magnesio Hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), páselos a un matraz volumétrico de 1L, disuélvalos con agua y lleve hasta la marca.

Disolución de Hidróxido de Sodio 1N.

Pese con exactitud 40 g de NaOH, disuélvalos en 500 mL de agua previamente hervida por dos horas, pase la mezcla a un matraz volumétrico de 1L y diluya hasta la marca utilizando la misma agua.

5.8.3. Volumetría.

Disolución Estándar de Nitrato de Plata 0.0192 N ($AgNO_3$ 0.0192 N).

Pulverice aproximadamente 5 g de cristales de $AgNO_3$ y séquelos hasta peso constante a $103^\circ C$. Disuelva 3.270 g de los cristales pulverizados en agua y diluya a 1L. Estandarice la disolución contra un patrón de Cloruro de Sodio (NaCl) por el Método Argentométrico utilizando Cromato de Potasio como indicador, en la misma forma que en el Método para la Determinación de Cloruros o en su defecto, puede utilizar el Nitrato de Plata 0.0141 N de este.

Disolución Indicadora de p-Dimetilaminobenzalrodanina.

Pese con exactitud y disuelva 20 mg de p-Dimetilaminobenzalrodanina en Acetona aforando a 100 mL.

5.8.4. Colorimetría

Disolución Estándar de Nitrato de Plata 0.0192 N ($AgNO_3$ 0.0192 N).

Utilice la disolución preparada en 8.4.1. También puede utilizar el Nitrato de Plata 0.0141 N del Método para la Determinación de Cloruros.

Disolución Indicadora de p-Dimetilaminobenzalrodanina.

Utilice la disolución preparada en 8.4.2.

Disolución Madre de Cianuros de 1000 mg/L (Madre de CN^- de 1000 mg/L = 1000 ppm ó 1mg = 1mL).

Pese aproximadamente 2.0 g de Hidróxido de Sodio (NaOH) o Hidróxido de Potasio (KOH) y transféralos a un matraz volumétrico de 1000 mL tipo "A" que contenga 500 de agua destilada para disolverlos. Pese con exactitud 2.510 g de Cianuro de Potasio (KCN) y disuélvalos en la disolución alcalina contenida en el matraz volumétrico de 1000 mL. Afore con agua destilada hasta la marca. (PRECAUCION: El KCN es altamente tóxico, evite cualquier contacto con el polvo o inhalación).

5.8.4.1 Estandarización de la Disolución Madre de Cianuros.

Tome 20 mL de la disolución madre y dilúyalos a 100 mL usándose disolución de NaOH (2 g/L) y añada gotas de indicador de p-Dimetilaminobenzalrodanina aproximadamente 0.5 mL. Titúlese con disolución valorada de Nitrato de Plata hasta el virre de color amarillo canario a un matiz salmón. De igual forma titúlese un blanco de la solución de álcali.

Compruébese el título de esta disolución, cada vez que se utilice ya que se degrada gradualmente. Para el cálculo de la concentración utilice la siguiente fórmula:

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

Donde:

N = Normalidad de la disolución Nitrato de Plata empleado para la titulación

A = mL del Nitrato de Plata empleados en la titulación de la disolución Patrón de Cianuros

B = mL del Nitrato de Plata empleados en la titulación del Blanco

C = mL de la disolución Patrón de Cianuros que se emplearon como alicuota.

2 = Factor de Corrección por estequiometría de la reacción.

26.0177 = Peso equivalente del ion cianuro.

Disolución Intermedia de Cianuros 10 µg/mL (Intermedia de CN⁻ de 10 µg/mL = 10 ppm).

Basados en la concentración determinada para la disolución madre de KCN, calcule el volumen requerido (aproximadamente 10 mL) para preparar 1000 mL de una disolución de 10.0 µg/mL. Tome el volumen con una pipeta volumétrica tipo "A" y diluya siempre con la disolución de NaOH 2 g/L en un matraz de 1000 mL tipo "A".

Disolución Estándar de Cianuro 1.0 µg/mL (KCN Patrón 1.0 µg/mL = 1.0 ppm).

Tome 10 mL de la disolución de 10 µg/mL con una pipeta volumétrica y dilúyalos siempre con la disolución de NaOH 2 g/L en un matraz volumétrico de 100 mL tipo "A"; la concentración de esta disolución es de 1 mL = 1.0 µg CN⁻. Prepare diariamente y mantenga en una botella cerrada.

Disolución Diluyente de Hidróxido de Sodio (NaOH 2 g/L).

Pese 2.0 g de Hidróxido de Sodio (NaOH) y disuelva en 1000 mL de agua previamente hervida por dos horas para eliminar la presencia de CO₂.

Disolución Reactivo de Cloramina-T al 1% PV.

Disuelva en un matraz volumétrico de 100 mL tipo "A", 1.0000 g de Cloramina-T en cristales finamente pulverizados en 50 mL de agua y aforé a la marca. Prepare semanalmente y guarde en refrigeración.

Disolución Reactivo de Ácido Piridin-Barbitúrico

Pese y coloque 15.00 g de Ácido Barbitúrico (C₄H₄N₂O₃) en un matraz volumétrico de 250 mL tipo "A", lave las paredes del matraz con agua destilada. Adicione 75 mL de Piridina (C₅H₅N) y mezcle. Adicione 15 mL de Ácido Clorhídrico (HCl) concentrado, mezcle y deje enfriar a temperatura ambiente. Diluya al volumen con agua y mezcle hasta que el Ácido Barbitúrico se disuelva. La disolución es estable por aproximadamente dos meses si la guarda en una botella ámbar y en refrigeración; deséchela si se presenta la formación de precipitados. En

Disolución Amortiguadora de Acetatos.

Pese 410.0 g de Acetato e Sodio Trihidratado ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) y disuelva en 500 ml de Agua Reactivo. Adicione Ácido Acético glacial (CH_3COOH) para ajustar el pH a 4.5 (agregar aproximadamente 500 mL). Esta disolución es estable por seis meses guardada en refrigeración y bien cerrada

Muestra Estándar de Control para Cianuros.

Tome 1 mL de la Disolución Madre de Cianuros y transféralo a un matraz volumétrico de 1000 mL tipo "A" que contenga previamente 500 mL de la disolución diluyente de Hidróxido de Sodio y afore hasta la marca con la misma disolución diluyente. La muestra mostrará una recuperación mínima de 98%, y la precisión total estará dada por la siguiente formula:

$$S_T = 0.115X + 0.031$$

Donde: S_T = Precisión total
 X = Concentración de Cianuros en mg/L

El coeficiente de variación para método de titulación es del 2%, adoptándose este valor como un patrón de comparación.

5.9. Recolección, preservación y almacenamiento de muestras.

5.9.1 Recolección.

Se deben tomar muestras representativas en envases limpios de vidrio ámbar o polietileno solamente. Pueden ser utilizadas muestras compuestas o puntuales. Se deberán coleccionar volúmenes mayores a 500 mL y no mayores de 1000 mL. Se deben preservar adicionando 2 ml de ácido sulfúrico concentrado y mantener en refrigeración hasta el momento de su análisis.

5.9.2. Preservación.

Agentes Oxidantes como el Cloro descomponen a la mayoría de los Cianuros. Hágase una prueba colocando una gota de la muestra sobre una tira de papel impregnado con soluciones de Yoduro de Potasio – Almidón y solución tampón de acetatos de pH 4. Si aparece una decoloración azulada, añada unos cristales de Tíio sulfato de Sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) a la muestra, agite y repita la misma operación si es necesario, hasta que no haya decoloración en el papel de prueba, evite añadir más de 0.1 g/L del Tiosulfato de Sodio. También puede usarse Arsénico de Sodio (Na_2AsO_2) en la misma proporción y en las mismas condiciones.

El Dióxido de Manganeso, Cloruro de Nitrosilo, etc., pueden decolorar también el papel de prueba por lo que es recomendable realizar la prueba antes de preservar la muestra. Cuando exista la presencia de Sulfuro no deben esperarse agentes oxidantes en la muestra.

Los Sulfuros convierten rápidamente los Cianuros a Tiocianatos, especialmente si se tiene pH elevado. Pruébese la presencia de estos poniendo una gota de muestra en papel impregnado de Acetato de Plomo y solución buffer de acetato pH 4. Si se presenta oscurecimiento del papel la prueba es positiva. En tales circunstancias añada Nitrato de Plomo o de Cadmio, lo cual formará un precipitado amarillo de Sulfuro de Plomo o de

Cadmio. Repita la prueba y añada la cantidad necesaria del reactivo hasta que esta sea negativa. Elimine el precipitado formado antes de preservar por filtración. Evite un tiempo prolongado de contacto de la muestra con el precipitado ya que los cianuros en solución suelen formar complejos u ocluirse en el precipitado.

Cuando se sospeche la presencia de Cianuros Metálicos Complejos, filtre la muestra antes de eliminar el precipitado de Sulfuros y reconstituya la misma devolviendo todas las partículas filtradas y homogeneice perfectamente.

Los Aldehídos transforman el Cianuro a Cianohidrina dando lugar a pérdidas del primero durante el análisis, estabilícese la muestra con Hidróxido de Sodio (NaOH) en el momento de recogerla y añada 2 mL de solución de Etilendiamina al 3.5% por cada 100 mL de muestra.

Como la mayoría de los Cianuros son muy reactivos e inestables, las muestras deben ser analizadas de inmediato, de no ser así deberán preservarse por adición de disolución NaOH 10 N hasta que el pH de la muestra sea mayor o igual a 12 en frascos de color ámbar en el momento de la colecta. Las muestras deben refrigerarse a 4°C hasta el análisis.

5.9.3. Almacenamiento.

El Tiempo Máximo Previo al Análisis es de 14 días si la muestra ha sido preservada a pH mayor de 12 y en refrigeración a 4°C (tiempo de almacenamiento). En caso de detectarse Sulfuros o cloro la muestra deberá ser analizada obligatoriamente dentro de las 24 horas siguientes a la entrega en el laboratorio.

5.10. Control de calidad.

Los analistas del laboratorio, al utilizar este método están obligados a realizar la prueba de arranque o de desempeño inicial del Método la cual consistirá en correr una muestra estándar de control preparada como se indica en el punto 8.5.10. El objetivo de desarrollar esta prueba es verificar y demostrar la capacidad que tiene el laboratorio para aplicar el método, obteniendo la desviación típica del laboratorio, alcanzando los límites o valores reportados en la bibliografía cumpliendo con el Programa de Control de Calidad propuesto.

5.11. Evidencia documental.

Es obligatorio para el laboratorio mantener los siguientes registros:

- Los nombres, títulos, direcciones y número de teléfono de los analistas que ejecutaron los análisis y del responsable de control de calidad que verificó los análisis.
- Toda información obtenida durante el desarrollo analítico deberá estar escrita en las bitácoras del equipo y analista debiendo incluir como mínimo los siguientes datos:
 - a) Registro de uso de Instrumento de medición empleado.

- b) Número de Serie e Identificación de la muestra.
- c) Lote analítico en el cual se analizó la muestra.
- d) Fecha del análisis.
- e) Cantidad de muestra utilizada.
- f) Muestra de Control de Calidad analizada y su recobro en el lote.
- g) Trazabilidad de las calibraciones de los instrumentos de medición (cuando aplique).
- h) Registro de observaciones durante el desarrollo analítico en las bitácoras personales, es decir todos los datos sin procesar para recálculo o evaluación, además de la información cruda reportada por los equipos o por los analistas.
- i) Cartas de control y la evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados del lote analítico de acuerdo al método analítico (media, desviación estándar, desviación estándar relativa, error relativo, recobro, límites de aceptación y rechazo).

Todo esto de tal forma que permita a un evaluador externo validar cada determinación mediante el seguimiento de la información, desde la recepción de la muestra, hasta el resultado final.

5.12. Interferencias y su limpieza.

Todas las interferencias conocidas son eliminadas o reducidas al mínimo por la destilación salvo las que se mencionan a continuación:

- Los agentes oxidantes pueden destruir la mayor parte de los cianuros durante el almacenamiento y manipulación, añádase arsenito o tiosulfato de sodio, evite usar excesos de tiosulfato o arsenito de sodio.
- Los sulfuros destilarán sobre los cianuros con efectos adversos sobre el método. detecte la presencia de sulfuros en el punto 5.10.2., trate 25 ml más de lo necesario para la destilación, con el objeto de conseguir un volumen suficiente de filtrado.
- Si las muestras contienen nitratos y/o nitritos, éstos pueden interferir en los resultados. durante la destilación formaran ácido nitroso, el cual reaccionará con algunos compuestos orgánicos para formar óxidos. Estos compuestos se descompondrán bajo las condiciones de la prueba en HCN. La interferencia de nitratos y nitritos se elimina por medio de un pretratamiento con ácido sulfámico.
- La glucosa y otros azúcares, especialmente al ph de conservación, llevan a la formación de cianohidrina por reacción del cianuro con la aldosa. redúzcase la cianohidrina a cianuro con solución de etilendiamina al 3.5% v/v.
- Los ácidos grasos que destilan y forman jabones hacen casi imposible que se lleve a cabo el método colorimétrico. Elimínense estos por extracción de la siguiente forma: acidifíquese la muestra con disolución de ácido acético 1:9 hasta un ph de 6.0 a 7.0 (precaución: realice esta operación en la campana de extracción lo mas rápidamente posible). Extraiga inmediatamente con iso-octano, hexano o cloroformo (preferentemente en el orden mencionado), mida y utilice un volumen del disolvente

igual al 20% del volumen de la muestra. normalmente, basta una extracción para reducir al mínimo la concentración de ácido graso por debajo del nivel de interferencia. evítese las extracciones múltiples o el contacto prolongado a pH bajo para reducir al mínimo la pérdida de HCN. cuando termine la extracción elévese inmediatamente a 12 o más el pH con solución de NaOH.

- El carbonato a concentración elevada puede afectar a la destilación por producir un exceso de gas, al adicionar ácido, el dióxido de carbono (CO₂) liberado puede reducir significativamente el contenido de hidróxido de sodio (NaOH) en el absorbente. Es conveniente que cuando se tomen muestras de diluyentes, como residuos de gasificar el carbón, aguas de depurado de emisiones a la atmósfera y otros residuos muy carbonatados, use cal para estabilizar y conservar la muestra, añadiendo esta lentamente y con agitación para elevar el pH a 12 o más.
- Algunos compuestos de azufre se pueden descomponer durante la destilación para liberar S, H₂S o SO₂. Los compuestos de azufre pueden convertir el cianuro en tiocianato y también interferir con el método. Para evitar esta interferencia potencial, añádase 50 mg de PbCO₃ a la muestra antes de llevar a cabo la destilación, filtre la muestra antes de seguir con la determinación. el SO₂ absorbido forma Na₂SO₃ que consume la cloramina-t. El volumen de cloramina-t añadida es suficiente para superar de 100 a 200 mg de SO₃²⁻/l. Realice un ensayo sobre papel de KI-almidón y si éste permanece blanco añada mas cloramina-t.
- Los aldehídos transforman el cianuro en cianohidrina, que forma nitrilo en las condiciones de la destilación. en este caso solo se puede utilizar el método de titulación directa, que revela únicamente los cianuros complejos. La interferencia del formaldehído es apreciable en concentraciones que superan los 0.5 mg/l. Realice un ensayo al toque para establecer la presencia o ausencia de aldehídos (límite de detección 0.05 mg/l). procédase como sigue:

5.12.1 Prepare las siguientes disoluciones para establecer la presencia de aldehídos:

Disolución Indicadora de MBTH:

Pese con exactitud y disuelva 0.05 g de 3-metil,2-benzotiazolona hidrazona clorhidrato (MBTH) en 100 mL de agua y filtre si se presenta alguna turbidez en la disolución.

Disolución Oxidante de Cloruro Férrico:

Pese y disuélvase 1.6 g de Ácido Sulfámico y 1g de Cloruro Férrico Hexahidratado (FeCl₃•6H₂O) en 100 mL de agua.

Disolución de Etilendiamina al 3.5% V/V:

Tome con una pipeta serológica 3.5 mL de Etilendiamina (NH₂CH₂CH₂NH₂ anhidro) de calidad farmacéutica y dilúyase en agua hasta 100 mL.

- Realice el método para establecer la presencia de aldehídos: Si la muestra es alcalina, añada disolución de ácido Sulfúrico 1:1 a 10 mL de la muestra para ajustar el pH por debajo de 8. Ponga 1 gota de muestra y 1 gota de agua destilada como blanco

en un pozo de una placa de porcelana. Añada a ambos pozos una gota de la disolución de MBTH y después 1 gota de la disolución oxidante de Cloruro Férrico, mezcle con un agitador plástico y deje que desarrolle el color por espacio de unos 10 minutos. El cambio de color será de un verde amarillento pálido a un verde más oscuro con tonalidad azulada e inclusive a azul si las concentraciones de aldehídos son muy altas.

- Para reducir al mínimo la interferencia de aldehídos, añada 2 mL de la disolución de Etilendiamina al 3.5% por cada 100 mL de muestra. Esta cantidad supera la interferencia causada hasta por 50 mg/L de formaldehído. Cuando se una adición conocida en la prueba, no es necesario esperar una recuperación del 100% de CN^- . La recuperación dependerá del exceso de aldehído, del tiempo de contacto y de la temperatura de la muestra.
- Algunas aguas residuales, como las procedentes de la gasificación del carbón o de la extracción química de la minería, contienen elevadas concentraciones de sulfitos (SO_3^{2-}), trate la muestra previamente para evitar la sobrecarga de la solución de absorción con sulfitos de la siguiente forma:
- Titule yodométricamente una muestra adecuada con la adición gota a gota de agua oxigenada o peróxido de hidrógeno al 30% (H_2O_2), para determinar el volumen necesario de peróxido para la muestra de destilación basándose en 500 ml. Añada el volumen de peróxido gota a gota agitando frecuentemente, pero solo un volumen tal que no queden mas de 300 a 400 mg de SO_3^{2-} /litro. Para evitar la oxidación del posible CN^- presente, se añadirá una cantidad algo menor que la encontrada. Nunca se deberá añadir exceso de peróxido.

5.13. Calibración.

- Se deben contar con la calibración del material volumétrico involucrado en el método (buretas, matraces y pipetas volumétricas).
- Verificación de la Calibración de la Balanza Analítica.
- Verificación de la Calibración en el Espectrofotómetro
- Encienda el instrumento y deje que éste se caliente por espacio de unos 10 minutos de acuerdo a las instrucciones del fabricante. Fije posteriormente los parámetros de operación del mismo (Longitud de Onda a 578 nm).
- Prepare una serie de patrones para la Curva de Calibración (de tipo Equidistante) cubriendo un intervalo de trabajo de 0.002 a 0.100 mg CN^- /L primeramente en 20 mL de la disolución diluyente, en matraces aforados de vidrio de 50 mL tipo "A" previamente rotulados, a partir de la disolución de trabajo de Cianuros de 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (1.0 mg CN^- /L). Agregue en los matraces Volumétricos los volúmenes de las disoluciones reactivo correspondientes obedeciendo los tiempos de reacción indicados de acuerdo a la siguiente tabla:

Disoluciones	Curva de Calibración (Patrones)									Controles	
Rótulo de los Matrazes Aforados	Bco A	A	B	C	D	E	F	G	H	Bco R	Ctrl.
Disolución Diluyente de Hidróxido de Sodio 2g/L (mL)	20.0	19.9	19.8	19.5	19.0	15.0	10.0	5.0	0.0	20.0	19.0
Disolución de Trabajo KCN de 1 ppm (mL)	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	5.00	10.00	15.00	20.00	0.00	1.00
Disolución Buffer de Acetatos (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Mezcle para homogeneizar y deje reposar 45- 50 segundos											
Disolución Cloramina-T (mL)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Agítese girando para mezclar, y deje reposar a completar 2 minutos desde la adición del Buffer de Acetatos											
Disolución Ac. Piridin-Barbitúrico (mL)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Diluya hasta la marca con agua destilada y mezcle por inversión para homogeneizar											
Dejar reposar 8 minutos para desarrollo de color											
$\mu\text{g de CN}^-$	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	0.00	Xxx
ppm de CN^-	0.000	0.002	0.004	0.010	0.020	0.040	0.060	0.080	0.100	0.000	Xxx

Bco A = Blanco de Ajuste o de Referencia

Bco R = Blanco de Reactivos

Ctrl = Disolución Patrón de Control

- Use la Disolución Blanco o de Referencia para ajustar la respuesta del Espectrofotómetro a cero (0.000) de Absorbancia.
- Después de 8 minutos pero antes de 15 minutos (se recomiendan 8 minutos después de la adición de la disolución de Ac Piridin-Barbiturico) mida la absorbancia por triplicado de los patrones en orden creciente en una celda de cuarzo y/o de vidrio de 1 cm de paso de luz comenzando por el primer patrón.

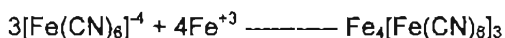
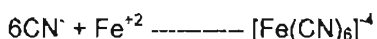
- Grafique los valores obtenidos de absorbancia media a 578 nm contra los μg de Cianuros de los patrones y realice la regresión lineal de los valores. Descarte la curva si el valor del Coeficiente de Correlación Lineal es inferior a 0.997 ($r = 0.997$).
- Todo lo anterior deberá quedar asentado en la bitácora personal del analista.

5.14. Procedimiento - protocolo de trabajo.

- Actividades Preanalíticas.
- Verifique que existan en cantidad suficiente las disoluciones mencionadas, de no existir alguna de las disoluciones realice un cálculo aproximado de la cantidad necesaria de ésta y proceda a prepararla.
- Saque la o las muestras del refrigerador y déjelas a que adquieran la temperatura ambiente.
- Verifique las condiciones de campo con las actuales en el momento de sacarlas de refrigerador.
- Verifique la preservación de las muestras y la integridad de los envases. Realice las observaciones pertinentes.
- Prepare Material y Equipo necesario por muestra, descritos en punto 7.
- Ordene el material y las muestras en su mesa de trabajo y proceda a montar el sistema de destilación.

5.15. Ensayo cualitativo.

- En un tubo de ensaye de 15 mL tomar 5 mL de muestra alcalinizada a pH 12 con disolución de Hidróxido de Sodio (NaOH), agregue 2 mL de disolución de Sulfato de Hierro II 0.5 M (Si se sospecha la presencia de trazas de Cianuros utilice la disolución de Sulfato de Hierro III al 25 %). Mezcle perfectamente y hierva el contenido del tubo, acidifique con disolución de Ácido Clorhídrico y finalmente agregue una gota de disolución de Cloruro de Hierro III. La aparición de un precipitado azul (Azul de Prusia) indica la presencia de Cianuros, si la cantidad de éstos es pequeña se obtiene primeramente una coloración verde y de esta precipita el Azul de Prusia. Por precipitación.



Dependiendo de la intensidad del color establezca el volumen de muestra a usar en el desarrollo de la etapa analítica (Destilación).

5.16. Tratamiento preliminar de la muestra (destilación previa y otros)

- Ponga 500 mL de muestra o una alícuota diluida a 500 mL (o una cantidad de muestra que no contenga más de 10 mg/L de Cianuro), en el matraz de destilación de 1000 mL.
- Añada 20 mL de disolución Hidróxido de Sodio (NaOH) 1N dentro del tubo de absorción o lavador de gases, añada agua a completar un volumen de 100 mL. Conecte el sistema de destilación consistente en el matraz de ebullición, el condensador, el puente, el tubo absorbedor, la trampa de succión y la bomba de vacío.
- Encienda la bomba de vacío y controle la succión con la llave de manera que entre aire por el tubo colocado en el matraz de destilación y se establezca el burbujeo en dos burbujas de aire por segundo desde el tubo de entrada. Este flujo de aire acarrea el HCN liberado del matraz al tubo absorbedor y normalmente evitará la inversión del flujo del Ácido Cianhídrico (HCN), a través de la entrada de aire. Haga correr el agua por el condensador.
- Si se sospecha que las muestras contienen Nitritos y/o Nitratos (NO_3^- y/o NO_2^-) adicione 2 g de ácido sulfámico después de que la tasa de entrada de aire se ha estabilizado. Mezcle por 3 minutos.
- Añada lentamente 50 mL de disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1:1 a través del tubo de entrada de aire. Enjuague el tubo con agua y deje que el flujo de aire se estabilice, para que mezcle el contenido del matraz por 3 min.
- Vierta 20 mL de disolución de Cloruro de Magnesio por el tubo de entrada de aire y lave con agua. Puede formarse un precipitado que se disuelve al calentar.
- Caliente la solución hasta hervir. Controle la temperatura de forma que se eviten proyecciones. No debe permitirse que el condensador se inunde de vapores o que estos se eleven más allá de la parte media del mismo. La razón de reflujo adecuado es de 40 a 50 gotas por minuto. Permita el reflujo por una hora, apague la fuente de calor y continúe con el flujo de aire por lo menos durante 15 minutos más.
- Después enfríe el matraz de ebullición, desconecte el tubo absorbedor. Drene la disolución del tubo absorbedor dentro de un matraz volumétrico de 250 mL. Lave el tubo absorbedor y el puente con agua 2 veces sin utilizar más agua que la necesaria para completar el volumen del matraz aforado y añada esta agua de lavado al matraz. Diluya si es necesario hasta la marca con agua destilada. Finalmente cierre la bomba de vacío y el agua del condensador.

Nota: La destilación deberá ser aplicada siempre que se sospeche la presencia de interferencias importantes en las muestras, las características de estas serán, muestras que provengan de procesos industriales en los cuales se sospeche el uso de compuestos cianurados, muestras en las cuales se sospeche la formación del cianuro por disociación y muestras que observen color y turbidez marcada. Las muestras que provengan de

procesos de purificación o potabilización podrá omitirse la destilación pues serán consideradas muestras limpias.

5.17. Determinación volumétrica en la muestra.

- Tome 50 ml con pipetas volumétricas tipo "A" del matraz volumétrico de 250 mL o una alícuota diluida y aforada a 50 mL con disolución de hidróxido de sodio 2 g/l (siempre y cuando se sospeche que la muestra no tiene menos de 5 ppm de Cianuros) y transfíralos a matraces erlenmeyer, complete un volumen de 100 ml con disolución de hidróxido de sodio 2 g/l.
Nota: se puede hacer la valoración tomando solo la mitad de volumen 50 ml únicamente tener cuidado con la obtención de los resultados en los cálculos.
- Añada 0.5 ml de disolución indicadora p-benzalrodanina y títule con la disolución valorada de Nitrato de Plata (AgNO_3) al cambio de color de amarillo canario a un color salmón. Titula un testigo que contenga 100 ml de la disolución alcalina hidróxido de sodio 2 g/L para descontar el volumen gastado del blanco a la muestra.

5.18. Determinación colorimétrica en la muestra.

- Encienda el instrumento (Espectrofotómetro) y deje que este se caliente por espacio de unos 10 minutos de acuerdo a las instrucciones del fabricante. Fije posteriormente los parámetros de operación del mismo (Longitud de Onda a 578 nm).
- Tome 20 mL del matraz volumétrico de 250 mL con pipetas volumétricas tipo "A" o una alícuota diluida y aforada a 20 mL y transfíralos a matraces volumétricos de vidrio tipo "A" de 50 mL, es necesario realizar la dilución con la disolución diluyente de hidróxido de sodio 2 g/L siempre. Puede ser muestra directa, muestra tratada o muestra destilada según los criterios descritos en la parte de destilación (Nota).
- Trabaje la muestra junto con un Blanco de Reactivos y la Muestra Estándar de Control rotulando previamente los matraces aforados de acuerdo a la siguiente tabla:

Rotulo	Bco. R	No. De Serie Muestra	Ctrl.
Volumen de trabajo (mL)	0.00	20.00	20.00
Disolución Diluyente Hidróxido de Sodio 2 g/L (mL)	20.00	0.00	0.00
Disolución Buffer de Acetatos (mL)	1.0	1.0	1.0
Mezcle vigorosamente para homogeneizar dejar reposar 45- 50 segundos			
Disolución de Cloramina – T (mL)	2.0	2.0	2.0
Agítese girando para mezclar y deje reposar a completar los 2 minutos			

Disolución de Ac. Piridín-Barbitúrico (mL)	5.0	5.0	5.0
Diluya hasta la marca con agua destilada y mezcle por inversión para homogeneizar.			
Deje reposar 8 minutos para desarrollo de color			

- Use la disolución blanco o de referencia para ajustar la respuesta del espectrofotómetro a 0.000 de absorbancia
- Mida la absorbancia por triplicado de la (s) muestra(s) en una celda de cuarzo y/o vidrio de 1 cm de paso de luz
- Obtenga la cantidad o concentración de la muestra directamente de la curva de calibración interpolando la absorbancia media obtenida y aplicando las fórmulas de la siguiente sección. Si la absorbancia cae más allá del intervalo de la curva patrón, repetir usando una muestra diluida.

Nota: Es necesario preparar una curva nueva cada vez que se prepare un reactivo.

- Todos los datos de la etapa analítica deben quedar asentados en la bitácora personal del analista.

5.19. Cálculos y reporte de resultados.

- Calcule la concentración de iones cianuro aplicando la siguiente formula en la muestra original primeramente si se omitió el paso de la destilación:

$$\text{mg CN}^{-1}/\text{L} = \frac{\mu\text{g CN}^{-1}}{V_m}$$

Donde:

$\mu\text{g CN}^{-1}$ = $\mu\text{g CN}^{-1}$ determinados a partir de la curva de calibración por interpolación.

V_m = Volumen inicial de muestra empleados para dar coloración en mL (20 mL).

- Calcule la concentración de iones cianuro aplicando la siguiente fórmula en la muestra original si se realizo el paso de la destilación y se uso el método volumétrico de titulación:

$$\text{CN}^{-} (\text{mg/L}) = \frac{(A - B) \times 1000}{V_{MD} (\text{mL})} \times \frac{250}{V_{ALIC}}$$

Donde:

A = Volumen de Nitrato de Plata gastados en la titulación de la muestra en mL.

B = Volumen de Nitrato de Plata gastados en la titulación del Blanco en mL.

V_{MD} = Volumen de la muestra a destilación en mL.

V_{ALIC} = Volumen de alícuota tomada para la valoración en mL.

- Calcule la concentración de iones cianuro aplicando la siguiente fórmula en la muestra original, si se realizó el paso de la destilación y se uso el método colorimétrico:

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

Donde:

A = Cantidad de CN⁻ leída en µg de la curva de calibración (volumen final de 50 mL).

B = Volumen Total de la solución absorbente procedente de Destilación (250 mL).

C = Volumen de Muestra original utilizada en la Destilación (500 mL).

D = Volumen de la Solución de Absorbente utilizada en la prueba Colorimétrica (20 mL).

Todos los valores obtenidos de control de calidad deben ser reportados junto con los resultados del análisis.

Reporte los resultados en mg de CN⁻¹/L con cuatro cifras significativas solamente.

No reporte concentraciones del analito por debajo del Límite de Detección.

5.20 Seguridad.

- Tenga cuidado al manejar las muestras para la determinación de cianuros, y a su toxicidad. Lleve a cabo el análisis bajo campana de extracción u otra área bien ventilada. evite el contacto, inhalación o ingestión en todo momento de las muestras y de los reactivos empleados para la determinación.
- No se ha determinado la carcinogenicidad de todos los reactivos con precisión, por lo que cada sustancia química debe tratarse como potencialmente peligrosa para la salud. La exposición a estas sustancias debe reducirse al menor nivel posible.
- Este método puede no mencionar todas las precauciones de seguridad asociadas al desarrollarse, por lo que el analista deberá tener conocimiento de las propiedades toxicológicas de los reactivos usados en este método. de ser posible deberá consultar las hojas de seguridad o las etiquetas de los mismos.
- 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 esta acción deberá hacerse muy despacio, con mucho cuidado y de ser posible con agitación suave.
- La sosa cáustica cuando entra en contacto con ojos o piel puede causar quemaduras o irritaciones severas. La inhalación de sus vapores puede causar asfixia, dificultad de respiración o inconsciencia.

- Este método requiere el uso de cianuro de potasio, este producto es altamente tóxico, evite cualquier contacto o inhalación. Asimismo, los vapores generados de cloruro de cianógeno y ácido cianhídrico son gases tóxicos, evite su inhalación.
- Mientras se trabaje con cualquiera de los reactivos químicos descritos en este método, debe usarse guantes de hule látex, mascarilla de seguridad con cartuchos adecuados, campana de extracción de gases, lentes de seguridad ropa protectora (batas), y ventilación adecuada.
- Durante la destilación deberán usarse juntas estándar para todas las conexiones de vapor en las cuales es recomendable poner grasa de silicón, o en su defecto deben quedar perfectamente selladas.
- Evítese el uso de llamas desnudas como fuente de calentamiento. El calentamiento no homogéneo de la mezcla ácido – agua da lugar a explosiones con desprendimiento de vapores de ácido sulfúrico lo cual puede resultar peligroso.
- El arsenito de sodio es una sustancia sumamente tóxica por lo que la disolución debe manejarse con mucho cuidado.

CAPITULO VI.

6.0. Programa de calidad en la determinación de cianuro en aguas.

6.1. Objetivo.

Validar el método para la determinación de cianuros totales por el método espectrofotométrico.

6.2. Grado de validación.

Solo se evalúan los parámetros de desempeño necesarios para garantizar la confiabilidad de la prueba. La confirmación de la identidad selectividad/especificidad están bien documentados.

6.3. Programa de actividades.

6.3.1 Primer día. *Elaboración del protocolo.*

Segundo día. *Limpieza del material y preparación de disoluciones.*

Preparación de disolución madre de cianuros

Preparación de disolución de NaOH 1N.

Preparación de disolución de H₂SO₄ 1 : 1

Preparación de disolución de AgNO₃ 0.02N.

Preparación de disolución de Cl₂Mg 50%

Disolución indicadora de p-dimetilaminobenzalrodanina 200 mg/100ml.

Disolución diluyente de NaOH. 2g/litro

Preparación de cloramina T.

Preparación de disolución de ácido piridín barbitúrico

Preparación de NaCl.

Preparación de disolución de trabajo 1 ppm.

6.3.2. Tercer día. *Preparación de disoluciones.*

Una vez preparadas las disoluciones las concentraciones de las disoluciones quedan de la siguiente forma (ver bitácoras).

Concentración de disolución madre de CN. 997.0 ppm.

Concentración disolución de trabajo 0.997ppm.

6.3.3. Cuarto día. *Preparación de Curva de calibración, control y 3 blancos.*

Preparación del sistema de análisis y lectura en el espectrofotometro a 578nm

Matraz	ml. sol t	ml. NaoH	AB1	AB2	Ab3	AB prom
1	Blanco	20	-0.003	-0.004	-0.004	-0.00333
2	Blanco	20	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003
3	Blanco	20	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003
4	0.1	20	0.008	0.007	0.008	0.0077
5	0.2	20	0.017	0.017	0.017	0.017
6	0.4	20	0.034	0.034	0.033	0.0337
7	1	19	0.092	0.092	0.091	0.0917
8	2	18	0.185	0.185	0.0186	0.185
9	5	15	0.467	0.467	0.467	0.467
10	7	13	0.643	0.642	0.642	0.6423
11	10	10	0.945	0.945	0.945	0.945
12	5c.c.	15	0.180	0.180	0.180	0.180
13	10 c.c.	10	0.372	0.372	0.372	0.372

6.3.4. Quinto día. Preparación de Curva de calibración, control y 3 blancos.

Matraz	ml. sol t	ml. NaoH	AB1	AB2	Ab3	AB prom
1	Blanco	20	-0.003	-0.004	-0.004	-0.00366
2	Blanco	20	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003
3	Blanco	20	-0.003	-0.004	-0.003	-0.0033
4	0.1	20	0.009	0.009	0.010	0.0093
5	0.2	20	0.021	0.021	0.021	0.021
6	0.4	20	0.042	0.042	0.042	0.042
7	1	19	0.106	0.106	0.107	0.1063
8	2	18	0.215	0.216	0.215	0.2153
9	5	15	0.550	0.550	0.550	0.550
10	7	13	0.653	0.653	0.652	0.6527
11	10	10	1.090	1.090	1.089	1.0897
12	5c.c.	15	0.195	0.196	0.197	0.196
13	10 c.c.	10	0.395	0.396	0.396	0.39566

6.3.5. Sexto día. Preparación de Curva de calibración, control y 3 blancos.

Matraz	ml. sol t	ml. NaoH	AB1	AB2	Ab3	AB prom
1	Blanco	20	-0.004	-0.004	-0.004	-0.0040
2	Blanco	20	-0.003	-0.004	-0.003	-0.0033
3	Blanco	20	-0.003	-0.003	-0.003	-0.0030
4	Blanco	20	-0.003	-0.003	-0.003	-0.0030
5	0.1	20	0.009	0.009	0.010	0.0093
6	0.2	20	0.020	0.020	0.020	0.020
7	0.4	20	0.010	0.041	0.041	0.0416
8	1	19	0.100	0.100	0.100	0.100

9	2	18	0.201	0.201	0.201	0.201
10	5	15	0.502	0.502	0.503	0.5023
11	7	13	0.704	0.704	0.704	0.704
12	10	10	1.005	1.006	1.005	1.0053
13	5c.c.	15	0.198	0.198	0.198	0.198
14	10 c.c.	10	0.400	0.400	0.400	0.400

Coefficiente de determinacion

$$r^2=0.9988$$

6.4. Calculo de errores para la pendiente, coeficiente de correlacion y ordenada al origen.

x2	y calc.	y-yca	(y-yca)2
0.01	0.0084	0.0004	1.3444E-07
0.04	0.0184	0.0009	8.71111E-07
0.16	0.038	0.0011	1.21E-06
0.99	0.098	0.0013	1.77778E-06
3.98	0.198	0.0024	5.92111E-06
24.87	0.496	0.0104	0.000108854
48.74	0.695	-0.0287	0.000821778
99.87	0.9954	0.0179	0.000321604
		suma	0.001262151

$$S_{y/x} = 0.014503742$$

$$S_m = 0.001600136$$

$$S_b = 0.007561809$$

Intervalo de confianza para m, b y r.

$$n=8 \quad \text{grados de libertad (g.l.)} = n-2 = 6$$

Nivel de significancia 5%

$$t_{\text{Tablas}} = (g.l., 0.05) = 2.447$$

$$\text{limite de confianza para la pendiente} = m \pm (t \cdot S_m) =$$

$$0.09975625 \pm (2.447 \cdot 0.001477)$$

$$0.09975625 \pm 0.003614$$

$$L.I.C. = 0.09614$$

$$L.S.C. = 0.10337$$

INTERVALO DE CONFIANZA PARA LA ORDENADA AL ORIGEN (b)

limites de confianza ordenada al origen = $b \pm (t \cdot S_b) = -0.001492 \pm (2.447 \cdot 0.00698061)$

L.I.C. = $-0.00192 - 0.0170 = -0.01892$

L.S.C. = 0.01508

INTERVALO DE CONFIANZA PARA EL COEFICIENTE DE CORRELACION LINEAL

limite de confianza coef. co. lineal = $r \pm (t \cdot S_{y/x}) = 0.9994 \pm (2.447 \cdot 0.014503742)$

L.I.C. = $0.9994 - 0.0354 = 0.96391$

L.S.C. = $0.9994 + 0.03594 = 1.0349$

6.5. CALCULO DEL LIMITE DE DETECCION Y LIMITE DE CUANTIFICACION

si $x = 0 \mu g$

si y solo si

y Blanco = $b = -0.001492$

$S_{bco} = 0.0145037$

$10 S_{bco} = 0.145037$

$LDM = -0.001492 + 0.04351$

$LDM = 0.0450$

$\mu g = (0.0450 - (-0.001492)) / 0.0997 = 0.436$

6.6. CALCULO DE LIMITE DE CUANTIFICACION

$LCM = -0.001492 + 0.145037$

$LCM = 0.143545$

$\mu g = (0.143545 - (-0.001492)) / 0.0997 = 1.45$

Cálculo de exactitud

X teorica	X obtenida	% recobro
99.7	88.96	89.228
99.7	92.6	92.879
99.7	96.98	97.272
99.7	98.51	98.806
99.7	97.99	98.285
99.7	99.61	99.910

media = 96.063189

Desv. Estandar = 4.137228

% de recobro = $\text{cantidad obtenida} / \text{cantidad teórica} \cdot 100$

% de recobro ideal = $u = 100$

t cal = $(X - u) / (s/n)$

CAPITULO VII.

7.0. Incertidumbre en la determinación de cianuros.

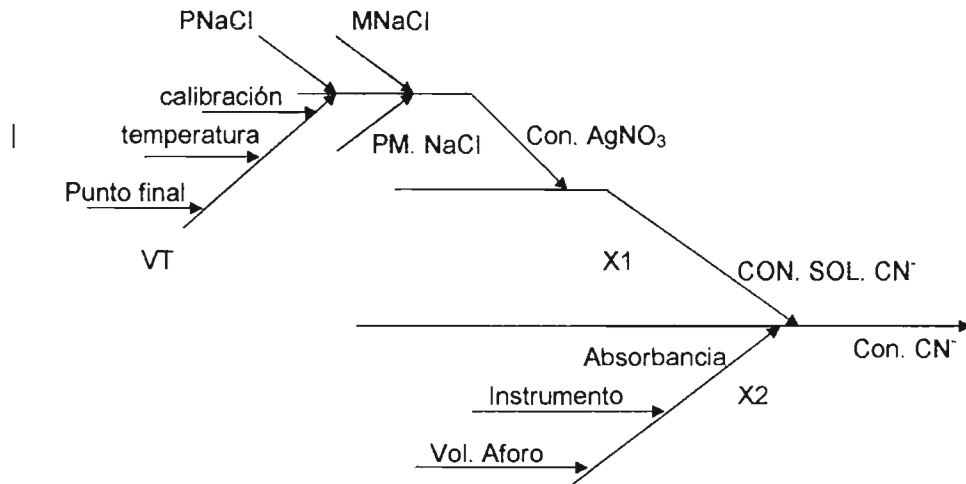
El propósito de una medición es determinar el valor de una magnitud, llamada mensurando, que es el atributo sujeto a una medición de un fenómeno cuerpo o sustancia que puede ser distinguido cualitativamente o determinado cuantitativamente. La definición de mensurando es vital para obtener buenos resultados de la medición. Para no hacer una medición distinta al propósito original.

La imperfección natural en realización de las mediciones, hace imposible conocer con certeza absoluta el valor verdadero de una magnitud. Toda medición lleva implícita una incertidumbre, que es el parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos razonablemente al mensurando.

El resultado de una medición incluye la mejor estimación del valor del mensurando y una estimación de la incertidumbre sobre ese valor.

A continuación se presenta un ejemplo del cálculo de incertidumbre para la determinación de cianuros en medio acuoso. Iniciando con el diagrama de causa y efecto para identificar las magnitudes de entrada que pueden afectar en la medición.

7.1 Diagrama de causa efecto



7.2. Cálculo de Incertidumbre.

$$Y = f(X_1, X_2)$$

Y= Medido

X= Magnitudes de entrada

Calculo de incertidumbre total combinada relacionada con X1.

$$U(x_1) = \sqrt{\sum(U_j(X_i))^2}$$

Donde $U_j(X_i)$ = incertidumbre estándar de la fuente.

- Concentración de nitrato de plata
($(AgNO_3) \cdot V_g \cdot 52000$)/alícuota = ($AgNO_3$)

1000.10

1000.15

1000.15

1000.60

1000.82

1000.60

1000.20

1000.10

1000.20

1000.20

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (q_j - \bar{q})^2}$$

$$u(x_i) = s(q)/n$$

$$u(x_i) = 0.068 \text{ ppm.}$$

$$q = 1000.312$$

- Masa del cloruro de sodio
certificado de calibración de la balanza $\pm 0.15 \text{ mg}$

$$u(x_i) = 0.15/\sqrt{3} = 0.0866 \text{ mg}$$

Incertidumbre para la masa del NaCl.

$$\sqrt{(0.0866)^2 + (0.0866)^2} = 0.122$$

$$u(X_i) = 0.122 \text{ mg}$$

- Pureza del cloruro de sodio
certificado 1 ± 0.0005
 $0.0005/\sqrt{3} = 0.00029 \text{ g}$

- Peso molecular del cloruro de sodio.

$$U(x_i) = 0.0038 \text{ g/mol}$$

- Volumen del nitrato de plata

De manufactura calibración de bureta $\pm 0.03 \text{ ml}$

$$U(x_i) = 0.03 / \sqrt{6} = 0.0122 \text{ ml}$$

Calculo de inceridumbre para X1

$$U(x_i) = \sqrt{(0.068)^2 + (0.00866)^2 + (0.122)^2 + (0.00029)^2 + (0.0038)^2 + (0.0122)^2}$$
$$U(x_i) = 0.1415$$

Calculo de incertidumbre para X2.

- Espectrofotometro

Certificado del instrumento

$$\Delta = \pm 0.0001$$

$$U(x_i) = 0.0001 / \sqrt{6} = 0.0000408$$

- Material volumétrico

Por certificado

$$\pm 0.03 \text{ ml}$$

$$0.03 / \sqrt{6} = 0.0122 \text{ ml}$$

$$u(x_i) = \sqrt{(0.0000408)^2 + (0.0122)^2}$$
$$u(X_i) = 0.01220 \text{ ml}$$

$$U_{c,rel}(Y) = \sqrt{\sum_{j=1}^n (P_i U(x_i)/X_i)^2}$$

$$P_i = 1$$

$$U_{c,rel}(Y) = \sqrt{((0.068/1000.312)^2 + (0.122/1.1)^2 + (0.0029/100)^2 + (0.038/55.43)^2 + (0.122/15)^2)}$$

$$U_{c,rel}(Y) = 0.111$$

$$U_{c,rel}(Y) = \sqrt{(0.000048/200)^2 + (0.0122/50)^2}$$

$$U_{c,rel}(Y) = 0.00034$$

$$U_{c,rel}(y) = \sqrt{(0.0111 \times 0.1415)^2 + (0.00034 \times 0.01220)^2}$$

$$U_{c,rel}(y) = 0.01570$$

$$U = U_{c,rel}(y) \times k$$

$$U = \pm 0.01570 \times 2$$

$$U = \pm 0.03140$$

7.3 Tabla resumen

No	Valor estimado	Fuente de información	Tipo de distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$
01	Conc. AgNo3	analista	B Normal K=2	0.068ppm
02	m NaCl	Exactitud de la balanza	B, Rectangular	0.0866 mg
03	pNaCl	certificado	B, Rectangular	0.00029 g/mol
04	PM NaCl	Proveedor	-----	0.0038g/mol
05	Vol AgNo3	fabricante	B, triangular	0.0122ml
06	instrumento	fabricante	B, triangular	0.0000408

La forma de expresar la incertidumbre como parte de los resultados de una medición depende de la convivencia con el usuario. A veces se comunica simplemente como la incertidumbre estándar combinada. Otras veces como cierto número de veces tal incertidumbre. En algunos casos se requiere se exprese en términos de un nivel de confianza dado, etc. En cualquier caso es indispensable comunicar sin ambigüedades la manera en que la incertidumbre esta expresada.

7.4 Conclusiones

Octavo día. Conclusiones del método analizado.

Después del procesamiento de los datos obtenidos en el tratamiento de la muestra, el valor de incertidumbre obtenido puede ser demasiado amplio para una determinación espectrofotométrica, ± 0.03140 . Analizando los datos manejados, esto pudo ser debido a que se considero un error demasiado alto en la exactitud de la balanza y también en la determinación de la concentración de nitrato de plata, efectuado por el analista.

8.0. CONCLUSIONES.

A lo largo del presente trabajo se enfatizo en la importancia de las actividades que desarrollan los laboratorios de prueba y ensayo, así como lo indispensable de contar con un sistema de aseguramiento de calidad para garantizar la veracidad de sus resultados.

También en el presente trabajo se mencionan algunos de los requisitos con los que un laboratorio debe de contar para garantizar la calidad de sus resultados, basado en su sistema de aseguramiento de calidad, entre los referidos se encuentran los siguientes: Contar con métodos analíticos o de prueba adecuados, estar acreditado ante alguna entidad de acreditación bajo alguna norma de calidad, que sus métodos se encuentren validados. Pero sobre todo contar con buenas practicas en el laboratorio, entendiendo que la calidad de cualquier trabajo es intrínseca a la realización del mismo.

De los aspectos antes señalados, algunos se trataron con mayor profundidad, como en el caso de validación, en donde se ejemplifico con la validación del método para la determinación de cianuros en agua, hasta el cálculo de incertidumbre y se concluyo en base al resultado obtenido.

Para el caso de la acreditación se mencionaron y analizaron los requisitos con los que un laboratorio debe de contar para que se acredite ante la Entidad Mexicana de Acreditación, bajo la norma de calidad NMX-EC-17025-2000, de esta última se mencionaron los requisitos generales.

Por todo lo anterior se cumplieron los objetivos planteados al inicio del presente trabajo y también se cubrió el alcance del mismo.

8.0. BIBLIOGRAFIA

ESTADÍSTICA PARA QUÍMICA ANALÍTICA
SEGUNDA EDICION.

J. C. MILLER

ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA

PAG.1-37,50-90.

SERIES DOCUMENTOS

ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACION.

GUIA PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICION

CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA.

<<http://www.cenam.mx>>Mexico, mayo 2000.

QUANTIFYING MEASUREMENT UNCERTAINTY IN ANALYTICAL

CHEMISTRY- A SIMPLIFIED PRACTICAL APPROACH

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST)

THOMAS W. VETTER

QUANTIFYING UNCERTAINTY IN ANALYTICAL MEASUREMENT.

EURACHEM/CITAC. GUIDE.

SECOND, EDITION.