



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Desarrollo y validación de métodos para la determinación de  
concentraciones solubles de metales y metaloides en jales con  
base en la NOM-141-SEMARNAT-2003**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**JESSICA ANAID HERNANDEZ CANO**



**MÉXICO, CDMX.**

**AÑO 2018**



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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: VILLAGRANA MACIAS ERIKA IVONNE**

**VOCAL:**                           **Profesor: CENICEROS GÓMEZ AGUEDA ELENA**

**SECRETARIO:**               **Profesor: GAMA GONZALES SILVIA CITLALLI**

**1er. SUPLENTE:**               **Profesor: RIVERA CARDENAS CLAUDIA INES**

**2° SUPLENTE:**               **Profesor: CHIKEN SORIANO ANAI**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA), Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema: CENICEROS GÓMEZ AGUEDA ELENA \_\_\_\_\_  
Firma

Sustentante: HERNANDEZ CANO JESSICA ANAID \_\_\_\_\_  
Firma

## **Presentación en congreso:**

Presentación oral en el XXXI Congreso Nacional de Química Analítica, 2018, en el centro de Negocios Universidad – UAEH con el proyecto: “Desarrollo y validación de métodos para la determinación de concentraciones solubles de metales y metaloides en jales con base en la NOM-141-SEMARNAT-2003”.

## **Agradecimientos técnicos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a la Facultad de Química por la formación académica brindada.

A la Dra. Agueda Elena Ceniceros Gómez, del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental por permitirme trabajar en este proyecto, por todo su apoyo, consejos, comprensión y por ayudarme a desarrollarme profesionalmente.

A los demás miembros del jurado: A Erika Ivonne Villagrana Macías, Silvia Citlalli Gama Gonzales, Claudia Ines Rivera Cardenas, Anai Chiken Soriano por sus comentarios y correcciones.

A la Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz, jefa del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, por permitir el uso del equipo e instalaciones a su cargo.

A la M. en C. Raquel Domínguez Martínez por su asesoramiento en el manejo del ICP-OES, capacitación, por sus consejos, su paciencia y amistad.

Al Dr. Luis Gerardo Martínez Jardines del Instituto de Geología, por proporcionar las muestras de jales analizadas en este proyecto.

## Índice

Índice .....	3
Lista de tablas .....	6
Lista de figuras .....	9
Lista de símbolos y abreviaturas .....	11
Resumen .....	12
Introducción .....	13
Justificación .....	14
Objetivos.....	15
General .....	15
Particulares .....	15
1. Marco Teórico.....	15
1.1 Residuos Mineros .....	15
Toxicidad de jales .....	17
1.2 Normatividad oficial mexicana vigente: NOM-141-SEMARNAT-2003 .....	19
Elementos potencialmente tóxicos.....	19
1.3 Espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado.....	20
Introducción de la muestra.....	23
Fuente de plasma acoplado por inducción.....	23
1.4 Validación de Métodos.....	26
Parámetros analíticos en la validación.....	26
1.5 Verificación de un método.....	30
1.6 Aseguramiento de calidad y muestras de control de calidad .....	31
2. Procedimiento experimental .....	32
2.1 Materiales y Equipos.....	32

2.2 Reactivos .....	34
2.3 Plan de validación .....	37
2.4 Validación del método de medición de los elementos normados (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se), por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) .....	39
2.4.1 Metodología de medición usando .....	39
2.5 Verificación del método de preparación de la muestra de jal siguiendo la NOM-141-SEMARNAT-2003 para la extracción de metales y metaloides solubles y la confirmación del método por medición del extracto en ICP-OES .....	46
2.6 Desarrollo y validación de un método de preparación alternativo para la extracción de los elementos solubles y la confirmación del método por medición del extracto en ICP-OES .....	49
2.7 Comparación de ambos métodos de extracción de metales y metaloides analizando muestras de jales.....	51
2.8 Caracterización adicional para la determinación de concentraciones totales por digestión ácida y determinación de la homogeneidad en las muestras de jales .....	54
a) Determinación de concentraciones totales por digestión ácida parcial .....	54
b) Análisis con Fluorescencia de rayos X .....	55
3. Resultados y discusión .....	56
3.1 Validación del método de medición de los elementos normados (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se), por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) .....	56
3.2 Verificación del método de preparación de la muestra de jal siguiendo la NOM-141-SEMARNAT-2003 para la extracción de solubles y la confirmación del método por medición del extracto en ICP-OES .....	67
3.3 Desarrollo y validación de un método de preparación alternativo para la extracción de los elementos solubles y la confirmación del método por medición del extracto en ICP-OES .....	70

3.4 Comparación de ambos métodos de extracción de metales y metaloides analizando muestras de jales.....	72
3.5 Caracterización adicional para la determinación de homogeneidad en las muestras de jales.....	76
4. Conclusiones .....	80
4.1 Recomendaciones .....	81
5. Bibliografía.....	82
ANEXO A. Procesamiento de datos .....	86
A1. Curva de calibración, intervalo lineal, sensibilidad, ordenada al origen y coeficiente de correlación .....	86
A2. Límite de detección (LD) y Limite de cuantificación (LC).....	89
A3. Repetibilidad.....	91
A4. Precisión intermedia .....	93
A5. Recobro .....	95
ANEXO B. Comparación de ambos métodos de extracción de metales y metaloides analizando muestras de jales .....	96
B2. Determinación del recobro en las muestras de jales .....	98
ANEXO C. Digestión ácida parcial, concentraciones totales en muestras de jales .....	100
C1. Procesamiento de datos.....	100
C2. Procesamiento de datos: Cambio de unidades .....	101
ANEXO D. Estimación de la incertidumbre .....	103
D.1 Identificación de fuentes de incertidumbre de medida.....	103
D.2 Estimación de incertidumbre de medición .....	105
D3. Ejemplo de cálculo de la estimación incertidumbre de medición para el elemento Cd por ICP-OES .....	108

D4. Estimación de la incertidumbre de medición para las concentraciones mg/L de los elementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se por ICP-OES.....	110
--	-----

## Lista de tablas

Tabla 1.1 Límites máximos permisibles por la NOM-052-SEMARNAT-1993. ....	20
Tabla 1.2 Límites máximos permisibles por la NOM-052-SEMARNAT-2005. ....	20
Tabla 2.1. Elementos y concentraciones contenidos en el MRC QCS-26.....	35
Tabla 2.2. Elementos y concentraciones contenidos en el MRC INFCS-1 solución A. .	35
Tabla 2.3. Parámetros para la validación del sistema de medición de los elementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se por ICP-OES.....	37
Tabla 2.4. Confirmación del método de preparación de muestras extracción de concentraciones solubles según la NOM-141-SEMARNAT-2003 usando una muestra de jal de referencia. ....	38
Tabla 2.5. Confirmación del método de preparación de muestras para la extracción de las concentraciones solubles proponiendo un método alternativo al de NOM-141-SEMARNAT-2003 usando una muestra de jal de referencia.....	39
Tabla 2.6. Preparación de la curva de calibración.....	40
Tabla 2.7. Control de calidad dentro del instrumento ICP-OES.....	40
Tabla 2.8. Características del jal de referencia interno.....	47
Tabla 2.9. Controles de calidad y criterios de aceptación para el procedimiento de Lixiviación. ....	47
Tabla 2.10. Clave, sitio y Apariencia de los jales utilizados.....	51
Tabla 2.10. Clave, sitio y Apariencia de los jales utilizados.(continuación) .....	52
Tabla 2.11. Secuencia de extracciones.....	53
Tabla 2.12. Condiciones de operación, Digestión acida.....	54
Tabla 2.13. Controles de calidad, Digestión acida.....	54



Tabla 2.14. Controles de calidad, FRX.....	55
Tabla. 3.1. Curva de calibración para Cd. ....	57
Tabla 3.2. Datos para cuantificación del LD y LC.....	59
Tabla 3.3. Concentraciones del lixiviado que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente.....	60
Tabla 3.4. Concentraciones de Cd obtenidas bajo condiciones de repetibilidad.....	61
Tabla 3.5. Concentraciones obtenidas bajo condiciones de precisión intermedia para Cd .....	62
Tabla 3.6. Valores de Recobro obtenido para Cd.....	63
Tabla 3.7. Parámetros de validación obtenidos para los elementos Ag, As y Ba .....	64
Tabla 3.8. Parámetros de validación obtenidos para los elementos Cd, Cr, Ni, Pb y Se .....	66
Tabla 3.9. Resultados de la confirmación del método de preparación de muestras, extracción de concentraciones solubles según la NOM-141-SEMARNAT-2003 usando el jal de referencia. ....	68
Tabla 3.10. Resultados de confirmación del método de preparación de muestras para la extracción de las concentraciones solubles proponiendo un método alternativo al de NOM-141-SEMARNAT-2003 usando una muestra de jal de referencia. ....	70
Tabla 3.11. Procesamiento de datos para la determinación de la fracción de sólidos. .	73
Tabla 3.12. Fracción de sólidos obtenidos para cada jal.....	73
Tabla 3.13. Resultados de la comparación de los métodos analizando muestras de jales .....	74
Tabla 3.14. Comparación de concentración total y concentraciones solubles con ambos métodos.....	77
Tabla 3.15. Resultados promedio y desviación estándar relativa de los elementos As, Cd, Cr, Pb y Se obtenidos por FRX. ....	78

<b>Tabla A1.</b> Resultados de la curva de calibración, intervalo lineal, sensibilidad, ordenada al origen, y coeficiente de correlación para Ag, As y Ba.....	86
<b>Tabla A1.1.</b> Resultados de la curva de calibración, intervalo lineal, sensibilidad, ordenada al origen, y coeficiente de correlación para Ba, Cd, Cr y Ni.....	87
<b>Tabla A1.2.</b> Resultados de la curva de calibración, intervalo lineal, sensibilidad, ordenada al origen, y coeficiente de correlación para Pb y Se.....	88
<b>Tabla A2.</b> Datos para la estimación del LD y LC para los elementos Ag, As y Ba.....	89
<b>Tabla A2.</b> Datos para la estimación del LD y LC para los elementos Cd, Cr, Ni, Pb y Se (continuación).....	90
<b>Tabla A3.</b> Datos para la obtención de la repetibilidad de Ag, As y Ba, concentraciones obtenidas bajo condiciones de repetibilidad. ....	91
<b>Tabla A3.</b> Datos para la obtención de la repetibilidad de Cd, Cr, Ni, Pb y Se, concentraciones obtenidas bajo condiciones de repetibilidad (continuación).....	92
<b>Tabla A4.</b> Datos para la obtención de la precisión intermedia de Ag, As, Ba concentraciones obtenidas en comparación con dos analistas.....	93
<b>Tabla A4.1.</b> Datos para la obtención de la precisión intermedia de Cd, Cr, Ni, Pb y Se, concentraciones obtenidas en comparación con dos analistas.....	94
<b>Tabla A5.</b> Datos de recobro para Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se.....	95
<b>Tabla B1.</b> <i>Resultados extendidos de la comparación de métodos analizando muestras de jales.</i> ....	96
<b>Tabla B1.</b> Resultados extendidos de la comparación de métodos analizando muestras de jales (continuación).....	97
<b>Tabla B2.</b> Determinación del recobro en las muestras de jales realizando adiciones de 1 mg/L de QCS-26.....	98
<b>Tabla B2.</b> Determinación del recobro en las muestras de jales realizando adiciones de 1 mg/L de QCS-26 (continuación). ....	99
<b>Tabla C1.</b> Concentraciones (mg/L) obtenidas en ICP-OES para Ag, As y Ba.....	100

<b>Tabla C1.1</b> Concentraciones (mg/L) obtenidas en ICP-OES para Cd, Cr, Ni, Pb y Se. .....	100
<b>Tabla C2.</b> Concentraciones totales en mg/kg obtenidas para Ag, As y Ba. ....	101
<b>Tabla C2.1</b> Concentraciones totales en mg/kg obtenidas para Cd, Cr, Ni, Pb y Se....	102
<b>Tabla D1.</b> Estimación de la incertidumbre para la medición de Cd en la longitud de onda de emisión de 226.5 nm por ICP-OES. ....	109
<b>Tabla D2.</b> Estimación de la incertidumbre de medida para los elementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se por ICP-OES.....	110

## Lista de figuras

Figura 1. Presa de Jales inactiva.....	13
Figura 1.2 Presa de jales vista aérea, 2015. ....	16
Figura 1.1 Presa de jales activa, 2015. ....	16
Generalmente, los jales contienen sulfuros metálicos residuales como pirita (FeS <sub>2</sub> ), pirrotita ((Fe <sub>1-x</sub> S), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> ) y arsenopirita (FeAsS), que son la fuente de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como el As, Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, etc.(Romero, Armienta, Gutiérrez, & Villaseñor, 2008). ....	17
Figura 1.3 Diagrama de la trayectoria del mineral a través de trituración, molienda y flotación (Salas Megchún, 2014). ....	17
Figura 1.5. Esquema simplificado del sistema de ICP-OES. Donde FA: Fuente de alimentación de energía; BIR: Bobina de inducción de radiofrecuencia; FTA: Flujo tangencial de apoyo de plasma de argón; CN: Cámara de nebulización. (Moreno, 2017) .....	21
Figura 1.6 Tabla periódica en la que se señalan la cantidad de líneas de emisión útiles para la determinación de elementos por ICP-OES. (Moreno, 2017) ....	22
Figura1.7 Esquema general de un nebulizador. Elaborado a partir de (Skoog, D. A., Holler, F. J., Stanley, 2008). ....	23

Figura 1.8 Esquema de un plasma acoplado por inducción (antorcha) en un ICP-OES. Elaborado a partir de (Skoog, D. A., Holler, F. J., Stanley, 2008).....	24
Figura 1.9. A) Ejemplo típico de una curva de respuesta obtenida con un método instrumental. Se identifican las características de desempeño ‘intervalo de trabajo’, ‘intervalo lineal’, ‘sensibilidad analítica’, ‘LD’ y ‘LC’. B) Ejemplo típico de una curva obtenida con un procedimiento de medición en el que se representa la concentración medida en función de la concentración de la muestra de ensayo.(Morrillas et al., 2016) .....	28
Figura 1.10. El sesgo medido total está compuesto del sesgo del método y el sesgo del laboratorio. Nota: Aquí se muestra el sesgo de laboratorio y el sesgo del método actuando en la misma dirección. En realidad, no siempre es este el caso.(Morrillas et al., 2016)	29
Figura 2.1. Agitador Axial .....	33
Figura 2.2. Espectrómetro de emisión acoplado a un plasma de inducción (ICP-OES).	33
Figura 2.3. Horno de microondas marca: Milestone, modelo: Ethos Easy. ....	34
Figura 2.4. Equipo portátil de Fluorescencia de rayos X. ....	34
Figura 2.5. Aspecto físico del jal de referencia 447-15.....	36
Figura 2.6. Fotografías de la toma de muestra del jal de referencia (2015). ....	36
Figura 2.7 Ventana de inicio del software ICP Expert .....	42
Figura 2.10 Pestaña elementos.....	44
Figura 2.11 Pestaña condiciones. ....	44
Figura 2.12 Pestaña QC.....	45
Figura 2.13 Pestaña secuencia. ....	45
Figura 2.14 Pestaña análisis. ....	45
Figura 2.15 Ejecutar. ....	46
Figura 2.16 Guardar los datos. ....	46
Figura D1. Procedimiento para la medición de MM en jales por ICP-OES.....	104

Figura D2. Diagrama de Ishikawa de la identificación de las fuentes de incertidumbre del método..... 104

### Lista de símbolos y abreviaturas

PIB	Producto interno bruto	ppb	Partes por mil millones
EPT	Elementos potencialmente tóxicos	ppm	Partes por millón
DAM	Drenaje ácido de mina	µg	Microgramos
ICP-OES	Espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado	mg	Miligramos
MM	Metales y metaloides	g	Gramos
LD	Límite de detección	kg	Kilogramos
LC	Límite de cuantificación	µL	Microlitros
PECT	Procedimiento de extracción de constituyentes tóxicos	mL	Mililitros
DER	Desviación estándar relativa	L	Litros
MRC	Material de referencia certificado	nm	Nanómetros
MR	Material de referencia	µm	Micrómetro
QC o CC	Control de calidad	cm	Centímetros
Blco	Blanco del método	min	Minutos
Blco add	Blanco adicionado	h	Horas
dup	Muestra duplicada	T	Temperatura
add	Muestra adicionada	K	Kelvin
FS	Fracción de sólido	°C	Grados Celsius
PH	Peso de jal húmedo	cps	Cuentas por segundo
Ps	Peso del jal seco	rpm	Revoluciones por minuto
Ps <sub>Teo</sub>	Peso del jal seco teórico	V/V	relación volumen/ volumen
r	Coefficiente de correlación	kW	Kilowatt
m	Sensibilidad analítica	µΩ	Micro Ohm
b	Ordenada al origen	<	Menor que
FRX	Fluorescencia de rayos X	>	Mayor que
λ	Longitud de onda	pH	Potencial de hidrogeno
IL	Intervalo lineal	%	Porcentaje
s	Desviación estándar	psi	unidad de presión lbf/in <sup>2</sup>
NOM	Método normado	EQA	Evaluación externa de la calidad
Alt	Método alternativo	PT	Ensayos de aptitud
DPR	Diferencia porcentual relativa	LABQA	Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental

Nota: En esta tesis se usa el punto decimal. (DOF, 2009)

## Resumen

La explotación de yacimientos mineros ha generado a través del tiempo depósitos de residuos sólidos de mina llamados jales, los cuales por sus características toxicas determinadas por su composición química debida a la presencia de elementos potencialmente tóxicos, pueden representar un riesgo para el entorno ecológico, por lo que la norma oficial mexicana: NOM-141-SEMARNAR-2003 establece los criterios y el procedimiento para la evaluación de la peligrosidad de los jales provenientes de las operaciones mineras.

En este proyecto se planteó la verificación, el desarrollo y la validación de métodos para la determinación de concentraciones solubles de metales y metaloides en jales con base en la NOM-141-SEMARNAT-2003, ya que es esencial para describir las características de desempeño de estos y la calidad de los resultados obtenidos antes de su uso rutinario, demostrando que son adecuados.

Se realizó la evaluación de la determinación de la fracción soluble, siguiendo el procedimiento normado y adicionalmente se planteó una propuesta alternativa disminuyendo la cantidad de muestra en el ensayo, resultando en una disminución de los insumos requeridos para la determinación de los elementos normados. Los parámetros evaluados fueron: linealidad, sensibilidad analítica, límite de detección, límite de cuantificación precisión (repetibilidad y reproducibilidad), veracidad (recobro) e incertidumbre. Los resultados muestran que tanto el método de la NOM-141 y el método alterno son confiables, es decir, son veraces y precisos.

Finalmente, se evaluaron ambos métodos con muestras de jales provenientes de, Chihuahua, Colima, Guerrero y Michoacán.

Adicionalmente se realizaron de los jales para hacer un análisis de los resultados obtenidos por medio de un proceso de digestión ácida de las muestras por microondas de acuerdo con la EPA 3051A para comparar las concentraciones solubles con las concentraciones totales y se evaluó la homogeneidad de la muestra por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X. Con los resultados obtenidos se concluyó que ambos métodos son equivalentes.

## Introducción

La validación de un método es un requisito importante en la práctica del análisis químico, pues con ello se pretende demostrar que los resultados obtenidos a partir del método utilizado son correctos y lo suficientemente confiables para que cualquier decisión que se tome a partir de estos se haga con total seguridad debido a las implicaciones legales que conlleva un análisis químico ya sea en el campo ambiental, alimenticio, farmacológico, etc. La validación de un método consiste en la definición de un requisito analítico de acuerdo con las necesidades requeridas y la confirmación de que el método es adecuado para su uso en la aplicación requerida.

La minería en México a lo largo de su historia ha sido de gran importancia pues fue un detonante económico para el país, no obstante, la explotación de recursos minero-metalúrgicos a través de los siglos ha dejado grandes cantidades de residuos mineros, como son los llamados jales.

Los jales, son residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales; actualmente estos residuos se apilan en grandes cúmulos o en presas de gran tamaño generalmente al aire libre (Figura 1). Los jales por sus características tóxicas, determinadas entre otros por la concentración de los metales y metaloides en la fracción extraíble que es móvil en el ambiente bajo condiciones ambientales (lluvia, viento, etc.), así como por su composición, oxidación y forma de manejo, pueden representar un riesgo para el equilibrio ecológico, el ambiente y la salud de la población en general, por lo que es necesario establecer los procedimientos para su correcta disposición y caracterización.



*Figura 1. Presa de Jales inactiva.*

En México la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación de sitio, proyecto, construcción,

operación y post operación de presas de jales; específicamente en su anexo normativo 5. Métodos de prueba, se indican los procedimientos para la extracción y posterior análisis de elementos solubles en jales:

I. Prueba para realizar la extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub>.

V. Determinación de elementos en jales por espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado.

## **Justificación**

Los jales por sus características tóxicas pueden representar un riesgo para el equilibrio ecológico. En México la NOM-141-SEMARNAT-2003 establece los criterios y el procedimiento para la evaluación de la peligrosidad de los jales provenientes de las operaciones mineras.

El Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental realiza estudios ambientales siguiendo las normas vigentes en México y se encuentra acreditado según la NMX-17025 (Comité Técnico de Normalización Nacional de Sistemas de Gestión de la Calidad y Evaluación de la Conformidad, 2006). Por lo que, para reportar resultados de la caracterización de la peligrosidad de jales siguiendo la NOM-141-SEMARNAT-2003 se deben validar los métodos de preparación y medición; extracción de metales y metaloides y de determinación por espectrometría de emisión atómica. La validación de estos métodos es crucial debido a las implicaciones legales que conllevan las decisiones a partir de los resultados obtenidos, por ello es necesario ser capaz de demostrar que el resultado es correcto. Durante el desarrollo del proyecto se vio la necesidad de desarrollar un método de extracción de metales y metaloides alternativo al de la NOM-141-SEMARNAT-2003 y finalmente evaluar el desempeño de ambos con muestras de jales para demostrar su confiabilidad.



## Objetivos

### General

- Desarrollo y validación de métodos para el análisis de jales con base en la NOM-141-SEMARNAT-2003.

### Particulares

- Validar el método de extracción de metales y metaloides y de determinación por espectrometría de emisión atómica para la determinación de concentraciones solubles de jales según la NOM-141-SEMARNAT-2003.
- Proponer un método alternativo para la extracción de metales y metaloides y compararlo con la metodología de extracción autorizada en la NOM-141-SEMARNAT-2003.
- Comparar los resultados del método de extracción de la NOM-141-SEMARNAT-2003 y el método alternativo con muestras de jales.

## 1. Marco Teórico

### 1.1 Residuos Mineros

La minería ha sido un factor de gran importancia en la historia económica de México, gracias a ella se crearon los principales centros urbanos del país durante la colonia; la creación del tejido ferroviario durante el porfiriato, etc. En suma, la minería ha desempeñado un papel fundamental en el surgimiento y organización de los espacios económicos. (Coll-Hurtado Atlántida, Sánchez-Salazar María Teresa, 2002). A nivel mundial, el auge de la minería mexicana se tradujo en un importante flujo de metales preciosos, especialmente plata, hacia los circuitos comerciales europeos (Tania Volke Sepúlveda, Juan A. Velasco Trejo, 2005), actualmente México tiene el primer lugar en extracción de plata a nivel mundial. (Economía, 2018)

El desarrollo de nuevas tecnologías de toda índole depende de los elementos que se obtienen por actividades minero-metalúrgicas o del reciclaje de otros materiales, ya que muchos de los componentes de los nuevos equipos (computadoras, instrumentos analíticos y teléfonos celulares, entre otros) contienen metales y metaloides (Tania Volke

Sepúlveda, Juan A. Velasco Trejo, 2005). Las regiones mineras más importantes del país se centran en estos trece estados: Chihuahua, Jalisco, Michoacán, Zacatecas, Durango, Sonora, Coahuila, Guanajuato, San Luis Potosí, Hidalgo, Sinaloa, Colima y Guerrero, en donde, se concentra la producción de metales y minerales clasificados como: preciosos, industriales no ferrosos, siderúrgicos y no metálicos (INEGI, 2017).

Al día de hoy, la posición de la minería en México dentro de las industrias del sector primario es significativa aun cuando enfrenta problemas de mercado deprimido, (Tania Volke Sepúlveda, Juan A. Velasco Trejo, 2005) con una participación en el producto interno bruto (PIB) de apenas el 5.2% con respecto al PIB del año 2017 (INEGI, 2017) y del 4 % de acuerdo a la secretaria de economía 2018; no obstante, todos los residuos generados se han acumulado en los estados antes mencionados y aumentan año con año. Como ejemplo de la acumulación de residuos mineros se muestran las fotografías de 2 presas de jales; en la figura 1.1 una presa activa localizada en el Estado de Michoacán y en la figura 1.2 una presa inactiva del Estado de Guerrero.



*Figura 1.1 Presa de jales activa, 2015.*



*Figura 1.2 Presa de jales vista aérea, 2015.*

Los residuos mineros, conocidos como jales, son generados durante los procesos de recuperación de metales a partir de minerales metalíferos; tras moler las rocas originales que los contienen y mezclar las partículas que se forman con agua y pequeñas cantidades de reactivos químicos que facilitan la liberación de los metales (Figura 1.3). La mayoría de los jales se encuentran en forma de lodos o de una mezcla líquida de materiales finos. Actualmente, éstos son almacenados en pilas o presas cerca de las minas. En algunos casos las presas pueden estar expuestas a la atmósfera o estar cubiertas por agua y/o vegetación (Salas Megchún, 2014).

Generalmente, los jales contienen sulfuros metálicos residuales como pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $(\text{Fe}_{1-x}\text{S})$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), que son la fuente de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como el As, Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, etc. (Romero, Armienta, Gutiérrez, & Villaseñor, 2008).

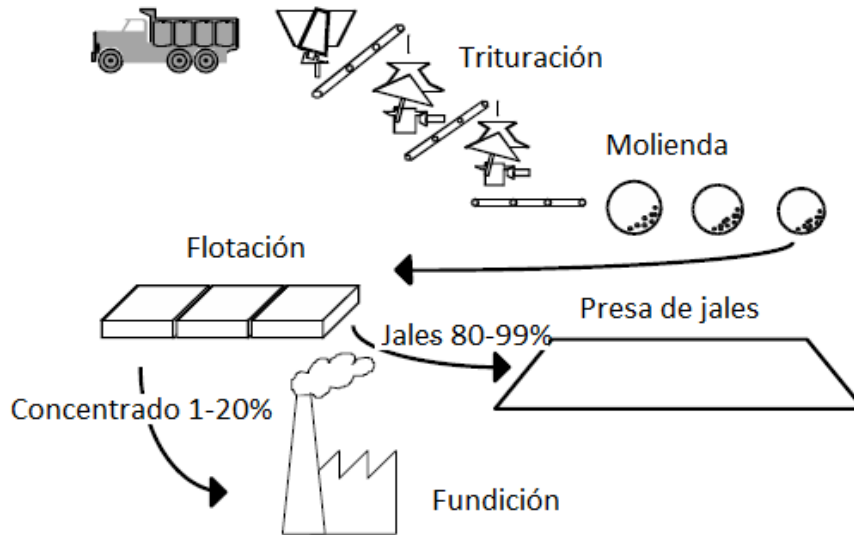


Figura 1.3 Diagrama de la trayectoria del mineral a través de trituración, molienda y flotación (Salas Megchún, 2014).

## Toxicidad de jales

Como ya se mencionó, la actividad minera realizada durante siglos en México ha dejado como herencia grandes cantidades de residuos de mina no confinados. Es importante mencionar que, a la fecha, no existe en México un inventario de la cantidad de presas de jales inactivas abandonadas. Los jales en algunos casos presentan bajo pH, elevado contenido en elementos potencialmente tóxicos, nula vegetación y alta erosión lo que los clasifica como residuos tóxicos (Romero & Ruíz, 2010).

La toxicidad de los jales está determinada por los metales y metaloides contenidos en ellos, y no depende de la concentración total de los elementos tóxicos sino de su fracción extraíble que es móvil en el ambiente, bajo condiciones ambientales como: la lluvia y el viento; y dependen de la composición, oxidación y forma de manejo de los jales, lo cual puede representar un riesgo para el equilibrio ecológico, el ambiente y la salud de la

población en general, por lo que es necesario establecer los criterios y procedimientos para su correcta disposición.

El principal problema ambiental asociado a los jales se relaciona con la dispersión de estos hacia su entorno. Existen tres principales problemas relacionados con esto: 1) la generación de drenaje ácido de mina (DAM), 2) la dispersión a través de escurrimientos superficiales (dispersión hídrica) y 3) la dispersión provocada por el viento al arrastrar partículas de polvo (dispersión eólica). (Romero et al., 2008)



*Figura 1.4. Rio contaminado por DAM.*

En climas húmedos y templados, el principal problema ambiental asociado a los jales es la generación de drenaje ácido de mina (DAM) y su dispersión al ambiente a partir de sus lixiviados. El DAM se forma a partir de la oxidación de sulfuros metálicos reactivos cuando entran en contacto con agua y aire, formando lixiviados que se caracterizan por tener pH ácidos y concentraciones elevadas de elementos potencialmente tóxicos (Figura 1.4). En estos climas, la afectación principal es a los cuerpos de agua superficiales o subterráneos, así como suelos y sedimentos.

Por el contrario, en climas áridos y semi-áridos las reacciones de oxidación de sulfuros están limitadas a ocurrir principalmente en horizontes arcillosos en los jales, que pueden retener mayor humedad; estas condiciones promueven una migración de metales vía capilar hacia la superficie depositando sales solubles o eflorescencias en la superficie y laderas de los jales. (de la O-Villanueva et al., 2013)

En zonas áridas y semi-áridas la afectación principal es a la atmósfera y dependiendo de la precipitación, a los cuerpos de agua superficiales y subterráneos. Particularmente, en

las zonas áridas y semi-áridas los intensos procesos de erosión en jales representan dos principales riesgos: i) la estabilidad de los taludes de las presas inactivas de jales se afecta seriamente por erosión hídrica que puede resultar en el colapso de las estructuras y ii) el polvo derivado de la erosión eólica de los jales puede contener niveles importantes de metales (de la O-Villanueva et al., 2013).

## **1.2 Normatividad oficial mexicana vigente: NOM-141-SEMARNAT-2003**

Debido a las características tóxicas de los jales estos pueden representar un riesgo para el equilibrio ecológico. En México, el lunes 13 de septiembre del 2004 fue publicada y entro en vigor, la norma oficial mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización, preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post operación de presas de jales. Específicamente, en su Anexo 5. Métodos de prueba, se encuentran los procedimientos para la extracción y posterior análisis de elementos potencialmente tóxicos solubles en jales:

I. Prueba para realizar la extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub>.

V. Determinación de elementos en jales por espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado. (SEMARNAT, 2004)

### **Elementos potencialmente tóxicos**

Los elementos considerados como potencialmente tóxicos (EPT) al ambiente que establece la NOM-141-SEMARNAT-2003, son los señalados en la norma oficial mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993 en su Anexo 5. (Tabla 5) donde se establecen las características del lixiviado (PECT) que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente (SEMARNAT, 1993). La lista de los EPTs normados se muestra en la tabla 1.1 Sin embargo existe una versión actualizada de esta norma la NOM-052-SEMARNAT-2005 en su tabla 2 muestra los límites máximos permisibles para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT (SEMARNAT, 2005). La lista de EPTs normados se muestran en la tabla 1.2.

Tabla 1.1 Límites máximos permisibles por la NOM-052-SEMARNAT-1993.

Elemento (EPT)	Símbolo	Concentración máxima permitida (mg/L)
arsénico	As	5.0
bario	Ba	100.0
cadmio	Cd	1.0
chromo hexavalente	Cr	5.0
níquel	Ni	5.0
plata	Ag	5.0
plomo	Pb	5.0
selenio	Se	1.0

Tabla 1.2 Límites máximos permisibles por la NOM-052-SEMARNAT-2005.

Elemento (EPT)	Símbolo	Concentración máxima permitida (mg/L)
arsénico	As	5.0
bario	Ba	100.0
cadmio	Cd	1.0
chromo	Cr	5.0
plata	Ag	5.0
plomo	Pb	5.0
selenio	Se	1.0

Es importante mencionar que la NOM-141 hace referencia a la NOM-052 de 1993 pero la versión actualizada (2005) de dicha norma, tiene dos diferencias importantes entre sí: la primera es que ya no se especifica la determinación del chromo hexavalente, sino que se generaliza a chromo total, y la segunda es que el níquel ya no se menciona en la versión actualizada.

Para fines prácticos de este proyecto se unificaron dichas normas manteniendo al níquel como elemento potencialmente tóxico y determinando el chromo total.

### 1.3 Espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP), también conocido como ICP-AES (espectrometría de emisión atómica) o ICP-OES (espectrometría de emisión óptica), consiste en el análisis de elementos presentes en una muestra en disolución, dicha muestra se atomiza, es decir, los elementos presentes en una muestra se convierten en átomos o iones elementales en estado gaseoso, que son inyectados a la antorcha donde

el plasma de argón ioniza la muestra y los iones generados emiten radiación a la longitud de onda característica de cada uno de los elementos presentes en la muestra, la cual es transmitida a través del sistema óptico a un detector donde se convierte en una señal de intensidad para cada elemento y finalmente en la concentración del elemento en la muestra (Figura 1.5). Esta técnica analítica realiza tanto análisis cualitativo y cuantitativo de elementos (Hill, 2007).

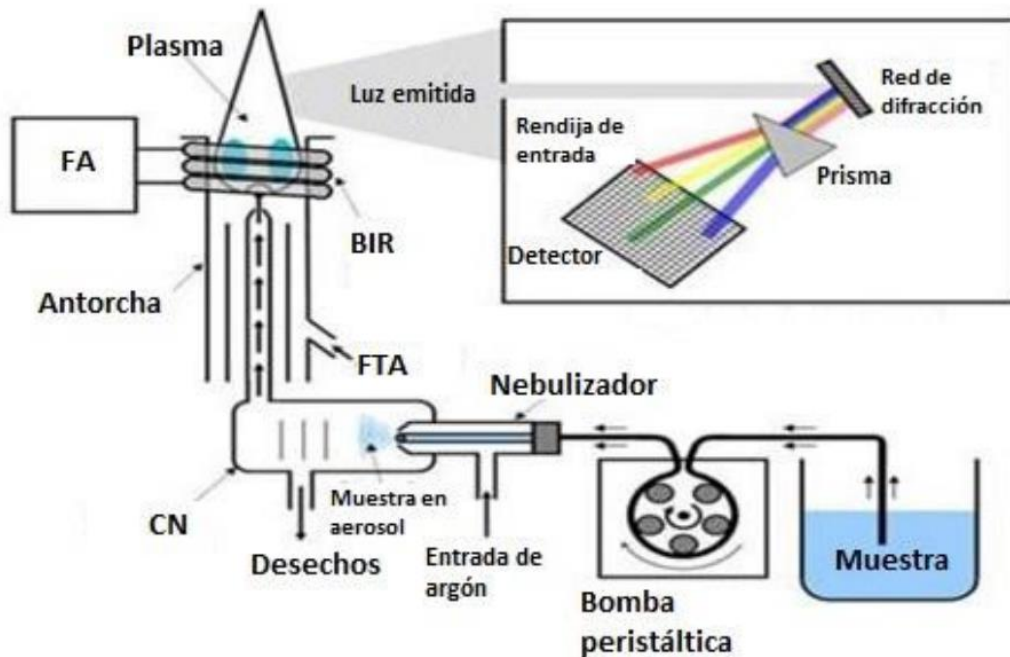


Figura 1.5. Esquema simplificado del sistema de ICP-OES. Donde FA: Fuente de alimentación de energía; BIR: Bobina de inducción de radiofrecuencia; FTA: Flujo tangencial de apoyo de plasma de argón; CN: Cámara de nebulización. (Moreno, 2017)

Las fuentes de espectroscopia de plasma son las más importantes y las más usadas para la espectrometría de emisión atómica debido a que tiene varias ventajas si se le compara con los métodos de absorción de llama y electrotérmicos. Entre las ventajas está su baja susceptibilidad a las interferencias químicas, los espectros para la mayoría de los elementos se forman con un solo grupo de condiciones de excitación y por lo consiguiente se pueden registrar en forma simultánea los espectros de docenas de elementos, esto último es de gran importancia en el análisis de muestras pequeñas. Por último, los intervalos de concentración son de varios ordenes de magnitud y a niveles de







causa problemas de detección debido a que los detectores están diseñados para radiación ultravioleta. En general la espectroscopia de emisión de plasma se limita a la identificación de alrededor de 60 elementos, pero en varias publicaciones esta lista se extiende a más de 70 elementos. (Skoog, D. A., Holler, F. J., Stanley, 2008).

Este análisis tiene aplicación en una gran variedad de mercados, incluidos el de alimentos y bebidas, el metálico, el farmacéutico, el geológico, el hidrológico y el del cemento. (Air Products and Chemicals, 2018)

### Introducción de la muestra

El análisis comienza con la toma de muestra en disolución a través de una manguera, donde el flujo es generado por una bomba peristáltica que lleva la muestra a un nebulizador concéntrico de vidrio (figura 1.7), La muestra se transporta hasta la punta por medio del efecto Bernoulli (aspiración o succión). La alta velocidad del gas divide al líquido en gotitas finas de varios tamaños (aerosol) que son transportadas hacia el interior del plasma junto con el flujo de argón de casi 1 L/min.

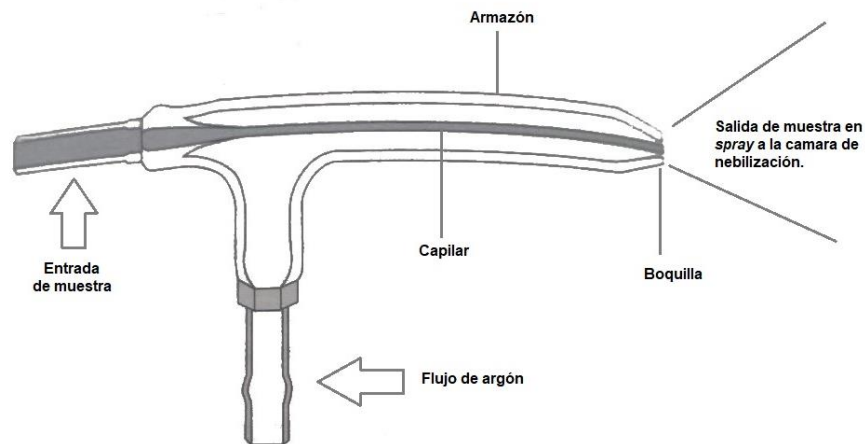


Figura 1.7 Esquema general de un nebulizador. Elaborado a partir de (Skoog, D. A., Holler, F. J., Stanley, 2008).

### Fuente de plasma acoplado por inducción

La fuente de plasma acoplado por inducción llamada comúnmente “antorcha” (figura 1.8), la cual está formada por tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente de argón. La parte superior de este tubo está rodeada por una bobina de

inducción refrigerada por agua, que está alimentada por un generador radio frecuencia. La ionización del argón que fluye se inicia mediante una chispa que proviene de una bobina Tesla. Los iones resultantes y sus electrones asociados interaccionan entonces con un campo magnético oscilante llamado H producido por la bobina de inducción. Esta interacción de iones y electrones dentro de la bobina hace que se muevan en trayectorias circulares y la resistencia que manifiestan a este flujo de carga es la que produce el calentamiento óhmico del plasma. (Skoog, D. A., Holler, F. J., Stanley, 2008)

Un plasma es una mezcla gaseosa eléctricamente conductora que contiene una concentración importante de cationes y electrones (las concentraciones de ambos son tales que la carga neta es cero). En el plasma de argón, los iones y electrones de argón son las principales especies conductoras, aunque los cationes provenientes de la muestra también están presentes en cantidades pequeñas. El aspecto característico del plasma es un núcleo opaco, blanco brillante, y muy intenso en forma de llama.(Skoog, D. A., Holler, F. J., Stanley, 2008)

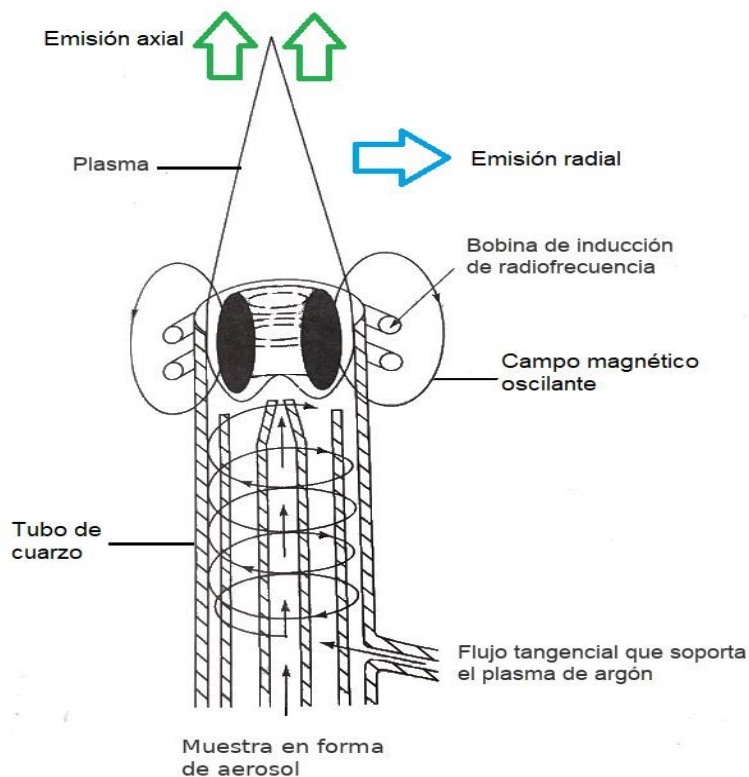


Figura 1.8 Esquema de un plasma acoplado por inducción (antorcha) en un ICP-OES.

Elaborado a partir de (Skoog, D. A., Holler, F. J., Stanley, 2008).

La temperatura del plasma es hasta 10 000 K por lo cual el cilindro exterior de cuarzo requiere aislamiento térmico. Para ello se hace fluir el argón de forma tangencial alrededor del tubo, este enfría el tubo central y concentra radialmente el plasma. El caudal de argón a través de la antorcha es bastante grande por lo cual el gasto de argón es importante al usar un ICP-OES. (Skoog, D. A., Holler, F. J., Stanley, 2008)

En los espectrómetros de ICP, la antorcha emite radiación característica de todos los elementos en la muestra y esta emisión se puede detectar de forma axial o radial como se muestra en la figura 1.8, o a través de un sistema de conmutación controlado por computadora se pueden ver ambas visiones. Las ventajas del acomodo axial respecto a la configuración radial son: 1) incremento en la intensidad de radiación resultante de una trayectoria más larga y 2) una precisión superior, lo cual produce límites de detección inferiores. Las desventajas son: 1) la cola fría del plasma se tiene que eliminar de la trayectoria de la luz para evitar interferencias provenientes de los óxidos, 2) la degradación contaminante y térmica de las partes ópticas del espectrómetro es más difícil de evitar en la configuración axial que en la radial. La decisión sobre que configuración usar depende del comportamiento químico del analito en el plasma, la línea espectral elegida, la calidad de los datos requeridos y la naturaleza del experimento. (Skoog, D. A., Holler, F. J., Stanley, 2008)

El plasma de argón aumenta la energía de los elementos presentes ocasionando emisión de luz al momento de disminuir la temperatura, que entra a un sistema óptico donde las longitudes de onda son separadas y medidas por materiales fotosensibles que generan señales de cuantos de luz por segundo (cps) la cual se relaciona con la concentración del analito de interés a través de una curva de calibración. (Moreno, 2017)

El argón que se utiliza para generar el plasma y la introducción de la muestra necesita que los niveles de oxígeno y de agua sean bajos, ya que tienen un efecto de apantallamiento sobre la señal de algunos metales que da lugar a falsas lecturas bajas. También necesita que sean bajos los niveles de hidrocarburo, puesto que pueden dar lugar a depósitos de carbono sobre el espejo, lo cual reduciría la potencia de la señal. A veces, en el espectrómetro de ICP se emplea el nitrógeno como gas de refrigeración. (Air Products and Chemicals, 2018)

## **1.4 Validación de Métodos**

La importancia de validar los métodos utilizados en un laboratorio yace en la necesidad de ofrecer un resultado confiable. Por ejemplo, los ensayos que demuestren que los alimentos no son aptos para el consumo pueden derivar en indemnizaciones por reclamación; los ensayos que confirman la presencia de sustancias prohibidas pueden generar sanciones económicas, encarcelamiento o incluso, en algunos países, la ejecución. Está claro que es importante hacer una correcta medición y ser capaz de demostrar que el resultado es correcto. (Morrillas, Barwick, Ellison Stephen, Engman, & Magnusson, 2016).

Si el resultado de un análisis no genera confianza, entonces tiene poco valor y el análisis puede mejor no llevarse a cabo. A pesar del esfuerzo invertido en el desarrollo del método, no hay ninguna garantía de que esté vaya a funcionar adecuadamente durante la validación (o bajo condiciones de rutina en un laboratorio particular). Al implicar a diferente personal en la fase de desarrollo y de validación, se puede comprobar que las instrucciones (del procedimiento de medición) se entienden y se aplican (Morrillas et al., 2016).

### **Parámetros analíticos en la validación**

Validar un método es básicamente el proceso para definir un requisito analítico y la confirmación de que cuenta con capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas. (Morrillas et al., 2016)

El trabajo de validación está precedido de una fase de desarrollo que puede realizarse de varias formas. Desde un extremo, el desarrollo de un método puede involucrar el adaptar un método existente realizando cambios menores, por ejemplo, en el proceso de toma de muestra y/o el tratamiento previo al análisis, de tal manera que sea adecuado a su nueva aplicación. La etapa de medición puede o no ser precedida de una etapa de separación o preparación. (Morrillas et al., 2016)

Una vez finalizado el desarrollo inicial del método, el laboratorio debe documentar en detalle el procedimiento de medición. Este procedimiento documentado es el que se toma para la validación formal del método.(Morrillas et al., 2016)

Los parámetros analíticos mínimos que se deben determinar durante una validación son:

**Selectividad:** La selectividad analítica se relaciona con “el grado en el que un método puede ser utilizado para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes de comportamiento similar”. Esta es la confirmación de la identidad. La interferencia de otros compuestos en la medición del analito depende de la efectividad de la etapa de separación y de la selectividad/especificidad de la etapa de medición. (Morrillas et al., 2016)

**Intervalo de trabajo:** Es el intervalo en el cual el método proporciona resultados con una incertidumbre aceptable. El extremo inferior del intervalo de trabajo está determinado por el límite de cuantificación (LC). El extremo superior del intervalo de trabajo está definido por las concentraciones a las cuales se observan anomalías significativas en la sensibilidad analítica (Morrillas et al., 2016).

**Intervalo lineal:** Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones de analito, sobre los cuales el método puede aplicarse. Generalmente, dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal donde la respuesta tiene una relación lineal con el analito (Morrillas et al., 2016).

**Sensibilidad analítica:** La sensibilidad analítica es la variación de la respuesta del instrumento que corresponde a una variación de la magnitud medida (por ejemplo, una concentración de analito), es decir, el gradiente de la curva de respuesta (Morrillas et al., 2016).

**Límite de detección (LD):** Se define como “La menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba” (Morrillas et al., 2016).

**Límite de cuantificación (LC):** Se define como “La menor concentración de un analito que puede determinarse con una precisión (repetibilidad) y una exactitud aceptable bajo las condiciones establecidas de la prueba” (Morrillas et al., 2016).

En la figura 1.9 se ejemplifican los parámetros de intervalo de trabajo, intervalo lineal, sensibilidad, límite de detección y cuantificación; de una curva de respuesta obtenida con un método instrumental, y un procedimiento de medición.

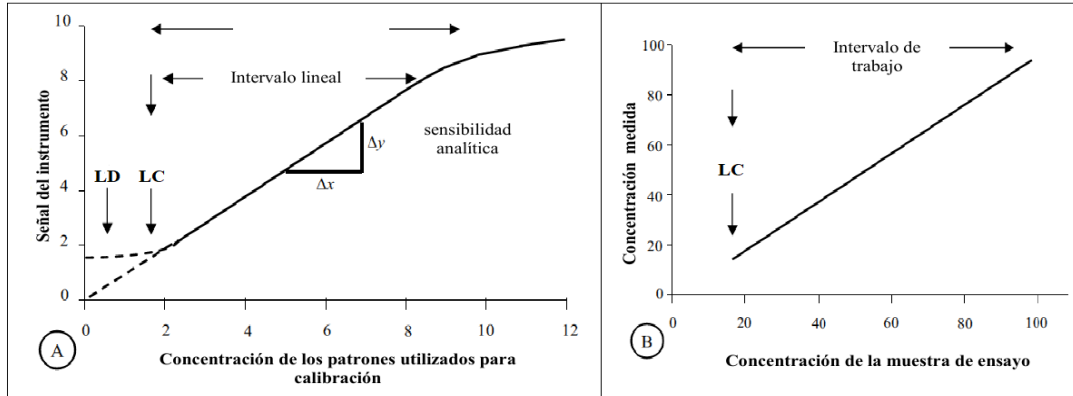


Figura 1.9. A) Ejemplo típico de una curva de respuesta obtenida con un método instrumental. Se identifican las características de desempeño ‘intervalo de trabajo’, ‘intervalo lineal’, ‘sensibilidad analítica’, ‘LD’ y ‘LC’. B) Ejemplo típico de una curva obtenida con un procedimiento de medición en el que se representa la concentración medida en función de la concentración de la muestra de ensayo. (Morrillas et al., 2016)

Adicionalmente, se determinan los siguientes parámetros durante la validación.

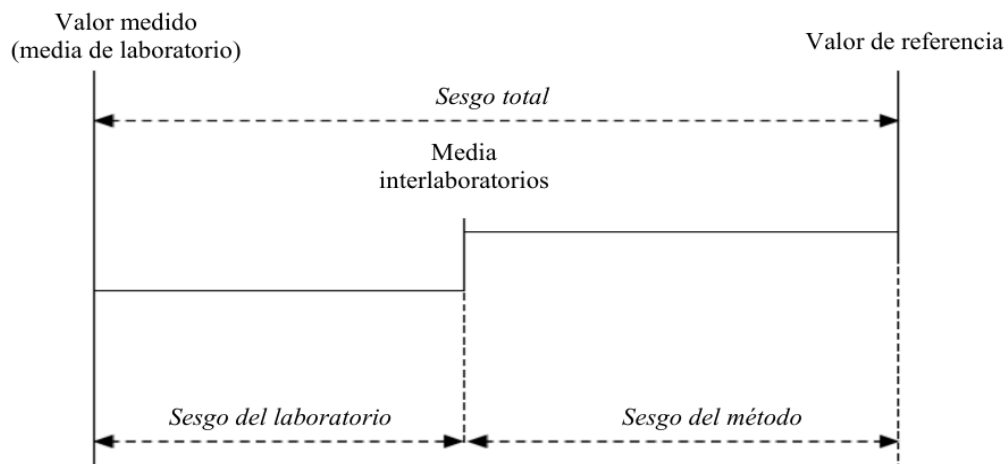
**Precisión:** Precisión (precisión de la medida) es una medida de cuán cerca están los resultados entre sí. Por lo general, se expresa mediante parámetros estadísticos que describen la propagación de los resultados, típicamente la desviación estándar (o desviación estándar relativa), calculada a partir de los resultados obtenidos mediante la realización de mediciones repetidas en un material adecuado en condiciones específicas.

La “repetibilidad de medición” y “precisión intermedia de medición” representan las dos medidas de precisión que se pueden obtener. La evaluación de la precisión requiere la realización de mediciones repetidas en materiales adecuados. Los materiales deben ser representativos de las muestras de ensayo en términos de la matriz y la concentración de analito, la homogeneidad y la estabilidad, pero no necesitan ser MRC. (Morrillas et al., 2016)

Las réplicas también deben ser independientes, esto es, todo el proceso de medición, incluyendo los pasos de preparación de muestras, debe repetirse. El número mínimo especificado de repeticiones varía con los diferentes protocolos, pero está típicamente entre 6 y 15 para cada material utilizado en el estudio. (Morrillas et al., 2016)

**Repetibilidad:** La evaluación de la precisión se realiza por medio de este parámetro, calculado como la desviación estándar relativa (DER); La repetibilidad se define como “La proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando realizadas bajo las mismas condiciones de medición”(Morrillas et al., 2016).

**Veracidad y sesgo:** Veracidad es una expresión de la proximidad de la media de un número infinito de resultados (producidos con el método) a un valor de referencia. Puesto que no es posible realizar un número infinito de mediciones, no se puede medir la veracidad. Sin embargo, se puede realizar una evaluación práctica de esta. Por lo general, esta evaluación se expresa cuantitativamente en términos de “sesgo”. (Morrillas et al., 2016).



*Figura 1.10. El sesgo medido total está compuesto del sesgo del método y el sesgo del laboratorio. Nota: Aquí se muestra el sesgo de laboratorio y el sesgo del método actuando en la misma dirección. En realidad, no siempre es este el caso.(Morrillas et al., 2016)*

El sesgo del método surge de los errores sistemáticos inherentes a éste, independientemente del laboratorio que lo utilice. El sesgo del laboratorio surge de errores sistemáticos adicionales específicos del laboratorio y la interpretación que éste hace del método. Sin embargo, en la verificación del sesgo, es importante conocer las convenciones correspondientes al propósito específico. (Morrillas et al., 2016)

Para la mayoría de los propósitos, la aceptabilidad del sesgo debería decidirse sobre la base del sesgo general medido en relación con MR, materiales adicionados o métodos de referencia apropiados, tomando en cuenta la precisión del método y cualquier

incertidumbre de los valores de referencia, y la exactitud requerida para el uso final.(Morrillas et al., 2016)

**La precisión intermedia:** Ofrece una estimación de la variación en los resultados cuando las mediciones se realizan en un solo laboratorio, pero en condiciones que son más variables que las condiciones de repetibilidad. Las condiciones exactas utilizadas deben establecerse en cada caso. El objetivo es obtener una estimación de la precisión que refleje todas las fuentes de variación que se producirán en un solo laboratorio en condiciones de rutina (diferentes analistas, períodos de tiempo prolongado, diferentes piezas de equipos etc.).

**La incertidumbre:** Se define como un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos razonablemente al mensurando, suponiendo que la medición se ha efectuado correctamente. Su uso es indispensable en cualquier tipo de medición analítica, al expresar los resultados de esta forma se asegura que dentro de este intervalo se encuentra el valor verdadero del mensurando.

## 1.5 Verificación de un método

La verificación de un método consiste en “la aportación de evidencia objetiva de que un método estándar o normado satisface los requisitos especificados”. (Morrillas et al., 2016)

Para los métodos normalizados, tales como los publicados por, ejemplo, ISO o ASTM, no es necesario validar el método utilizado por el laboratorio. Sin embargo, el laboratorio necesita verificar el desempeño del método como se detalla en la norma ISO/IEC 17025 apartado 5.4.2:

“... El laboratorio debe confirmar que puede operar adecuadamente los métodos normalizados antes de introducir los ensayos o calibraciones.”

También es necesaria la verificación cuando hay cambios importantes, como el uso de un equipo nuevo (pero similar), traslado de equipos, también puede tenerse en cuenta la actualización del software de un equipo, o cuando los resultados de control de calidad indica que el desempeño del método cambia con el tiempo, etc. (Morrillas et al., 2016)



## 1.6 Aseguramiento de calidad y muestras de control de calidad

El aseguramiento de la calidad se ocupa de las actividades que el laboratorio realiza para garantizar que se cumplen los requerimientos de calidad aplicables, en tanto que el control de calidad describe las medidas individuales utilizadas para que los requerimientos se cumplan de manera efectiva. (Morrillas et al., 2016)

La validación de un método proporciona una idea de la capacidad y limitación que se tienen al usarlo de manera habitual, en tanto el método se encuentre bajo control. Para comprobar que permanece bajo control, es decir, se comporta de la manera esperada, deben ponerse en marcha controles específicos. (Morrillas et al., 2016)

El control de calidad puede plantearse de diversas formas, bien por mecanismos propios del laboratorio (interno) o en relación con otros laboratorios (externo). (Morrillas et al., 2016)

**El control de calidad interno** supone la aplicación de procedimientos por parte del personal del laboratorio para la supervisión continua de las operaciones y resultados de medición con el fin de decidir si estos resultados son suficientemente fiables como para ser liberados. Esto incluye análisis duplicados de muestras estables, blancos, soluciones patrón o materiales similares a los utilizados en la calibración instrumental, muestras adicionales, muestras ciegas y muestras de control de calidad.

**Los controles de calidad externo**, la participación regular en ensayos de aptitud (PT), conocido también como evaluación externa de la calidad (EQA), es una forma reconocida para realizar el seguimiento del desempeño del método frente a los requisitos internos y en comparación con laboratorios similares. Los PT permiten identificar tanto variaciones entre laboratorios (reproducibilidad) como errores sistemáticos \* (sesgo).

Es importante monitorear los resultados de los PT como parte de los procedimientos de control de calidad y tomar las acciones oportunas cuando sea necesario.

## 2. Procedimiento experimental

La experimentación se dividió en cuatro partes:

- Validación del método de medición de los elementos normados (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se) por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).
- Verificación del método de preparación de la muestra de jal siguiendo la NOM-141-SEMARNAT-2003 para la extracción de solubles y la confirmación del método por medición del extracto en ICP-OES.
- Desarrollo y validación de un método de preparación alternativo para la extracción de los elementos solubles y la confirmación del método por medición del extracto en ICP-OES.
- Comparación de ambos métodos de extracción de metales y metaloides analizando muestras de jales.

Como análisis adicionales se realizó una caracterización de las muestras de jales, determinando por medio de una digestión acida las concentraciones totales de los metales y metaloides en las muestras, esto sumado a un estudio en fluorescencia de rayos X (FRX) para determinar la homogeneidad de estas.

### 2.1 Materiales y Equipos

- ❖ Balanza analítica, OHAUS; sensibilidad de  $\pm 0.0001$  g.
- ❖ Horno de secado, Marca: J.M. Ortiz; Número de serie:14277H6010; con una estabilidad de temperatura del 0.5 %.
- ❖ Desecador(es).
- ❖ Micropipetas marca Brand de 0.1 a 100  $\mu$ L y de 1 a 10 mL.
- ❖ Agitador Axial, Fisher Scientific; modelo: TCLP 12 plazas; velocidad de  $29 \pm 2$  rpm (Figura 2.1).



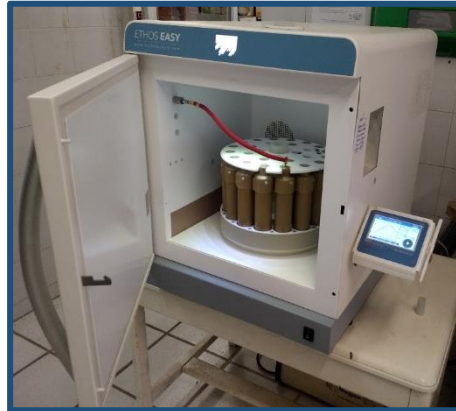
Figura 2.1. Agitador Axial.

- ❖ Potenciómetro marca: *Beckman* modelo: 720, con una exactitud de  $\pm 0.1$  unidades a 25°C.
- ❖ Material para filtración. Jeringas de ultrafiltración comerciales (*Swinnex Filter Holder of Polypropylene*), con membranas *Milipore* de tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ .
- ❖ Los frascos de agitación. Deben ser de vidrio borosilicato o de politetrafluoroetileno (PTFE) y que cierren herméticamente. Con capacidad de 2L para un contenido de 70 g y/o de 120 mL para un contenido de 5g.
- ❖ Espectrómetro óptico de emisión atómica acoplado a un plasma de inducción (ICP-OES), marca *Agilent Technologies 5100*. **Condiciones:** Flujo de plasma: 12 L/min; Flujo de nebulizador: 0.7 L/min; Potencia de RF: 1.2 kW; Nebulizador: Concéntrico; Velocidad de la bomba 12 rpm (Figura 2.2).



Figura 2.2. Espectrómetro de emisión acoplado a un plasma de inducción (ICP-OES).

- ❖ Horno de Microondas, marca: Milestone, modelo: Ethos Easy, Potencia: 1800 kW, rotor PRO-24 (Figura 2.3).



*Figura 2.3. Horno de microondas marca: Milestone, modelo: Ethos.*

- ❖ Equipo portátil de Fluorescencia de rayos X, marca: Olympus, Modelo: DP-6000 (Figura 2.4).



*Figura 2.4. Equipo portátil de Fluorescencia de rayos X.*

**Nota:** Todos los equipos y materiales se encuentran verificados y calibrados. cumpliendo con la NMX-EC-17025-IMNC-2006; los certificados se encuentran en LABQA.

## 2.2 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de grado reactivo analítico a menos que se indique otro grado.

- ❖ Agua reactivo: agua destilada y desionizada libre de interferencias con una resistividad aproximada de  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ . Todas las menciones de agua se refieren a este tipo.
- ❖ Ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  70 %, reactivo químico Meyer.
- ❖ Ácido clorhídrico  $\text{HCl}$  36.5-38.0 %, reactivo químico Meyer. Lote. C0617280

- ❖ Agua Acidificada: Agua-HNO<sub>3</sub> 2.0 % V/V.
  - ❖ Material de referencia certificado (MRC) QCS-26-R *Quality Control Standard 26 Revised*, 100 µg/mL in 5 % HNO<sub>3</sub> + Tr HF, Al, Cu, Ag, Sb, Fe, Na, As, Pb, Tl, Ba, Mg, Ti, Be, Mn, V, B, Mo, Zn, Cd, Ni, Ca, K, Cr, Se, Co, Si; High-Purity standards, Lote: 1700926.
  - ❖ Material de referencia certificado (MRC) QCS-26 *Quality Control Standard 100*, µg/mL in 4 % HNO<sub>3</sub> + Tr HF. Al, Cu, Ag, Sb, Fe, Na, As, Pb, Tl, Ba, Mg, Ti, Be, Mn, V, B, Mo, Zn, Cd, Ni, Ca, K, Cr, Se, Co, Si; High-Purity standards. Lote: 1721524.
- En la Tabla 2.1 se muestran las concentraciones de cada elemento.

Tabla 2.1. Elementos y concentraciones contenidos en el MRC QCS-26.

Elemento	Concentración µg/mL	Elemento	Concentración µg/mL	Elemento	Concentración µg/mL
Al	100	Sb	100	Ca	100
B	100	Cd	100	Pb	100
Cu	100	Fe	100	K	1000
Mo	100	Ni	100	Tl	100
Ag	100	Na	100	Ba	100
Zn	100	As	100	Cr	100
Mg	100	Se	100	Ti	100
Be	100	Co	100	Mn	100
Si	50	V	100		

- ❖ INFCS-1 *solution A interference Check Standard* 1 µg/mL in 4 % HNO<sub>3</sub>, High-Purity standards, Lote:1518105. En la Tabla 2.2 se muestran los elementos y las concentraciones del estándar certificado.

Tabla 2.2. Elementos y concentraciones contenidos en el MRC INFCS-1 solución A.

Elemento	Concentración µg/mL	Elemento	Concentración µg/mL	Elemento	Concentración µg/mL
As	1000	Ba	300	Pb	1000
Co	300	Cu	300	Se	500
Ni	300	K	20000	Cd	300
Zn	300	Be	100	Mn	200
Tl	1000	Cr	300	Hg	50
V	300				

- ❖ INFCS-1 *solution B interference Check Standard 1*, Ag 300 µg/mL in 4 % HNO<sub>3</sub>, High-Purity standards, Lote:151613.
- ❖ Jal de referencia interno: Es un jal oxidado, proveniente de Taxco de Alarcón Guerrero; identificado con clave: 447-15, coloración: amarillo claro (Figura 2.5 y 2.6), se utilizó como material de referencia en la validación de los métodos de preparación de muestras por ser un material con las mismas características de matriz.



*Figura 2.5. Aspecto físico del jal de referencia 447-15.*



*Figura 2.6. Fotografías de la toma de muestra del jal de referencia (2015).*

## 2.3 Plan de validación

La validación consiste en el proceso para definir un requisito analítico, y la confirmación de que cuenta con capacidades consistentes para las aplicaciones requeridas, así mismo la verificación de un método estándar o normado consiste en la aportación de evidencia objetiva de que un método satisface los requisitos especificados. (Morrillas et al., 2016), teniendo en cuenta estas definiciones en las siguientes tablas (tabla 2.3, 2.4 y 2.5) se resumen los parámetros analíticos a determinar junto a la metodología con la cual fueron obtenidos y los criterios de aceptación de estos, siguiendo los datos reportados para métodos espectroscópicos y el histórico del laboratorio (LABQA, 2015).

En la tabla 2.3 se muestran los parámetros, metodología y criterio para el sistema de medición por ICP-OES siguiendo lo que indica la NOM-141-SEMANAT-2003.

Tabla 2.3. Parámetros para la validación del sistema de medición de los elementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se por ICP-OES.

Parámetro	Metodología	Criterio de Aceptación
Intervalo lineal	Curva de calibración 0.01 a 10 mg/L	coeficiente de correlación $r = 0.995$
Sensibilidad	Pendiente de la curva de calibración 0.01 a 10 mg/L	$m = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$
Repetibilidad	10 repeticiones de concentración 1 mg/L en ausencia de matriz	Desviación Estándar Relativa $DER \leq 3\%$
% Recobro	10 repeticiones de 1 mg/L en ausencia de matriz. $\text{valor} * 100 / \text{valor referencia}$	$\pm 20\%$
Límite de Detección (LD)	10 repeticiones a una concentración de 0.1 mg/L en ausencia de matriz.	$LD = \frac{3 * \sigma}{m}$
Límite de Cuantificación (LC)	10 repeticiones de 0.1 mg/L	$LC = \frac{10 * \sigma}{m}$
Precisión intermedia	10 repeticiones de concentración 1 mg/L en ausencia de matriz; comparación entre dos analistas.	Desviación Estándar Relativa $DER \leq 10\%$

En las tablas 2.4 y 2.5 se muestra el resumen de los parámetros a obtener en la confirmación del método de extracción de metales y metaloides que se indica en la NOM-141-SEMARNAT-2003 y el método de extracción de metales y metaloides alterno. En ambos casos se determinan los elementos con el método de medición por ICP-OES ya validado anteriormente.

Tabla 2.4. Confirmación del método de preparación de muestras extracción de concentraciones solubles según la NOM-141-SEMARNAT-2003 usando una muestra de jal de referencia.

Parámetro	Metodología	Criterio de aceptación
Límite de Detección (LD)	10 repeticiones con adición de 0.25 mg/L QCS-26 en presencia de matriz.	$LD = \frac{3 * \sigma}{m}$
Límite de Cuantificación (LC)	10 repeticiones con adición de 0.25 mg/L QCS-26 en presencia de matriz.	$LC = \frac{10 * \sigma}{m}$
Repetibilidad	Al menos 5 repeticiones en matriz	Desviación Estándar Relativa DER ≤ 10%
	Al menos 5 repeticiones en matriz con adición de 1 mg/L de QCS-26 post extracción.	
Recobro	Al menos 5 repeticiones con adición de 1 mg/L de QCS-26 en matriz.	recobro ± 20%
Precisión intermedia	10 repeticiones en matriz con adición de 1 mg/L de QCS-26 post extracción. Comparación entre dos analistas.	Desviación Estándar Relativa DER ≤ 10 %



Tabla 2.5. Confirmación del método de preparación de muestras para la extracción de las concentraciones solubles proponiendo un método alternativo al de NOM-141-SEMARNAT-2003 usando una muestra de jal de referencia.

Parámetro	Metodología	Criterio de aceptación
Límite de Detección (LD)	10 repeticiones con adición de 0.25 mg/L QCS-26 en presencia de matriz.	$LD = \frac{3 * \sigma}{m}$
Límite de Cuantificación (LC)	10 repeticiones con adición de 0.25 mg/L QCS-26 en presencia de matriz.	$LC = \frac{10 * \sigma}{m}$
Repetibilidad	10 repeticiones con adición de 1 mg/L de QSC-26 en matriz.	Desviación Estándar Relativa DER ≤ 10%
Recobro	10 repeticiones con adición de 1 mg/L de QSC-26 en matriz.	recobro ±20%
Precisión intermedia	10 repeticiones en matriz con adición de 1 mg/L de QCS-26 post extracción. Comparación entre dos analistas.	Desviación Estándar Relativa DER ≤ 10 %

## 2.4 Validación del método de medición de los elementos normados (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se), por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)

Se realiza la validación del sistema de medición con el objetivo de evaluar el desempeño del método de medición, al analista y determinar si el instrumento cumple con las características necesarias para llevar a cabo el análisis requerido siguiendo los criterios establecidos en la tabla 2.3.

### 2.4.1 Metodología de medición usando espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado.

#### a) Preparación de la curva

A partir de la solución del MRC QCS-26-R (multielemental) de concentración 100 µg/mL que contiene los posibles elementos que puede detectar el instrumento ICP-OES (Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Se, Tl y Zn) se prepararon 10 estándares en el intervalo de trabajo 0.01 mg/L a 10 mg/L como se muestra en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. Preparación de la curva de calibración.

# Estándar	Concentración (mg/L)	Volumen de alícuota (µL)	Volumen de Aforo (mL)	Solución utilizada
1	0.01	100	10.0	Estándar 6 (1.0 mg/L)
2	0.05	500	10.0	
3	0.10	100	10.0	Estándar 10 (10.0 mg/L)
4	0.25	250	10.0	
5	0.50	500	10.0	
6	1.00	100	10.0	Solución QCS-26-R (100 mg/L)
7	2.50	250	10.0	
8	5.00	500	10.0	
9	7.50	750	10.0	
10	10.00	1000	10.0	

### b) Controles de Calidad y criterios de aceptación, ICP-OES

Durante las mediciones por ICP-OES es importante mantener controles de calidad con el fin de dar confianza en los resultados y evaluar la precisión, limpieza y exactitud de las mediciones. En las mediciones por ICP-OES los controles de calidad que se usan son tanto iniciales como continuos. Los controles de calidad iniciales son blanco, estándar de verificación inicial y las soluciones de interferencias, mientras que los controles de calidad continuos son un blanco y un estándar de verificación cada 10 muestras. Los estándares de verificación se preparan a partir del material de referencia certificado (MRC) QCS-26-R a una concentración conocida de analito (2 mg/L). Los controles de calidad y los criterios de aceptación utilizados se muestran en detalle en la tabla 2.7.

Tabla 2.7. Control de calidad dentro del instrumento ICP-OES.

Control de calidad	Concentración	Volumen preparado	Criterio de aceptación
Blanco inicial	H <sub>2</sub> O-HNO <sub>3</sub> 2 % V/V	2.0 L	< LD
Verificación inicial	2.0 mg/L	10.0 mL	±10%
Blanco continuo	H <sub>2</sub> O-HNO <sub>3</sub> 2 % V/V	500.0 mL	<LD
Verificación continúa	2.0 mg/L	25.0 mL	±10%
Estándar 10 mg/L	10.0 mg/L	10.0 mL	±5%
Interferente	1.0-10.0 mg/L	10.0 mL	±20%

### **c) Procedimiento de lectura de muestras**

1. Preparación de la curva de calibración, Tabla 2.6.
2. Preparación de controles de calidad, Tabla 2.7.
3. Encender el espectrómetro de emisión atómica acoplado a un plasma de inducción (ICP-OES).
  - 3.1 Comprobar que las líneas de extracción y entrada se encuentran fijadas al instrumento ICP-OES y que el filtro de aire no esté bloqueado.
  - 3.2 Encender el sistema de extracción del laboratorio.
  - 3.3 Asegurar que las líneas de gas estén conectadas al instrumento ICP-OES.
  - 3.4 Encender el sistema de refrigeración de agua y que se encuentre a la presión y temperatura correcta (55 psi y 20 °C)
  - 3.5 Encender el suministro de gas Argón 99.998% (4.8 Plasma) asegurarse que la presión de suministro sea de 80 psi.
  - 3.6 Comprobar que todos los componentes del instrumento estén en buenas condiciones y listos para su uso.
  - 3.7 Comprobar que la puerta del compartimiento para el plasma esté correctamente cerrada.
4. Iniciar el software ICP Expert. (figura 2.7)
  - 4.1 Abrir la ventana de instrumento y verificar que las condiciones para encender el plasma sean las correctas, los iconos de las diferentes condiciones deben de mostrarse en verde (óptica, bomba peristáltica, cámara de nebulizador, RF, etc.), si alguno no se encuentra en verde corregir la condición. (figura 2.8)
  - 4.2 Encender el plasma, se recomienda un tiempo de calentamiento de 20 minutos después del encendido del plasma. (figura 2.9)
  - 4.3 Colocar el tubo de muestra de la bomba peristáltica en la solución de limpieza y el tubo de drenaje en el recipiente de drenaje y activar la bomba peristáltica en flujo normal.

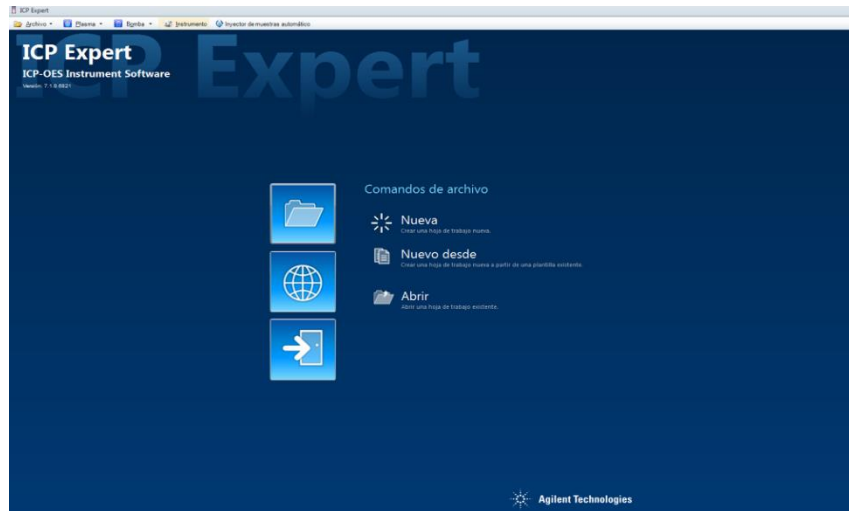


Figura 2.7 Ventana de inicio del software ICP Expert



Figura 2.8 Verificación de condiciones óptimas.



Figura 2.9 Encendido del plasma.

## 5. Desarrollo del método de medición en el software e inicio de lecturas.

5.1 Hacer clic en **Nueva** en la página de inicio o en el menú Archivo.

5.2 En la pestaña “**Elementos**” seleccionar los elementos y las longitudes de onda que se desean utilizar en este caso las recomendadas en la norma y por el instrumento. (figura 2.10) Y activar la casilla QC (controles de calidad) para activar la pestaña QC.

5.3 Abrir la pestaña de “**Condiciones**” en esta establecer las condiciones de lectura para los elementos seleccionados, como ejemplo: los tiempos de lectura, el número de repeticiones, etc. De manera que sean las óptimas para el equipo y método. En esta pestaña también se selecciona el uso del inyector de muestras automático o si el paso de las muestras será manual. (Figura 2.11)

5.4 En este proyecto se usó el inyector de muestras automático, por lo cual en la pestaña “**Inyector de muestras automático**” seleccionar las gradillas y la profundidad de la sonda para el análisis.

5.5 Abrir la pestaña “**Patrones**” introducir la concentración de los elementos dependiendo del MRC que se utilice, así como añadir el número de disoluciones estándar a utilizar junto a su concentración.

5.6 En la pestaña “**QC**” se ingresan los controles de calidad, seleccionar y activar los controles de calidad necesarios (blanco inicial, verificación inicial, verificación continua, etc.), junto a sus criterios de aceptación (Tabla 2.7) (figura 2.12)

5.7 Hacer clic en “**Secuencia**” para definir el número de muestras, el tipo de solución y editar las etiquetas de las muestras. Cada 10 muestras se analiza un Blanco continuo y una verificación continua. Y al finalizar el análisis se analiza la solución interferente, un Blanco continuo y una verificación continua. (figura 2.13)

5.8 En la pestaña de “**Análisis**” iniciar la medición dando clic en **Ejecutar** en el menú superior de la ventana. (Figura 2.14 y 2.15)

Elemento seleccionado: Cd

Long. de onda (nm)	Ion	Intensidad	Ord.
214.439	II	30469.0	1
226.502	II	38378.5	2
228.802	I	13915.5	3
361.051	I	1362.0	4
326.105	I	971.0	5
508.582	I	1795.9	6
340.365	I	379.2	7
230.662	I	103.4	8
219.463	II	36.0	9
231.275	II	81.2	10
479.991	I	696.4	11
223.986	I	26.8	12
361.287	I	206.7	13
298.862	I	79.8	14
232.929	I	30.4	15
346.766	I	79.5	16
226.742	I	21.6	17

Simbolo	Long. de onda (nm)	Ion	Intensidad
Ti	214.362	I	7.8
V	214.371	II	17.6
Re	214.408	II	49.2
Nf	214.408	II	109.4
Mo	214.408	II	8.4
Cr	214.408	II	12.8
As	214.409	I	12.2
Hf	214.416	II	4.6
Pt	214.424	II	2599.5
Cd	214.439	II	30469.0
Re	214.444	I	5.5
Fe	214.445	I	1.5
Nb	214.449	II	17.6
Mo	214.454	II	0.3
Fe	214.467	I	0.7
Mo	214.465	II	0.4
Hf	214.473	II	3.4
Sb	214.495	I	139.9
Fe	214.519	I	5.6
Co	214.545	I	1.6
Al	214.595	I	13.4

Figura 2.10 Pestaña elementos.

Etiqueta (Long. de onda nm)	Tipo	Corrección de fondo	Número de píxeles	Ajuste de condición
Cr (205.560 nm)	Analito	Adaptado	2	1
Cr (206.158 nm)	Analito	Adaptado	2	1
Cr (206.550 nm)	Analito	Adaptado	2	1
Cr (267.716 nm)	Analito	Adaptado	2	1
Ni (216.555 nm)	Analito	Adaptado	2	1
Ni (231.604 nm)	Analito	Adaptado	2	1
Pb (182.143 nm)	Analito	Adaptado	2	2
Pb (217.000 nm)	Analito	Adaptado	2	2
Pb (220.353 nm)	Analito	Adaptado	2	1
Pb (220.353 nm)	Analito	Adaptado	2	2
Se (196.026 nm)	Analito	Adaptado	2	2
Se (203.985 nm)	Analito	Adaptado	2	2
Ti (190.794 nm)	Analito	Adaptado	2	1
Ti (190.807 nm)	Analito	Adaptado	2	1
Ti (216.789 nm)	Analito	Adaptado	2	1
Ti (251.032 nm)	Analito	Adaptado	2	1

Condiciones comunes

Rápido:

Velocidad de bombeo (pm): 12

Introducción de muestra:  Manual  Inyector de muestras automático

Retraso de toma de muestra (s): 17  Bombeo rápido

Tiempo de lavado (s): 12  Bombeo rápido

Inyección de oxígeno:

Condiciones de medición

Tiempo lectura (s): 5  Flujo de nebulizador (L/min): 0.70

Potencia de RF (kW): 1.20  Flujo de plasma (L/min): 12.0

Tiempo estabilización (s): 7  Flujo aux. (L/min): 1.00

Modo de visualización: Real  Flujo auxiliar (L/min): 0.00

Altura de visualización (mm): 8

Usar varias condiciones

Figura 2.11 Pestaña condiciones.

Resumen

Elementos

Condiciones

Patrones

**QC**

Secuencia

inyector de muestras automático

Análisis

### Soluciones QC

Tipo QC: Blanco de calibración continuo

Nombre de QC	Tipo QC	Acción de error
Blanco con	Blanco de ca...	Marcar y continuar
Blanco in	ICB	Marcar y continuar
Verif in	ICV	Marcar y continuar
Verif con	Verificación ...	Marcar y continuar
STD 10 mg/L	Verificación ...	Marcar y continuar
Interf	Verificación ...	Marcar y continuar

### Verif con

Notificar valor: MeasuredConc / DefinedConc \* 100

Prueba de paso: ReportValue >= LowerLimit and ReportValue <= UpperLimit

Marca de fallo: Q

### Límites

Elemento	Concentración definida	Unid.	Límite mínimo	Límite máximo
Ag (328.068)	2.00	ppm	90%	110%
As (188.980)	2.00	ppm	90%	110%
As (193.696)	2.00	ppm	90%	110%
Ba (233.527)	2.00	ppm	90%	110%
Ba (455.403)	2.00	ppm	90%	110%
Ba (614.171)	2.00	ppm	90%	110%
Be (313.042)	2.00	ppm	90%	110%
Be (313.107)	2.00	ppm	90%	110%
Cd (214.439)	2.00	ppm	90%	110%
Cd (228.502)	2.00	ppm	90%	110%
Cr (205.560)	2.00	ppm	90%	110%

Figura 2.12 Pestaña QC.

Resumen

Elementos

Condiciones

Patrones

QC

**Secuencia**

inyector de muestras automático

Análisis

### Muestras y calibración

Número de muestras: 80

Calibración cada (muestras): 20

### Pruebas de QC

Nombre de QC	Tipo QC	Contabilizar como muestra cuando se inserte manualmente
Blanco con	Blanco de calibración continuo	<input type="checkbox"/>
Blanco in	ICB	<input type="checkbox"/>
Verif in	ICV	<input type="checkbox"/>
Verif con	Verificación continua de la calibración	<input type="checkbox"/>
STD 10 mg/L	Verificación continua de la calibración	<input type="checkbox"/>
Interf	Verificación continua de la calibración	<input type="checkbox"/>

### Al finalizar la secuencia

Establecer velocidad de bombeo (rpm): 12

Apagar el plasma y la bomba

Apague el plasma y reduzca la velocidad de bombeo

Gradilabuto	Etiqueta de disolución	Tipo de disolución	Peso (g)	Volumen (ml)	Dilución
Estándares de calibración					
S1:1	STD 10 mg/L	STD 10 mg/L			
S1:1	Blanco in	Blanco in			
S1:13	Verif in	Verif in			
S1:24	Interf	Interf			
S1:1	Blanco con	Blanco con			
S1:12	Verif con	Verif con			
1:1	DA LEA bico	Muestra	1.0	1.0	1.0
1:2	DA LEA bico add	Muestra	1.0	1.0	1.0
1:3	DA LEA 765 1	Muestra	1.0	1.0	1.0
1:4	DA LEA 765 4	Muestra	1.0	1.0	1.0
1:5	DA LEA 765 2 1:2	Muestra	1.0	1.0	1.0
1:6	DA LEA 765 5	Muestra	1.0	1.0	1.0
1:7	DA LEA 765 3	Muestra	1.0	1.0	1.0
1:8	DA LEA 765 1 1:2	Muestra	1.0	1.0	1.0
1:9	DA LEA 765 4 1:2	Muestra	1.0	1.0	1.0
1:10	DA LEA 765 2 1:2	Muestra	1.0	1.0	1.0
S1:1	Blanco con	Blanco con			
S1:12	Verif con	Verif con			
1:11	DA LEA 765 5 1:2	Muestra	1.0	1.0	1.0

Figura 2.13 Pestaña secuencia.

Resumen

Elementos

Condiciones

Patrones

QC

Secuencia

inyector de muestras automático

Análisis

Alterar resultados

Gradilabuto	Etiqueta de disolución	As	Ag	Cd	Cu	Cr	Co	Ca	206	208	210
S1:1	Blanco	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S1:2	Estándar 1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
S1:3	Estándar 2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
S1:4	Estándar 3	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
S1:5	Estándar 4	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
S1:6	Estándar 5	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
S1:7	Estándar 6	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
S1:8	Estándar 7	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
S1:9	Estándar 8	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
S1:10	Estándar 9	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
S1:11	Estándar 10	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
S1:111	STD 10 mg/L	8.242	8.88	8.84	14.412	8.82	8.90	8.88	8.74		
S1:11	Blanco in	0.025	0.025	0.015	0.025	0.015	0.025	0.015	0.025		
S1:13	Verif in	1.96	1.96	2.02		1.97	2.03	2.01			
S1:24	Interf										
S1:1	Blanco con										
S1:12	Verif con										
1:1	DA LEA bico										
1:2	DA LEA bico add										
1:3	DA LEA 765 1										
1:4	DA LEA 765 4										

Concentración: Intermedial

Méda: 0.50

SD: N/C

U/C: 8.76

U/C: 0.50

U/C	Méda	Concentración	Intermedial
U/C 1	0.50	1765.60	
U/C 2	0.50	1781.84	
U/C 3	0.50	1763.35	

Gradilabuto: Cu (214.439 nm), Estándar 5, Gradilla 91 Tubo 0

Gradilabuto: Cu (214.439 nm) Calibración

Drift/medida = 3834.26 \* Concentración + 9.32

Coeficiente de correlación: 0.99992

Figura 2.14 Pestaña análisis.



Figura 2.15 Ejecutar.

6. **Curva de calibración:** Leer la curva de calibración y asegurar de que esta cumpla con los criterios de calidad antes de proseguir con el análisis de las muestras.

7. Analizar si las muestras y los controles de calidad de acuerdo con la secuencia establecida (punto 5.7). verificar que los controles de calidad cumplan con sus criterios de aceptación. De no cumplir se recalibra el equipo y se reanalizan las últimas 10 muestras.

8. Al finalizar el análisis guardar los datos y exportar el archivo a una hoja de Excel. (figura 2.16)

9. Realizar el tratamiento de datos pertinente.



Figura 2.16 Guardar los datos.


## 2.5 Verificación del método de preparación de la muestra de jal siguiendo la NOM-141-SEMARNAT-2003 para la extracción de metales y metaloides solubles y la confirmación del método por medición del extracto en ICP-OES

La verificación del método consiste en la preparación de muestras mediante una extracción sólido-líquido (lixiviación) y la posterior determinación de los elementos extraíbles por medio de ICP-OES. La validación sigue los criterios de aceptación señalados en la tabla 2.4.



En esta verificación se utilizó un jal de referencia interno como material de referencia. Dicho jal cumple con las características para su utilización como material de referencia de acuerdo con estudios previos realizados a esta muestra (Tabla 2.8) (Ocampo, 2018).

Tabla 2.8. Características del jal de referencia interno.

Muestra (clave de campo)	Clave	Lugar de procedencia	Apariencia
Jal Oxidado ( <i>Jal de referencia</i> )	447-15	Taxco, Gro., México Presa de Guadalupe	

#### a) Preparación de muestra (jal de referencia)

Tratamiento previo: Dejar secar la muestra en el horno de secado durante 24 horas, homogeneizarla aplicando el método de cuarteo (NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, 2013).

#### b) Controles de Calidad y criterios de aceptación, Lixiviación

Los lotes de muestras en la preparación tienen controles de calidad para monitorear que no haya pérdidas, contaminación o interferencias de matriz durante el proceso de lixiviación y/o posterior a este. Los controles de calidad utilizados se enlistan en la tabla 2.9.

Tabla 2.9. Controles de calidad y criterios de aceptación para el procedimiento de Lixiviación.

Control de Calidad	Metodología	Criterio de aceptación
Blanco	Agua; volumen: 1400 mL	<LD
Blanco adicionado	Adición de 1.0 mg/L de QCS-26; volumen: 1400 mL	Recobro: $\pm 20 \%$
Muestras duplicadas	Todas las muestras tienen duplicado	Desviación estándar relativa (DER) $\pm 20 \%$
Muestras Adicionadas post lixiviación	Adición de 1.0 mg/L de QCS-26	Recobro: $\pm 20 \%$

**c) Prueba para realizar la extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub>**

1. Se pesó y taró el recipiente donde se colocó la muestra utilizando la balanza analítica.
2. Se pesaron 70.0000 g de jal seco.
3. Se preparó la solución extractante (H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> a pH $\approx$  5.5  $\pm$  0.2) burbujeando aire.
4. Se añade la solución extractante a la muestra de jal dentro del frasco que será utilizado durante la agitación hasta que alcance una relación en mL de solución 20 veces el peso en gramos del contenido de sólidos de jal. Para 70.0000 g se requieren 1400 L de solución.
5. Se prepararon los controles de calidad: blanco (Blco), blanco adicionado (Blco add) y muestras duplicadas (etiquetada como xxxx-xx dup\*).
6. Se colocaron las muestras en el equipo de agitación axial e inició la agitación continua por 18  $\pm$  0.25 horas a 29  $\pm$  2 rpm a temperatura ambiente.
8. Finalizada la agitación, la muestra se dejó reposar durante 5 minutos. Después de este periodo se filtraron las muestras a presión utilizando una membrana de poro 0.45  $\mu$ m.
9. El pH del extracto colectado se midió con un electrodo de vidrio en el potenciómetro previamente calibrado.
10. El extracto filtrado y colectado se acidificó con ácido nítrico concentrado hasta llegar a un valor de pH < 2.
11. Se cuantificaron los metales y metaloides (MM) en el extracto por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).

Nota: \* Etiqueta xxxx-xx: clave de muestra; ejemplo 0622-15.

#### **d) Determinación de elementos en jales por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado**

Para la determinación de los elementos solubles en el equipo ICP-OES se llevan a cabo los pasos mostrados en el apartado **2.4.1 Metodología de espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado**, preparando la curva de calibración, los controles de calidad del sistema ICP-OES y llevando a cabo el procedimiento señalado.

Los datos obtenidos de los controles de calidad utilizados se analizan para verificar el cumplimiento de los criterios de aceptación respectivos.

### **2.6 Desarrollo y validación de un método de preparación alternativo para la extracción de los elementos solubles y la confirmación del método por medición del extracto en ICP-OES**

#### **a) Preparación de muestra**

Se utilizó el mismo jal de referencia interno (Tabla 2.8) como material de referencia en esta validación el cual ya se había secado y homogeneizado.

#### **b) Controles de Calidad y criterios de aceptación, Lixiviación**

Al igual que en el procedimiento de preparación indicado en la norma, los lotes de muestras contienen los mismos controles de calidad para monitorear que no haya pérdidas o interferencias de matriz durante el proceso de lixiviación y/o posterior a este. Los controles de calidad utilizados se muestran en la tabla 2.9.

#### **c) Prueba para realizar la extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub>**

1. Se pesó y taró el recipiente donde se colocó la muestra utilizando la balanza analítica.
2. Se pesaron 5.0000 g de jal seco.
3. Se preparó la solución extractante (H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> a pH $\approx$  5.5  $\pm$  0.2) burbujeando aire.

4. Se añadió la solución extractante a la muestra de jales dentro del frasco para la agitación hasta una relación en mL de solución 20 veces el peso en gramos del contenido de sólidos de jal. Para 5.0000 g se requieren 100 mL de solución.
5. Se prepararon los controles de calidad: Blco, Blco add y muestras duplicadas.
6. Se colocaron las muestras en el equipo de agitación axial e inició la agitación continua por  $18 \pm 0.25$  horas a  $29 \pm 2$  rpm a temperatura ambiente.
8. La muestra se dejó reposar durante 5 minutos. Después de este periodo se filtraron las muestras a presión utilizando una membrana de  $0.45 \mu\text{m}$ .
9. El pH del extracto colectado se midió con un electrodo de vidrio en un potenciómetro.
10. El extracto filtrado colectado se acidifico con ácido nítrico concentrado hasta llegar a un valor de  $\text{pH} < 2$ .
11. Se cuantificaron los MM en el extracto por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)

Se decidió utilizar 5.0000 g para el método alterno por ser una cantidad considerada representativa de la muestra; debido a que otros métodos donde se analizan jales por ejemplo: En la prueba de balance ácido-base para jales que contienen sulfuros de metales de la NOM-141-SEMARNAT-2003 se ocupan 2.0000 g de muestra para la medición cualitativa de carbonatos y el poder de neutralización, así como también en la determinación de concentraciones totales por digestión acida parcial de acuerdo con la EPA 3051A (U.S. EPA, 2007) se usan 0.4000 g de sólido.

#### **d) Determinación de elementos en jales por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado**

Para la determinación de los elementos solubles por ICP-OES se llevan a cabo los pasos mostrados en el apartado **2.4.1 Metodología de espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado**, preparando la curva de calibración, los controles de calidad del sistema ICP-OES y llevando a cabo el procedimiento señalado.

Los datos obtenidos de los controles de calidad utilizados en cada lote de preparación se analizan para verificar el cumplimiento de los criterios de aceptación respectivos.

## 2.7 Comparación de ambos métodos de extracción de metales y metaloides analizando muestras de jales

En el laboratorio se recibieron 8 muestras de jales de diferentes características. En el análisis de estas muestras se utilizaron ambos métodos validados de preparación y los constituyentes tóxicos se determinaron por ICP-OES. Las muestras de jales provienen de: Chihuahua, Colima, Guerrero y Michoacán y sus características físicas se enlistan en la tabla 2.10

Adicionalmente en la caracterización de las muestras reales se realizaron digestiones ácidas parciales, tomando como referencia el método EPA 3051A (U.S. EPA, 2007) y un análisis en FRX método EPA 6200 (U.S. EPA, 2006).

Tabla 2.10. Clave, sitio y Apariencia de los jales utilizados.









Muestra (clave de campo)	Clave	Lugar de procedencia	Apariencia
Jal Gris	0594-16	Taxco, Gro., México Presa Foster	
Jal oxidado	0622-16	Taxco, Gro., México Presa "La Concha"	
Jal oxidado	0632-16	Taxco, Gro., México Presa "El Fraile"	
Jal oxidado	2695-17	Chihuahua, Plomosas	

Tabla 2.10. Clave, sitio y Apariencia de los jales utilizados. (continuación)

Muestra (clave de campo)	Clave	Lugar de procedencia	Apariencia
Jal gris vaso superficial	JGV-17	Colima, Presa Guásimas-Peña Colorada	
Jal gris talud norte superficial	JGTN-17	Colima, Presa Guásimas-Peña Colorada	
Jal gris húmedo	JSUP12	Lázaro Cárdenas, Michoacán; mina de Hierro	
Jal gris húmedo	JSUP13	Lázaro Cárdenas, Michoacán; mina de Hierro	

#### a) Preparación de muestra

Tratamiento previo: Las muestras se homogeneizaron y se realizó la determinación del contenido de sólidos de acuerdo con la NOM-141-SEMARNAT-2003.

#### Determinación del contenido de sólidos

El contenido de sólidos se expresa como la fracción de sólidos.

- i) Se secaron dos recipientes de capacidad adecuada al tamaño de las muestras (aproximadamente 50 g), a una temperatura de  $104 \pm 2^\circ\text{C}$ ; en el horno de secado hasta que se alcanzó un peso constante.
- ii) Se colocaron en cada recipiente aproximadamente 50.0000 g de la muestra a analizar. Se pesaron los recipientes con las muestras para determinar el peso  $\pm 0.1$  (PH).
- iii) Las muestras se secaron durante 20 horas a  $104 \pm 2^\circ\text{C}$ . Se enfrió la muestra en el desecador a temperatura ambiente y se registró el peso  $\pm 0.1$  g (Ps).

iv) Se calculó la fracción de sólido:  $FS = Ps / PH$

Donde:

FS= fracción de sólidos

Ps= peso en gramos de la muestra después del secado

PH= peso en gramos de la muestra húmeda (antes del secado).

La determinación se realizó por duplicado (SEMARNAT, 2004).

### **b) Extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub> y determinación elementos en jales por ICP-EOS**

Se llevó a cabo la extracción de solubles por duplicado para cada jal de acuerdo con ambos procedimientos especificados en los apartados **2.5** y **2.6**.

Cabe destacar que no se llevó a cabo la extracción de todos los jales en un solo lote, la siguiente tabla especifica de qué manera se realizaron dichas extracciones.

Tabla 2.11. Secuencia de extracciones.

<b>Lote</b>	<b>Clave</b>	<b>Método</b>
1	0622-16	NOM-141 y Alternativo
	0632-16	
2	0594-16	
	2695-17	
3	JGV-17	
	JGTN-17	
4	JSUP 12	
	JSUP 13	

### **c) Determinación de elementos en jales por espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado**

Para la determinación de los elementos solubles en ICP-OES se llevaron a cabo los pasos mostrados en el apartado **2.4.1 Metodología de espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado**, preparando la curva de calibración, los controles de calidad del sistema ICP-OES llevando a cabo el procedimiento señalado.

Los datos obtenidos se analizaron para verificar el cumplimiento de los criterios de aceptación respectivo.

## 2.8 Caracterización adicional para la determinación de concentraciones totales por digestión ácida y determinación de la homogeneidad en las muestras de jales

### a) Determinación de concentraciones totales por digestión ácida parcial

La digestión ácida parcial se llevó a cabo con base en la metodología de la EPA 3051A (U.S. EPA, 2007); dicho método describe que la digestión se debe llevar a cabo con 10.000 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y 0.4000 g de sólido (jal); las condiciones de operación del horno de microondas Ethos Easy para este análisis se describen en la tabla 2.12. En la tabla 2.13 se muestran los controles de calidad usados en la digestión y sus criterios de aceptación.

Tabla 2.12. Condiciones de operación, Digestión ácida.

<b>Etapas</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Temperatura °C</b>
<b>Rampa de temperatura</b>	15	20 > T <175
<b>Tiempo de estabilización</b>	5	175
<b>Tiempo de enfriamiento</b>	45	T<175

Tabla 2.13. Controles de calidad, Digestión ácida.

<b>Control de calidad</b>	<b>Metodología</b>	<b>Criterio de aceptación</b>
Blco	HNO <sub>3</sub> concentrado.	< LD
Blco add	Adición de 1 mg/L	Recobro: ± 20 %
Muestra adicionada	Adición de 1 mg/L	Recobro: ± 20 %
Muestra duplicada	Duplicado de una misma muestra.	Recobro: ± 20 %

Una vez concluido el programa de digestión, la muestra se enfría, se filtra con papel filtro Whatmann No. 40 y con agua acidificada se llega a un volumen de aforo de 50.0 mL en un matraz volumétrico. El digerido se analizó para la determinación de los elementos normados en la NOM-141-SEMARNAT-2003 se llevó a cabo por ICP-OES usando en procedimiento descrito en el apartado 2.4.1.



## b) Análisis con Fluorescencia de rayos X

Se realizó un estudio para determinar la homogeneidad de las muestras con un equipo portátil de fluorescencia de rayos X de acuerdo con la EPA 6200 (U.S. EPA, 2006). El modo de medición que se ocupó fue: modo suelos en el cual se hace incidir en el residuo minero tres rayos de diferentes intensidades durante 60 segundos cada uno; la muestra se recubre con una película fina en forma de círculos pre cortados con un tamaño de 63.5mm, tipo Milar® con un espesor de 0.6  $\mu\text{m}$ . Los elementos que se determinaron fueron: As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Se, V, Zn. Se realizaron 10 ensayos independientes de cada muestra con 3 repeticiones cada una y un duplicado como control de calidad.

Tabla 2.14. Controles de calidad, FRX.

Control de calidad	Metodología	Criterio de aceptación
Ficha Calcheck (acero inoxidable)	Calibración (verificación inicial)	Resolución: 145-155 eV Índice: 64,000- 66,000 cps
Blanco ( $\text{SiO}_2$ )	Verificación inicial y final	<LD
NIS2710a	Verificación inicial y final	Recobro: $\pm 20 \%$
NIS2711a	Verificación inicial y final	Recobro: $\pm 20 \%$
2427-17	Verificación inicial y final	Recobro: $\pm 20 \%$
Muestra duplicada	Realizar una muestra duplicada cada 10 muestras.	Desviación estándar relativa (DER) $\pm 15 \%$

Todos los elementos detectados deben cumplir con un DER  $\pm 15 \%$  en las repeticiones realizadas.

### Nota: Limpieza del material

Todo el material ocupado en este proyecto paso por un proceso de limpieza en etapas de la siguiente manera:

- El material debe de estar libre de residuos. Quitar etiquetas y/o marcas de material.
- Se enjuaga con agua corriente 2 veces.
- Se sumerge el material en jabón libre de fosfatos (Hyclean) durante 2 h mínimo.
- Tallar con fibra o cepillo el material.
- Se enjuaga con agua corriente hasta que el jabón sea eliminado.
- Se sumerge en ácido nítrico (grado técnico) al 10 % durante 2 h.
- Se enjuaga 2 veces con agua corriente.

- Se enjuaga con agua destilada 2 veces y después con agua desionizada.
- Finalmente, se deja secar colocando el material boca abajo en un área limpia, libre de corrientes de aire.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Validación del método de medición de los elementos normados (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se), por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)

La primera parte del trabajo fue la validación del método de medición por ICP-OES, los parámetros evaluados son: el intervalo lineal, el coeficiente de correlación, la sensibilidad, el límite de detección, el límite de cuantificación, la repetibilidad, el recobro y la precisión intermedia. A continuación, se dará un ejemplo de la obtención de cada parámetro para el elemento Cd y este mismo tratamiento de datos se repite para todos los elementos a analizados. Las tablas de resultados del procesamiento del resto de los elementos se presentan en el ANEXO A.

##### 3.1.1 Procesamiento de datos

**Elemento:** Cd

**$\lambda$  (nm):** 226.5, se refiere a la longitud de onda en que fue medido el elemento en el sistema ICP y coincide en este caso con ser la recomendada por la NOM-141.

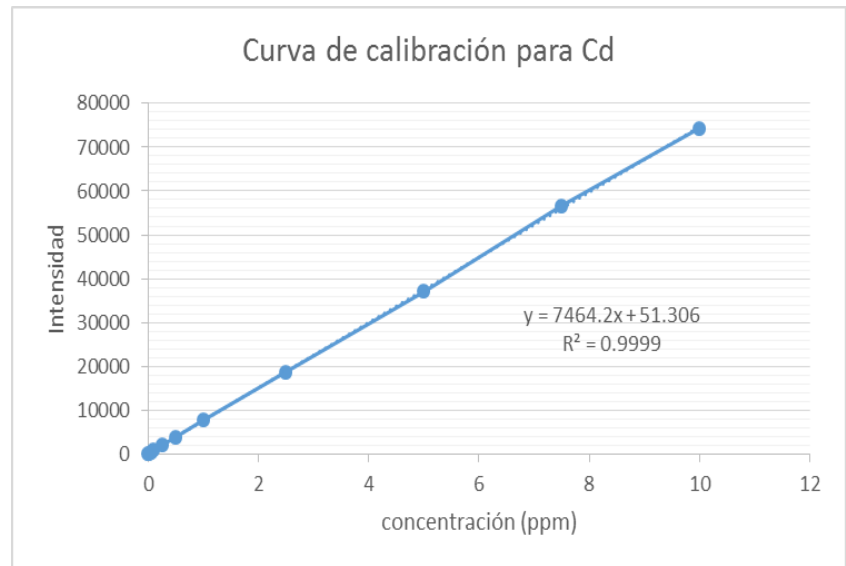
**Intervalo lineal (IL).** Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones de analito, sobre los cuales el método puede aplicarse, dentro de este puede existir un intervalo de respuesta lineal donde la respuesta tiene una relación lineal con el analito.

El intervalo de trabajo se estableció con base en una validación previa del equipo de medición, para ello se prepararon en este caso curvas de calibración usando como el extremo inferior el límite de detección práctico de 0.01 mg/L establecido anteriormente y en el extremo superior la concentración está dada por la respuesta del instrumento para

mantener la linealidad, en este caso 10.0 mg/L, tomando 10 puntos en diferentes concentraciones además del blanco, como se muestra en la tabla 3.1 y la gráfica 3.1.

Tabla. 3.1. Curva de calibración para Cd.

Concentración	Intensidad (cps)
0	13.71
0.01	91.81
0.05	393.09
0.1	780.21
0.25	1911.85
0.5	3773.75
1	7650.02
2.5	18692.83
5	37114.21
7.5	56660.61
10	74343.5



Gráfica 3.1. Curva de calibración para Cd.

En la tabla 3.1 se puede observar el intervalo de trabajo evaluado de 0 a 10 mg/L, así como la respuesta del instrumento (ICP-OES), que en este caso es la intensidad en cuentas por segundo (cps). Mientras que en la gráfica 3.1 se observa que la curva de calibración es lineal entre la intensidad y la concentración en el intervalo de concentración de 0.01 a 10 mg/L, para cadmio.

**Coefficiente de correlación (r).** Para comprobar la linealidad se obtiene el coeficiente de correlación de Pearson que es una medida de la relación lineal entre dos variables aleatorias cuantitativas. El coeficiente de correlación de la curva de calibración de Cd se calculó de la siguiente manera y tiene un valor de 0.99997:

$$r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x * \sigma_y} = 0.99997$$

Dónde:  $\sigma_{xy}$  es la covarianza de la intensidades respuesta en la curva de calibración y  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  son las desviaciones típicas de la concentración e intensidad obtenidas, las cuales se calculan de la siguiente manera.

$$\sigma_{xy} = \frac{\sum x_i * y_i}{n} - \bar{x} * \bar{y} \quad ; \quad \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad ; \quad \bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}$$

Dónde: x: es la concentración; y: es la intensidad; n: es el total de puntos en la curva en este caso es igual a 11; y  $\bar{x}, \bar{y}$ : son las medias aritméticas de la concentración y la intensidad.

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n} - \bar{x}^2} \quad ; \quad \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad ; \quad \sigma_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2}{n} - \bar{y}^2} \quad ; \quad \bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}$$

Dónde: x: es la concentración; y: es la intensidad; n: es el total de puntos en la curva en este caso es igual a 11; y  $\bar{x}, \bar{y}$ : son las medias aritméticas de la concentración y la intensidad respectivamente.

**La sensibilidad** se obtiene del análisis de mínimos cuadrados y se define como “El cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio del estímulo.” La sensibilidad es la pendiente de la curva calibración, es decir, el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito, cuando se ha establecido que la respuesta es lineal con respecto a las concentraciones del intervalo de lineal. Se calcula bajo el siguiente modelo matemático:

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = 7464.2$$

Dónde: x: es la concentración; y: es la intensidad; n: es el total de puntos en la curva en este caso es igual a 11; y  $\bar{x}, \bar{y}$ : son las medias aritméticas de la concentración y la intensidad. La sensibilidad para Cd en la longitud de 226.5 nm es de 7464.2.

**El límite de detección (LD).** Se estima para continuar con la obtención de los parámetros de validación y se define como “La menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba” (Morrillas et al., 2016) cuando se realiza un análisis de trazas es importante saber cuál es la concentración más baja del analito que puede detectarse confiablemente por el método.

Se calcula con el siguiente modelo:

$$LD = \frac{3 * s}{m} = 0.01 \text{ mg/L}$$

Dónde: s: desviación estándar de la intensidad para las repeticiones de concentración 0.1 mg/L realizadas, y m: es la pendiente de la curva de calibración.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i * \bar{x})^2}{n - 1}} \quad ; \quad \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Dónde: x: es la intensidad obtenida del ICP en la medición;  $\bar{x}$ : son las medias aritméticas de la intensidad; n: es el número de mediciones realizadas.

Los datos obtenidos, para las lecturas de las 10 repeticiones de concentraciones de 0.1 mg/L con las

cuales se estiman los límites de detección y cuantificación, se muestran en la tabla 3.2, así como la desviación estándar.

Tabla 3.2. Datos para cuantificación del LD y LC.

Muestra	Intensidad cuentas/s
0.1 mg/L rep 1	790.77
0.1 mg/L rep 2	782.58
0.1 mg/L rep 3	796.7
0.1 mg/L rep 4	798.02
0.1 mg/L rep 5	802.76
0.1 mg/L rep 6	809.3
0.1 mg/L rep 7	792.82
0.1 mg/L rep 8	804.41
0.1 mg/L rep 9	782.81
0.1 mg/L rep 10	803.78
<b>s</b>	9.12

**Límite de cuantificación (LC):** Se define como “La menor concentración de un analito que puede determinarse con una precisión (repetibilidad) y una exactitud aceptable bajo las condiciones establecidas de la prueba”(Morrillas et al., 2016). Es un valor indicativo y no deberá usarse en la toma de decisiones. Se calculó usando los datos de la tabla 3.2 y aplicando el siguiente modelo matemático.

$$LC = \frac{10 * s}{m} = 0.02 \text{ mg/L}$$

Dónde: s: desviación estándar de la intensidad para las repeticiones de concentración 0.1 mg/L realizadas, y m: es la pendiente de la curva de calibración.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i * \bar{x})^2}{n - 1}} \quad ; \quad \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Dónde: x: es la intensidad obtenida del ICP en la medición;  $\bar{x}$ : son las medias aritméticas de la intensidad; n: es el número de mediciones realizadas.

Es importante mencionar que para Cd los límites de detección y cuantificación (LD y LC) obtenidos cumplen con lo establecido en la NOM-141-SEMARNAT-2003 para establecer si un jal es peligroso por su toxicidad (Tabla 3.3).

Tabla 3.3. Concentraciones del lixiviado que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente.

Elemento	Ag	As	Ba	Cd	Cr	Ni	Pb	Se
Concentración máxima permitida (mg/L)	5.0	5.0	100.0	1.0	5.0	5.0	5.0	1.0

**La repetibilidad:** La evaluación de la precisión se realiza por medio de este parámetro, calculado como la desviación estándar relativa (DER); La repetibilidad se define como “La proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando realizadas bajo las mismas condiciones de medición”(Morrillas et al., 2016). La repetibilidad permite al analista decidir si es significativa la diferencia entre análisis duplicados de una muestra bajo condiciones de repetibilidad.

La repetibilidad se calculó a partir de la preparación de 10 repeticiones independientes con una concentración de 1.0 mg/L bajo condiciones de repetibilidad y se realizó la medición en el sistema ICP-OES; la tabla con los resultados obtenidos para Cd se muestra a continuación:

Tabla 3.4. Concentraciones de Cd obtenidas bajo condiciones de repetibilidad.

Muestra	Concentración mg/L
1 mg/L rep 1	1.07
1 mg/L rep 2	1.08
1 mg/L rep 3	1.07
1 mg/L rep 4	1.08
1 mg/L rep 5	1.08
1 mg/L rep 6	1.09
1 mg/L rep 7	1.08
1 mg/L rep 8	1.07
1 mg/L rep 9	1.08
1 mg/L rep 10	1.08
<b>Promedio mg/L</b>	1.08
<b>s</b>	0.01

Para el cálculo de la desviación estándar relativa se usó el siguiente modelo matemático:

$$DER = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = 0.62 \text{ para el Cd} \quad ; \quad \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Dónde: s: es la desviación estándar de la concentración obtenida del sistema ICP-OES;  $\bar{x}$ : es la media aritmética de los valores de concentración obtenidos por el sistema ICP; n: es el número de mediciones realizadas. El resultado para Cd en la repetibilidad reportada como DER es de 0.62, cumpliendo con el criterio establecido en el plan de validación para la precisión en condiciones de repetibilidad.

**La precisión intermedia** es calculada del mismo modo como DER, evalúa la precisión del método en las condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetivos de prueba idénticos, en un mismo laboratorio, por diferentes operadores, usando un mismo equipo. Esta permite al analista decidir si es significativa la diferencia entre análisis duplicados de una muestra, a partir de la desviación estándar relativa de las pruebas ejecutadas en este caso por dos analistas (tabla 3.5).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i * \bar{x})^2}{n - 1}} \quad ; \quad \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$DER = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = 1.5 \text{ para el Cd}$$

Dónde: s: es la desviación estándar de las concentraciones obtenida del sistema ICP-OES por los dos analistas;  $\bar{x}$ : es la media aritmética de los valores de concentraciones obtenidos por el sistema ICP por los dos analistas; n: es el número de mediciones realizadas en este caso 20.

Los datos obtenidos para esta determinación se muestran en la tabla 3.5. La DER para Cd en la longitud de emisión de 226.5 nm es de 1.5, lo que cumple con los criterios de aceptación establecidos en el plan de validación.

Tabla 3.5. Concentraciones obtenidas bajo condiciones de precisión intermedia para Cd.

Muestra Analista JAHC	Concentración mg/L	Muestra Analista RDM	Concentración mg/L
1 mg/L rep 1	1.07	1 mg/L rep 1	1.04
1 mg/L rep 2	1.08	1 mg/L rep 2	1.05
1 mg/L rep 3	1.07	1 mg/L rep 3	1.04
1 mg/L rep 4	1.08	1 mg/L rep 4	1.04
1 mg/L rep 5	1.08	1 mg/L rep 5	1.06
1 mg/L rep 6	1.09	1 mg/L rep 6	1.05
1 mg/L rep 7	1.08	1 mg/L rep 7	1.05
1 mg/L rep 8	1.07	1 mg/L rep 8	1.06
1 mg/L rep 9	1.08	1 mg/L rep 9	1.06
1 mg/L rep 10	1.08	1 mg/L rep 10	1.05
<b>Promedio mg/L</b>		1.06	
<b>s</b>		0.02	
<b>DER</b>		1.5	

JAHC: Jessica Anaid Hernandez Cano.

RDM: Raquel Domínguez M.

**El porcentaje de recobro (% recobro):** Evalúa la veracidad del método de medición y se calculó a partir de la comparación entre el valor de la concentración medida y un valor de referencia (la concentración esperada) (Morrillas et al., 2016), para finalmente obtener la media aritmética de esos datos la cual será reportada como el porcentaje de recobro para Cd.

$$\% \text{ recobro} = \frac{x_i}{\text{Valor de ref.}} \times 100\%$$



$$\% \text{ recobro promedio} = \frac{\sum \left( \frac{x_i}{\text{Valor de ref.}} \times 100\% \right)}{n} = 107.8 \text{ para Cd}$$

Dónde:  $x_i$ : es la concentración medida para cada repetición reportada en la tabla 3.6, valor de referencia= 1 mg/L que es la concentración esperada, n: es el número de repeticiones realizadas en este caso 10.

Tabla 3.6. Valores de Recobro obtenido para Cd.

Valor de referencia	1 mg/L
Etiqueta	% Recobro
1 mg/L rep 1	107
1 mg/L rep 2	108
1 mg/L rep 3	107
1 mg/L rep 4	108
1 mg/L rep 5	108
1 mg/L rep 6	109
1 mg/L rep 7	108
1 mg/L rep 8	107
1 mg/L rep 9	108
1 mg/L rep 10	108
<b>% recobro promedio</b>	<b>107.8</b>

En la tabla 3.6 se muestra que el recobro para Cd es de 107.8 % cumpliendo con el criterio de aceptación establecido en el plan de validación, se considera que el método es exacto.

Este mismo tratamiento de datos se realizó para cada uno de los elementos reportados en la NOM-141-semarnat-2003 (ANEXO A), a continuación, se muestran las tablas con el resumen de resultados de los parámetros de la validación para todos los elementos normados.

Con los resultados de la repetibilidad y los valores de los certificados de calibración del material volumétrico, así como de los materiales de referencia certificados se realizó un cálculo de la **estimación de la incertidumbre** identificando las fuentes de error de la medición el cuál se muestra a detalle en el ANEXO D.

### 3.1.2 Resumen de los parámetros de validación del sistema de medición para Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se

Validar el desempeño del analista en el sistema de medición es la primera parte en este proceso de validación debido a que, como se había mencionado con anterioridad los analistas deben estar capacitados y ser competentes en el campo de estudio para minimizar errores, así como cuantificar el desempeño del instrumento de medición con el que se está trabajando, para ello se evaluaron los parámetros que se muestran en la tabla 2.3, que son el intervalo lineal, la sensibilidad, el límite de detección, el límite de cuantificación, la repetibilidad, el recobro, la precisión intermedia y la estimación de la incertidumbre expandida (factor de cobertura,  $k=2$ ), los cuales al ser aceptados según los criterios establecidos en el plan de validación refuerzan la validez y confiabilidad de los resultados obtenidos para cada elemento a determinar.

En la tabla 3.7 se muestran los parámetros de validación para Ag, As y Ba mientras que en la tabla 3.8 los parámetros de validación de Cd, Cr, Ni, Pb y Se que son todos los elementos normados.

Tabla 3.7. Parámetros de validación obtenidos para los elementos Ag, As y Ba.

Parámetro	Validación del sistema ICP-OES				
	Ag	As	As	Ba	Ba
$\lambda$ (nm)	328.1	189.0	193.7	233.5	455.4
IL (mg/L)	1.0 - 10.0	0.05 - 10.0	0.25 - 10.0	0.01-10.0	0.01-1.0
Coeficiente de correlación (r)	0.99993	0.99991	0.99996	0.99996	0.99993
Sensibilidad	37346	265	228	42697	1793979
LD (mg/L)	0.04	0.03	0.04	0.01	0.01
LC (mg/L)	0.13	0.09	0.12	0.02	0.02
Repetibilidad (DER)	0.86	2.31	2.21	0.68	0.69
Precisión intermedia (DER)	4.8	4.8	6.5	0.8	2.7
% Recobro	96.6	113.9	117.3	106.6	102.1
Incertidumbre expandida $k=2^*$	$\pm 0.08$	$\pm 0.08$	$\pm 0.13$	$\pm 0.14$	$\pm 0.12$

IL: intervalo lineal; LD: límite de detección; LC: límite de cuantificación; \* La estimación de la incertidumbre se calculó en disolución y a 1.0 mg/L.

En la tabla 3.7. Se observa que las mediciones se pueden realizar para un mismo elemento en diferentes longitudes de onda debido a que la respuesta dentro del sistema ICP-OES ha demostrado tener buena sensibilidad y coinciden con ser las recomendadas por la norma y métodos analíticos establecidos como el EPA 6010 C (U.S. EPA, 1997). Observó que el intervalo lineal (IL) para Ag va desde 1-10 mg/L, es decir, solo cinco puntos de la curva de calibración son lineales, mientras que As y Ba tienen un IL más amplio, esto depende de la longitud de onda y de la sensibilidad del elemento en el sistema de medición. Los valores de concentración que no se encuentren dentro del intervalo lineal del elemento no podrán ser determinados de forma confiable.

En esta misma tabla se observa que el elemento más sensible es Ba en la longitud de onda de 455.4 nm y el menos sensible es As 193.7 nm; los límites de detección y cuantificación se encuentran por debajo de los límites máximos permitidos por la norma (tabla 3.3) lo cual demuestra que el sistema de medición por ICP-OES es apto para llevar a cabo el análisis de concentraciones solubles de metales y metaloides en jales para evaluar su toxicidad.

La repetibilidad evaluada tiene un DER  $\leq 3\%$  en todos los casos, lo cual indica que se tiene un buen desempeño tanto del instrumento como del analista y demuestra la precisión de los mismos siendo el As el que presenta menor repetibilidad; así mismo, la precisión intermedia cumple el criterio de aceptación establecido para todos elementos al evaluarse como DER  $\leq 10\%$  lo que nuevamente demuestra la precisión del método de medición, siendo nuevamente el As ( $\lambda$  193.7 nm) el que tiene una menor precisión intermedia de todos los elementos analizados.

En la evaluación de la veracidad, el recobro cumple el criterio para estos elementos manteniéndose cercano al 100 %, no saliendo del intervalo de  $\pm 20\%$ , demostrando la veracidad del método de medición, siendo el As en sus dos longitudes de onda los de mayor porcentaje de recobro y Ag el de menor porcentaje de recobro. En general los parámetros obtenidos para todos los elementos en la tabla cumplen con los criterios de aceptación descritos en la tabla 2.3 de este documento.

Adicionalmente, se realizó el cálculo de la estimación de la incertidumbre del método los detalles se encuentran en el ANEXO D. Se puede observar que los valores se encuentran entre 0.08 y 0.14 mg/L para la medición en 1 mg/L.

Tabla 3.8. Parámetros de validación obtenidos para los elementos Cd, Cr, Ni, Pb y Se.

Parámetro	Validación del sistema ICP-OES				
	Cd	Cr	Ni	Pb	Se
$\lambda$ (nm)	226.5	267.7	231.6	220.4	196.0
IL (mg/L)	0.01-10	0.01 -10.0	0.01-10.0	0.01-10.0	0.25- 10.0
Coefficiente de correlación (r)	0.99996	0.99997	0.99994	0.99996	0.99995
Sensibilidad	7464	25059	1932	275	215
LD (mg/L)	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04
LC (mg/L)	0.02	0.02	0.02	0.07	0.14
Repetibilidad (DER)	0.62	0.78	0.55	1.24	1.35
Precisión intermedia (DER)	1.5	0.7	0.6	3.6	5.1
% Recobro	107.8	107.3	109.1	107.6	111.0
Incertidumbre expandida $k=2^*$	$\pm 0.08$	$\pm 0.10$	$\pm 0.11$	$\pm 0.10$	$\pm 0.11$

IL: intervalo lineal, LD: límite de detección; LC: límite de cuantificación; \* La estimación de la incertidumbre se calculó en disolución y a 1.0 mg/L.

En la tabla 3.8, se observa que el intervalo lineal (IL) para Cd, Cr, Ni y Pb va de 0.01-10 mg/L, es decir, para los 10 puntos de la curva de calibración el comportamiento es lineal, mientras que Se tiene un IL menos amplio, esto como ya se mencionó en el apartado **3.1.1 Procesamiento de datos**, depende de la longitud de onda y de la sensibilidad del elemento en el sistema de medición (Morrillas et al., 2016).

El elemento más sensible en la tabla 3.8 es Cr y el menos sensible es Se; nuevamente los límites de detección y cuantificación se encuentran por debajo de los límites máximos permitidos por la norma-141(tabla 3.3) lo cual demuestra que el sistema es apto para llevar a cabo el análisis de concentraciones solubles de metales y metaloides en jales, para la evaluación de la toxicidad.

Se cumple los criterios de aceptación con una repetibilidad evaluada como  $DER \leq 3\%$ , lo cual indica que se tiene un buen desempeño tanto del instrumento como del analista y demuestra la precisión de estos, siendo Pb y Se los que presentan menor repetibilidad.

La precisión intermedia cumple el criterio para todos elementos al evaluarse como DER  $\leq 10\%$  lo que nuevamente demuestra la precisión del método de medición, siendo nuevamente Pb y Se los de menor precisión intermedia en dicha tabla.

Finalmente, el recobro cumple el criterio para estos elementos manteniéndose cercano al 100 %, no saliendo del intervalo establecido de 120 a 80% de recobro, demostrando la veracidad del método de medición, siendo el selenio el de mayor porcentaje de recobro. En general, los parámetros obtenidos para todos los elementos en la tabla cumplen con los criterios de aceptación descritos en la tabla 2.3 de este documento. La estimación de la incertidumbre del método para estos elementos se encuentra entre 0.08 y 0.11 mg/L para la medición de 1 mg/L.

Una vez validado el método de medición y demostrando que se cumplen con los criterios establecidos y sabiendo que es preciso y veraz, se evaluaron los métodos de preparación y la medición del extracto por ICP-OES.

### **3.2 Verificación del método de preparación de la muestra de jal siguiendo la NOM-141-SEMARNAT-2003 para la extracción de solubles y la confirmación del método por medición del extracto en ICP-OES**

La confirmación del método de extracción de elementos solubles en jales de acuerdo con el método descrito en la NOM-141-SEMARNAT-2003, es necesaria para evaluar si el procedimiento de extracción y posteriormente la determinación de elementos solubles por ICP-OES es aplicable y funcional. En este caso, se evalúa el cumplimiento de los criterios de aceptación para cada parámetro descritos en la tabla 2.4 ; para llevar a cabo dicha confirmación se utilizó un jal de referencia interno el cual fue probado con anterioridad y demostró tener las características necesarias para ser utilizado como material de referencia (Ocampo, 2018).

El objetivo de la utilización de dicho jal es tener una matriz con características similares ya que la matriz es compleja, el CENAM recomienda la utilización de materiales como arena silica para validación de un método, en técnicas de AA, ICP y FRX (CENAM, 2018), sin embargo, dicho material tiene un alto costo y no tiene similitud con nuestra matriz compleja, por ello se prefiere el uso de nuestro jal de referencia interno.

El jal de referencia interno utilizado en la validación, demostró durante el análisis no contener concentraciones solubles en la mayoría de los elementos potencialmente tóxicos, marcados por la NOM-052 (SEMARNAT, 1993), solamente se encuentran solubles As y Cd en concentraciones de 0.66 mg/L en As (189 nm), 0.62 mg/L en As (194 nm), y 0.19 mg/L en Cd , por ello se decidió realizar adiciones al extracto colectado, con un MRC (QCS-26-R), el cual contiene una concentración definida de cada analito y realizar el análisis de repetibilidad de acuerdo con la metodología marcada en la tabla 2.4, así como de la exactitud y límites de detección y cuantificación. A continuación, en la tabla 3.9, se muestran los resultados de la evaluación de los límites de detección y cuantificación, así como de precisión y veracidad del método de preparación del extracto soluble descrito en la NOM-141.

Tabla 3.9. Resultados de la confirmación del método de preparación de muestras, extracción de concentraciones solubles según la NOM-141-SEMARNAT-2003 usando el jal de referencia.

Elemento	$\lambda$ (nm)	LD (mg/L)	LC (mg/L)	Repetibilidad (DER)	Repetibilidad Adiciones 1 mg/L (DER)	Recobro (%)	Precisión intermedia (DER)
<b>Ag</b>	328	0.01	0.02	NA	3.28	110	1.99
<b>As</b>	189	0.04	0.14	4.06	5.50	116	3.38
<b>As</b>	194	0.03	0.11	5.41	5.81	114	2.85
<b>Ba</b>	234	0.01	0.02	NA	2.45	107	1.82
<b>Ba</b>	455	0.01	0.02	NA	2.38	107	2.08
<b>Cd</b>	227	0.01	0.04	6.13	3.10	120	2.62
<b>Cr</b>	268	0.01	0.04	NA	2.47	106	2.03
<b>Ni</b>	232	0.01	0.02	NA	2.52	103	2.46
<b>Pb</b>	220	0.03	0.11	NA	4.57	117	2.41
<b>Se</b>	196	0.04	0.12	NA	3.40	124	3.38

Nota: NA, no aplica concentración <LD.

En la tabla 3.9 se muestran los elementos para los cuales el método fue evaluado, las longitudes de onda en la que fue hecha cada medición, para los diferentes elementos MM; para que el método sea funcional en la evaluación de la toxicidad en jales, los LD y LC deben ser menores a los límites máximos permitidos en la NOM-141-SEMARNAT-2003, la cual hace referencia a la norma oficial mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993, que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y

los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente (SEMARNAT, 1993), los cuales se muestran en la tabla 3.3.

Los LD y LC se obtuvieron realizando 10 repeticiones adicionando 0.1 mg/L de QCS-26-R, estos cumplen con los criterios de aceptación; para el caso de As y Cd donde se obtuvo una concentración soluble se realiza una resta (muestra adicionada-muestra directa) tomando únicamente los datos de intensidad, se calculó el promedio, la desviación estándar, y finalmente los LD y LC como se describe en el apartado **3.1.1 Procesamiento de datos** con este análisis también se evaluó la presencia de la matriz, cuantificando la respuesta y estimando con la desviación estándar.

Como se mencionó el jal de referencia interna no contenía cantidades solubles mayores al límite de detección para la mayoría de los elementos MM, lo que no permitía evaluar la repetibilidad en esos elementos. Por lo que se decidió llevar a cabo adiciones a una concentración de 1.0 mg/L usando una solución estándar QCS-26-R, la cual contiene una cantidad definida de analito para poder evaluar así la repetibilidad en presencia de la matriz, al observar los resultados se obtiene que todos los elementos cumplen con el criterio de aceptación establecido en la tabla 2.4 teniendo un DER menor al 10%. Adicionalmente, As y Cd en las muestras indican que se cumple con la repetibilidad para las muestras sin adicionar y las muestras adicionadas.

Se calculó el recobro como medida de veracidad del método el cual debe de cumplir con los criterios establecidos de  $\pm 20\%$  y en este caso todos los elementos lo cumplen a excepción del selenio, notando que el cadmio se encuentra en el límite del criterio de aceptación debido quizá al manejo de la muestra o a interferencias con la matriz.

Finalmente, se evaluó la precisión intermedia comparando los resultados de dos analistas, obteniendo que se cumple perfectamente con el criterio de aceptación establecido en la tabla 2.4 por lo que el método es preciso.

Después de evaluar el desempeño del método y evaluar las dificultades técnicas de usar 70.0000 g como lo establece la NOM-141, se propuso una modificación del método de preparación de muestra para la extracción de elementos solubles. Entre los problemas debidos a la cantidad de muestra a utilizar, estaba que se excedía la capacidad en el

equipo de agitación axial generando que la agitación no fuera continua dando lugar a problemas con la repetibilidad, además la generación de una cantidad considerable de residuos y tiempo de análisis mayores. Por lo que, para tratar de mejorar estos puntos se propuso un método alternativo cuyos resultados se muestran a continuación.

### 3.3 Desarrollo y validación de un método de preparación alternativo para la extracción de los elementos solubles y la confirmación del método por medición del extracto en ICP-OES

Como se mencionó anteriormente este método para la extracción de elementos solubles el cual llamaremos método alternativo, fue propuesto para el mejoramiento del método descrito en la NOM-141. El método alternativo debe ser también validado para evaluar si el procedimiento de extracción y determinación de elementos solubles por ICP-OES es aplicable y funcional al evaluar el cumplimiento de los criterios de aceptación para cada parámetro descrito en la tabla 2.5; para llevar a cabo dicha confirmación se utilizó el mismo jal de referencia interno y parámetros de validación mencionados anteriormente. Los resultados se muestran a continuación en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Resultados de confirmación del método de preparación de muestras para la extracción de las concentraciones solubles proponiendo un método alternativo al de NOM-141-SEMARNAT-2003 usando una muestra de jal de referencia.

Elemento	$\lambda$ (nm)	LD (mg/L)	LC (mg/L)	Repetibilidad (DER)	Repetibilidad adiciones 1mg/L (DER)	Recobro (%)	Precisión intermedia (DER)
<b>Ag</b>	328	0.08	0.25	NA	5.0	100	5.3
<b>As</b>	189	0.07	0.24	7.1	2.6	106	8.8
<b>As</b>	194	0.08	0.26	8.4	2.4	109	8.4
<b>Ba</b>	234	0.01	0.05	NA	1.5	97	5.5
<b>Ba</b>	455	0.01	0.04	NA	1.5	101	6.1
<b>Cd</b>	227	0.03	0.08	5.0	1.9	105	7.6
<b>Cr</b>	268	0.02	0.05	NA	1.3	98	5.0
<b>Ni</b>	232	0.01	0.03	NA	1.6	98	5.0
<b>Pb</b>	220	0.02	0.07	NA	2.2	102	9.8
<b>Se</b>	196	0.04	0.13	NA	2.9	106	7.3

Nota: NA, no aplica concentración < LD.



En la tabla 3.10 se muestran los resultados de los parámetros de validación de la confirmación del método de preparación alternativo para la extracción de concentraciones solubles. Se evaluaron todos los elementos referidos en la NOM-141 en las longitudes de onda de mayor sensibilidad para cada elemento MM según lo establecido en el sistema de medición.

Es importante recordar que, para que el método sea funcional para la caracterización de jales según la NOM-141, los límites de detección y cuantificación deben ser menores a los límites máximos permitidos en la NOM-141-SEMARNAT-2003, la cual hace referencia a la norma oficial mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993, los cuales se muestran en la tabla 3.3, En resumen se observa que todos los LD y LC cumplen con este criterio adicional, pero se observa que son ligeramente mayores a los reportados en el método de la NOM-141 (tabla 3.9), esto indica que es mayor la influencia de la matriz con 5 g de jal en las repeticiones a concentración de 0.25 mg/L.

Los LD y LC se obtuvieron realizando 10 repeticiones adicionando 0.25 mg/L de QCS-26-R, para el caso de As y Cd donde se obtuvo una concentración soluble, se realizó una resta (muestra adicionada-muestra directa) tomando únicamente los datos de intensidad, se calculó el promedio, la desviación estándar, y finalmente los LD y LC como se describe en el apartado **3.1.1 Procesamiento de datos** con este análisis también se evaluó la presencia de la matriz, cuantificando la respuesta y estimando con la desviación estándar, los LD y LC cumplen con los criterios de aceptación.

En la evaluación de la repetibilidad del método al igual que en caso anterior el material de referencia no contenía cantidades solubles mayores al límite de detección para la mayoría de los elementos por lo cual se decidió llevar a cabo adiciones de concentración 1.0 mg/L de solución estándar QCS-26-R. Los resultados para todos los elementos cumplen con el criterio de aceptación establecido en la tabla 2.5 teniendo un DER menor al 10% e incluso son ligeramente menores en la mayoría de los casos a los reportados en la tabla 3.9 lo cual indica que el método tiene una mejor repetibilidad en las repeticiones de 1.0 mg/L.

El recobro como medida de veracidad del método debe cumplir con los criterios de aceptación establecidos (tabla 2.5) y en este caso todos los elementos lo cumplen.

Finalmente, se evaluó la precisión intermedia comparando dos analistas, observando que se cumple con el criterio de aceptación establecido en la tabla 2.5 pero notamos que los resultados son ligeramente mayores a los obtenidos con el método establecido en la NOM-141 (tabla 3.9).

La utilización de 5 g de jal en el método alterno reduce los problemas de repetibilidad y mejoró la veracidad ya que el procedimiento experimental es más sencillo; además generando una menor cantidad de residuos y acorto el tiempo de análisis.

### **3.4 Comparación de ambos métodos de extracción de metales y metaloides analizando muestras de jales**

Por último, para evaluar la equivalencia de ambos métodos y su aplicación se realizó la comparación de los métodos de preparación de muestras utilizando ambos métodos validados para confirmar que el método propuesto obtiene resultados de concentración similares a los obtenidos con el método descrito en la NOM-141, en muestras de jales diferentes.

#### **3.4.1 Determinación del contenido de sólidos**

La NOM-141 establece la determinación de la fracción de sólidos (FS), ya que se debe reportar en cantidad de sólidos, con base en la fracción de sólidos se pesó la cantidad de muestra húmeda equivalente a 70.0000 g de sólido, calculados en base seca (SEMARNAT, 2004). Esto no se realizó con el jal de referencia debido a que el jal fue sometido a un secado como tratamiento previo. En las muestras evaluadas se aplicó el procedimiento completo de la NOM-141, de hecho, dos muestras se trataban de jales húmedos (tabla 2.11). A continuación, en la tabla 3.11 se muestra el ejemplo del procesamiento de datos y en la tabla 3.12 los resultados finales de la determinación de la FS para cada jal de acuerdo con lo descrito en la sección **2.7 a) Preparación de muestra**.

Ejemplo del procesamiento de datos para la determinación de la fracción de sólidos (FS).

Tabla 3.11. Procesamiento de datos para la determinación de la fracción de sólidos.

Jal	0632-16	repetición 1	repetición 2
masa (g)	PH	50.01	50.00
	seco	59.53	59.72
	Charola	12.96	13.10
PS = seco - charola	PS (g)	46.57	46.62
FS=PS/PH	FS	0.9312	0.9324
	<b>FS promedio</b>	<b>0.9318</b>	
	<b>método</b>	<b>NOM-141</b>	<b>Alternativo</b>
PH=PS <sub>Teo</sub> /FS	PS <sub>Teo</sub> (g)	70.0	5.0
	PH (g)	75.12	5.37

Nota: FS: fracción de sólidos, PS: peso en gramos de la muestra después del secado, PH: peso en gramos de la muestra húmeda (antes del secado).

En la tabla 3.11 se muestra el ejemplo del cálculo para la determinación de la fracción de sólidos del jal 0632-16 por duplicado y al final se reportó el promedio de la fracción sólida obtenida, finalmente para continuar con el análisis debemos pesar la cantidad de jal húmedo equivalente a 70.0000 g ó 5.0000 g de jal seco dependiendo del método (PS<sub>Teo</sub>), por lo que se calculó el PH de la muestra teniendo en cuenta el PS<sub>Teo</sub> y la FS obtenida, resultando en 75.12 g de jal húmedo para el método NOM-141 y 5.37 g de jal húmedo del método alternativo.

Tabla 3.12. Fracción de sólidos obtenidos para cada jal.

Jal (clave)	FS
0622-16	0.9879
0632-16	0.9318
2695-17	0.9445
0594-16	0.9900
JGV-17	0.9913
JGTN-17	0.9960
JSUP 12	0.7407
JSUP 13	0.7820

En la tabla 3.12 se muestran los resultados sobre la fracción de sólidos obtenida para cada jal. Se observa que los jales JSUP 12 y JSUP 13 son jales húmedos y por lo tanto son los que presentan una menor fracción de sólidos conteniendo entre un 20 y 25 % de humedad, mientras que los demás jales tienen menos del 5 % de humedad.

Con la obtención de la FS para cada jal se continuó con la experimentación con ambos procedimientos validados, que llamaremos NOM-141 y método alternativo, los resultados comparativos más relevantes se muestran en la tabla 3.13, los resultados obtenidos para todos los elementos y jales se encuentran en el ANEXO B.

Tabla 3.13. Resultados de la comparación de los métodos analizando muestras de jales.

Elemento	Ba	Ba	Cd	Ni	Pb
$\lambda$ (nm)	234	455	227	232	220
<b>Método</b>	<b>NOM-141</b>				
<b>LD (mg/L)</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03
<b>LC (mg/L)</b>	0.02	0.02	0.04	0.02	0.11
<b>Método</b>	<b>Alternativo</b>				
<b>LD (mg/L)</b>	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02
<b>LC (mg/L)</b>	0.05	0.04	0.08	0.03	0.07
<b>Incertidumbre relativa* (%)</b>	<b>13.6</b>	<b>11.6</b>	<b>8.2</b>	<b>10.7</b>	<b>10.5</b>
<b>2695-17 NOM-141</b>	<LC	<LC	1.38 $\pm$ 0.11	0.22 $\pm$ 0.02	0.39 $\pm$ 0.04
<b>2695-17 Alternativo</b>	<LD	<LD	1.44 $\pm$ 0.12	0.22 $\pm$ 0.02	0.38 $\pm$ 0.04
<b>% DPR</b>	NA	NA	4.26	0.00	2.60
<b>0632-16 NOM-141</b>	<LD	<LD	0.22 $\pm$ 0.02	<LD	<LD
<b>0632-16 Alternativo</b>	<LD	<LD	0.22 $\pm$ 0.02	<LD	<LD
<b>% DPR</b>	NA	NA	0.00	NA	NA
<b>JSUP12 NOM-141</b>	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD
<b>JSUP12 Alternativo</b>	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD
<b>% DPR</b>	NA	NA	NA	NA	NA
<b>0622-16 NOM-141</b>	0.07 $\pm$ 0.01	0.07 $\pm$ 0.01	<LD	<LD	<LC
<b>0622-16 Alternativo</b>	0.07 $\pm$ 0.01	0.06 $\pm$ 0.01	<LD	<LD	<LC
<b>% DPR</b>	0.00	15.38	NA	NA	NA
<b>JGV-16 NOM-141</b>	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD
<b>JGV-16 Alternativo</b>	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD
<b>% DPR</b>	NA	NA	NA	NA	NA

Nota: NA, no aplica concentración <LD y/o <LC. La concentración reportada para cada método es el promedio obtenido del análisis por duplicado. \* La estimación de la incertidumbre se calculó en disolución y a 1.0 mg/L.

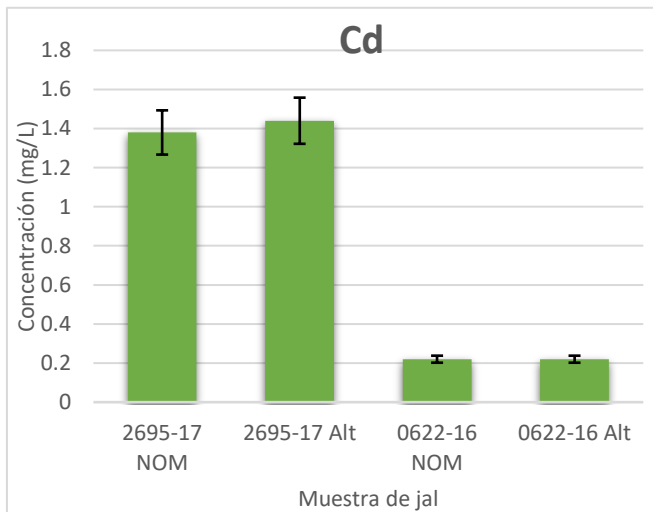
En la tabla 3.13 se muestran los resultados de la comparación de los métodos solamente para Ba, Cd, Ni y Pb en las muestras 2695-17, 0632-16, 0622-16, JSUP 12 y JGV-16 ya que, de las ocho muestras de jales recibidas para el análisis, estas cinco mostraron tener concentraciones mayores al LD y solo tres contienen concentraciones mayores al LC. La

discriminación de los datos se realizó utilizando los LD y LC del método alternativo para tener certidumbre en los resultados. Se observa que se obtienen concentraciones solubles similares entre los métodos, la diferencia porcentual relativa (%DPR) calculada sirve como prueba de dicha similitud al obtener diferencias menores al 20% en todos los casos.

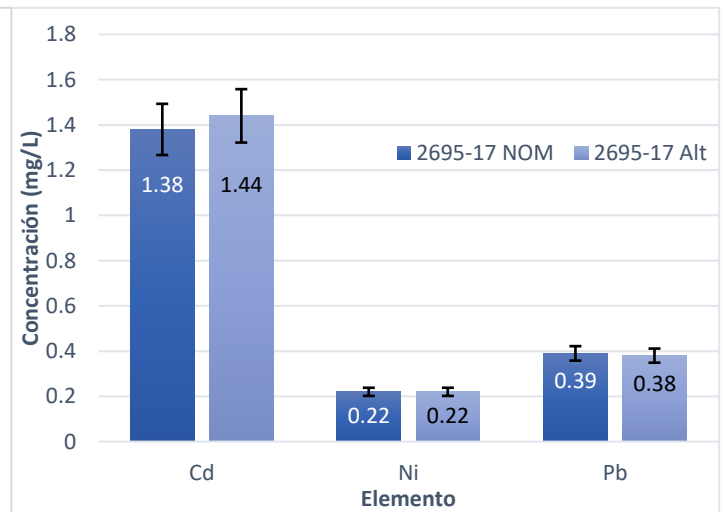
El % DPR se calculó usando el siguiente modelo matemático:  $DPR = \frac{|x_1 - x_2|}{\bar{x}} \times 100\%$

Donde:  $x_1$ : es el promedio de la concentración de X elemento usando el método NOM-141,  $x_2$ : es el promedio de la concentración de X elemento usando el método Alternativo,  $\bar{x}$ : es el promedio de la concentración de  $x_1$  y  $x_2$ .

Los resultados comparativos se muestran en los gráficos 3.2 y 3.3.



*Gráfica 3.2. Comparación de Cd en muestras diferentes.*



*Gráfica 3.3. Comparación de elementos en una muestra.*

En la gráfica 3.2. se puede observar que para el Cd los dos métodos (el reportado en la NOM-141-SEMARNAT-2003 (NOM) y la propuesta Alternativa (Alt) en dos diferentes muestras, tienen una concentración promedio similar (muestra 2695-17 DPR= 4.26%, y muestra 0622-16 DPR=0.0 %) esto habla sobre la equivalencia de los métodos para la determinación de elementos solubles en jales.

En la gráfica 3.3 se observa que en la muestra 2695-17 el Cd tiene una mayor diferencia de concentración entre los métodos (DPR= 4.26%), mientras que en Pb esta diferencia es menor (DPR=.60%) y en Ni se obtiene el mismo resultado, se puede observar que cada elemento muestra un comportamiento diferente dentro de la muestra.

La incertidumbre relativa se aplicó en los resultados de la tabla 3.13, lo que refuerza que ambos métodos son equivalentes, ya que se encuentran en el intervalo de la medición.

### **3.5 Caracterización adicional para la determinación de homogeneidad en las muestras de jales**

De acuerdo con los resultados obtenidos en los métodos de preparación, se puede notar la dispersión de estos ya que específicamente para los elementos donde se tenía una concentración menor al LC, es decir concentraciones detectadas, pero no cuantificables con incertidumbre aceptable. Para descartar problemas de homogeneidad en las muestras que llevará a resultados no repetibles o problemas experimentales por el manejo de la muestra se realizó la caracterización de las muestras de jales por medio de una digestión ácida parcial y determinación de elementos por ICP-OES y adicionalmente un análisis de FRX.

#### **a) Determinación de concentraciones totales por digestión ácida parcial**

La digestión ácida parcial se realizó de acuerdo con lo planteado en el procedimiento experimental, con el fin de comparar la cantidad total y la soluble obtenida en cada método. Los resultados se muestran en la tabla 3.14.

Tabla 3.14. Comparación de concentración total y concentraciones solubles con ambos métodos.

Elemento / λ		Ba 233 nm	% soluble	Ba 455 nm	% soluble	Cd 226 nm	% soluble	Ni 231 nm	% soluble	Pb 220 nm	% soluble
Clave	Concentración	mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg	
2695-17	Total	266		284		65		16		17366	
	Soluble NOM	<LC	NA	<LC	NA	27.6	42	4.4	27	7.8	0.04
	Soluble Alt	<LD		<LD		28.8	44	4.4	27	7.6	0.04
0632-16	Total	108		115		14		3		5963	
	Soluble NOM	<LD	NA	<LD	NA	4.4	32	<LD	NA	<LD	NA
	Soluble Alt	<LD		<LD		4.4	32	<LD		<LD	
JSUP 12	Total	33		35		9		38		<LD	
	Soluble NOM	<LC	NA	<LC	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA
	Soluble Alt	<LC		<LC		<LD		<LD		<LD	
0622-16	Total	674		715		629		4		3775	
	Soluble NOM	1.4	0.2	1.4	0.20	<LD	NA	<LD	NA	<LC	NA
	Soluble Alt	1.4	0.2	1.2	0.17	<LD		<LD		<LC	
JGV-17	Total	28		30		5		18		<LD	
	Soluble NOM	<LC	NA	<LC	NA	<LD	NA	<LD	NA	<LD	NA
	Soluble Alt	<LC		<LC		<LD		<LD		<LD	

NA: No aplica, concentración <LD o <LC.

En la tabla 3.14 se presentan las cinco muestras que demostraron tener concentraciones mayores al LD para solubles y se observa que el porcentaje soluble en las muestras de jales son menores al 1% para Ba y Pb por otro lado el porcentaje soluble es menor al 50 % en el caso de Ni y Cd.

Los resultados concuerdan con lo reportado ya que la literatura indica que Ba y Pb pueden formar compuestos poco solubles e incluso insolubles en agua, como lo son los sulfuros (S<sup>-</sup>), sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). De acuerdo con Salas Megchún, 2014, en su mayoría As y Pb se encuentran como sulfuros, mientras elementos como Cd se encuentran solubles.

Las concentraciones máximas de los elementos estudiados por medio de la digestión ácida dieron como resultado un intervalo tal que las muestras contienen concentraciones para Pb entre 17366- 316 mg/kg, para As 2587-23 mg/kg, Ba entre 715- 5 mg/kg, Cd entre 628- 5 mg/kg, Ag 46-15 mg/kg, Cr entre 51-8 mg/kg, Ni entre 37-2.5 mg/kg y Se

no fue detectado en ninguna de las 8 muestras <LD. Los resultados completos de la concentración total por digestión ácida de las muestras de jales se presentan en el ANEXO C.

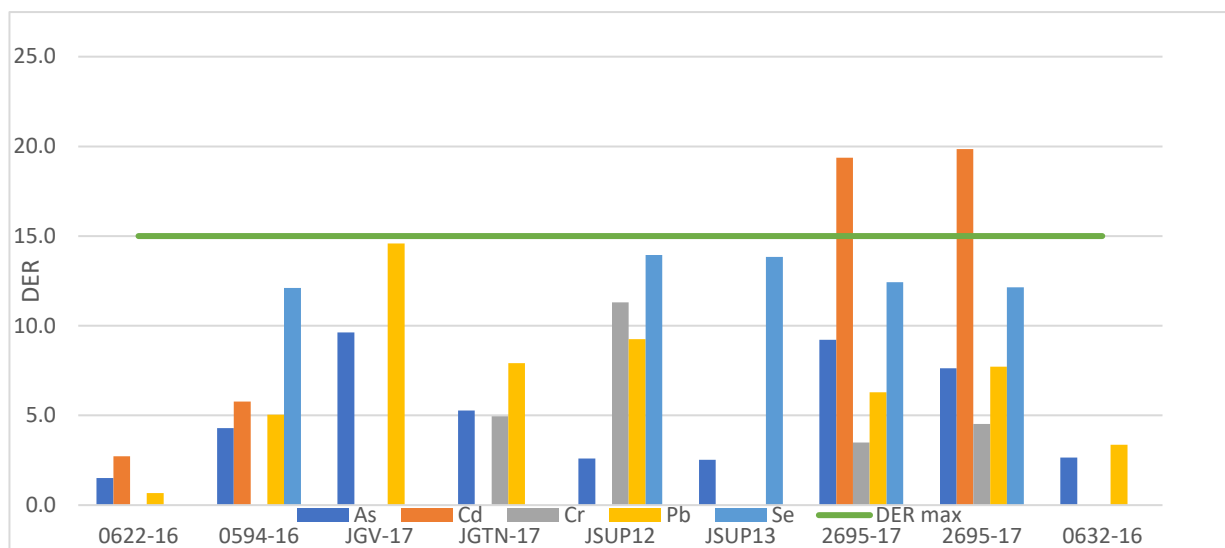
### b) Análisis con Fluorescencia de rayos X

Los resultados promedio y desviaciones estándar relativas de 10 repeticiones que se muestran en la tabla 3.15 fueron los obtenidos por medio de fluorescencia de rayos X (FRX), el cuál es un método rápido y no destructivo con el objetivo de comprobar la homogeneidad de las muestras de jales como parte de la caracterización adicional.

Tabla 3.15. Resultados promedio y desviación estándar relativa de los elementos As, Cd, Cr, Pb y Se obtenidos por FRX.

Jal	Elemento	As	Cd	Cr	Pb	Se
0622-16	mg/kg	2168.27	904.00	ND	20918.27	ND
	DER	1.5	2.7	ND	0.7	ND
0632-16	mg/kg	2693.7	ND	ND	6280.4	ND
	DER	2.6	ND	ND	3.4	ND
0594-16	mg/kg	1046.00	98.91	ND	414.73	4.79
	DER	4.3	5.8	ND	5.0	12.1
JGV-17	mg/kg	6.75	ND	ND	5.14	ND
	DER	9.6	ND	ND	14.6	ND
JGTN-17	mg/kg	8.9	ND	11.7	4.7	ND
	DER	5.3	ND	4.9	7.9	ND
JSUP12	mg/kg	26.5	ND	20.2	5.5	2.1
	DER	2.6	ND	11.3	9.3	13.9
JSUP13	mg/kg	42.4	ND	ND	ND	2.3
	DER	2.5	ND	ND	ND	13.8
2695-17 Rep 1	mg/kg	527.52	62.33	165.45	20067.94	16.23
	DER	9.2	19.4	3.5	6.3	12.4
2695-17 Rep 2	mg/kg	517.55	62.73	166.45	19965.82	18.55
	DER	7.6	19.8	4.5	7.7	12.1
<b>ND: No detectado.</b>						



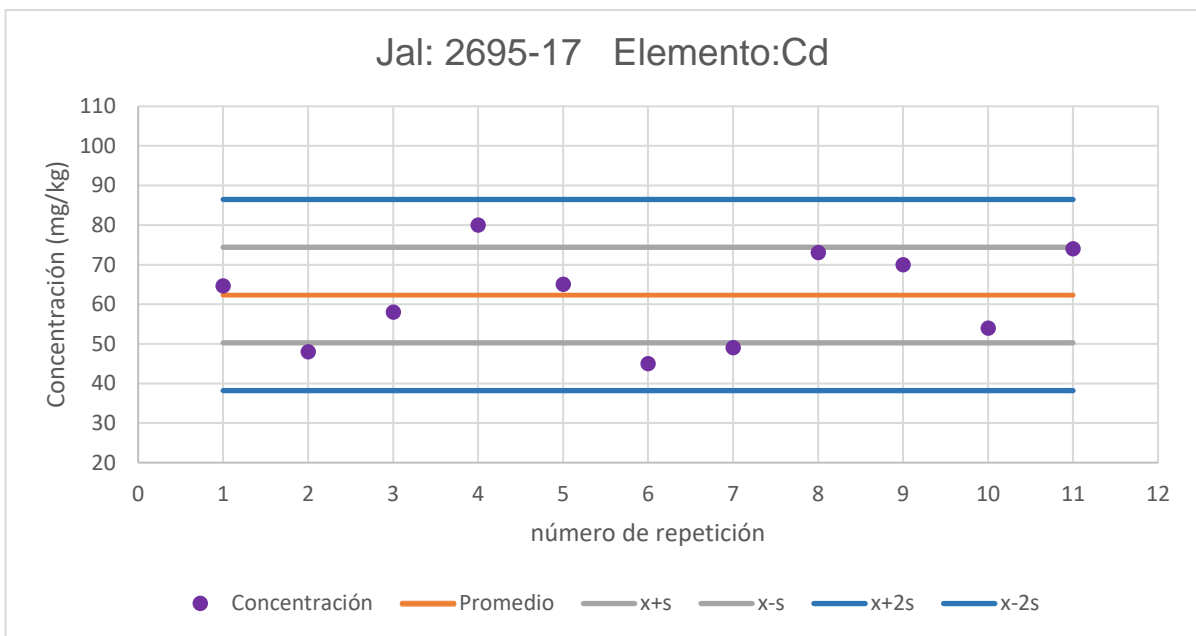


*Grafica 3.4. Comparación del DER para cada elemento en las muestras de jales.*

En la tabla 3.15 y en grafica 3.4 se observa la concentración total promedio y la desviación estándar relativa de las 10 lecturas obtenidas por FRX, el DER de estas lecturas debe cumplir con ser menor al 15%, dicho parámetro sirve como referencia de la dispersión de los datos y en este caso también se utilizó como una evidencia de la homogeneidad de la muestra para cada elemento analizado, solo se analizaron As, Cd Cr, Pb y Se, por ser los elementos de interés que se encuentran validados para esta técnica semicuantitativa.

En casi todos los casos se cumple con el criterio de repetibilidad, a excepción del Cd en la muestra 2695-17 la cual fue reanalizada, sin embargo, se obtuvo el mismo resultado, esto se puede explicar además de la no-homogeneidad, a que la concentración de Cd es muy pequeña y se acerca al límite de detección de la técnica.

Sin embargo, al ser la única muestra con tal error se realizó un análisis más exhaustivo sobre el comportamiento del Cd en la muestra 2695-17, de acuerdo a las concentraciones que presentó durante el análisis por FRX, en cada repetición independiente de la muestra, y los resultados se muestran en la gráfica 3.6, donde se puede notar como varían los datos desde 45 mg/kg hasta 80 mg/kg teniendo una concentración promedio ( $\bar{x}$ ) de 62 mg/kg, y una desviación estándar ( $s$ ) igual a 12; en esta misma grafica se puede notar que al menos 5 datos se encuentran fuera del límite de aceptación. Por lo tanto, la dispersión de los resultados del análisis de FRX indica que la muestra es heterogénea para Cd.



*Grafica 3.6. Comportamiento de la concentración de Cd en la muestra 2695-17.*

#### 4. Conclusiones

Se validó el sistema de medición de espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), para los elementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se; cumpliendo con todos los criterios de aceptación establecidos. Los parámetros obtenidos son: intervalo lineal, límite de detección y cuantificación que permiten evaluar los límites permisibles en la NOM-141, así como la veracidad (% recobro), precisión (repetibilidad y precisión intermedia) e incertidumbre.

Se verificó y confirmó el método de extracción de solubles que indica la NOM-141 para los elementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se; cumpliendo con todos los criterios de aceptación establecidos. Los parámetros obtenidos son: intervalo lineal, límite de detección y cuantificación que permiten evaluar los límites permisibles en la NOM-141, así como la veracidad (% recobro) y precisión (repetibilidad y precisión intermedia).

En la evaluación de la metodología de preparación indicada en la NOM-141, se observa que la veracidad (% recobro) está en el límite del criterio de aceptación, y que la

metodología genera una cantidad considerable de residuos y problemas experimentales por la cantidad de muestra analizada por lo que se propuso un cambio en la metodología.

Se validó y confirmó el método de extracción de solubles alterno para los elementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se, utilizando 5.0000 g de jal; cumpliendo con todos los criterios de aceptación establecidos. Los parámetros obtenidos son: intervalo lineal, límite de detección y cuantificación que permitieron evaluar los límites permisibles en la NOM-141, así como la veracidad (% recobro) y precisión (repetibilidad y precisión intermedia).

Los resultados para la determinación de metales y metaloides en muestras de jales usando ambos métodos de preparación indican que los métodos son equivalentes. El método con 5.0000 g es una alternativa que permite reducir la cantidad de muestra a analizar facilitando la experimentación, reduciendo la cantidad de residuos generados y permitiendo el ahorro de insumos consumidos como agua, electricidad, tiempo, energía.

El Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental puede llevar a cabo la determinación de la toxicidad de jales siguiendo la NOM-141-SEMARNAT-2003 para la determinación de los metales y metaloides normados pudiendo cumplir con la evaluación de la conformidad de la norma y llevar a cabo análisis con reconocimiento legal.

#### **4.1 Recomendaciones**

El Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental debe confirmar los resultados para algunos elementos como Ba, Cd y Ni en el método alterno usando 5.0000 g de jal para hacer una propuesta oficial como método alterno.

Durante la experimentación al realizar adiciones con el MRC en la matriz se observó una interferencia al dejar reposando durante 24 h el extracto adicionado principalmente para los elementos Ba y Pb, por lo que se recomienda hacer un estudio completo de las interferencias y comportamiento de estos elementos en presencia de matriz.

El muestreo y la preparación de la muestra previa al análisis de elementos solubles debe asegurar que el jal sea homogéneo y representativo para obtener resultados confiables.

## 5. Bibliografía

Air Products and Chemicals, I. (2018). Aplicaciones para laboratorios de analítica Plasma de acoplamiento inductivo (ICP) e ICP con espectrómetro de masas (ICP-MS). Retrieved September 20, 2018, from <http://www.carbuos.com/Industries/Analytical-Laboratories/analytical-lab-applications/product-list/inductively-coupled-plasma-icp-analytical-laboratories.aspx?itemId=8E471387439C4B518218FC44F3748E3D>

Arminio Ravelo, J. A. (2015). *Validación del método de espectroscopia óptica de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente en la determinación de Ag, As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb, Se, Tl y V en suelos*. Universidad Nacional Autónoma de México.

CENAM. (2018). Materiales de referencia certificados en propiedades ópticas. Retrieved from <http://www.cenam.mx/materiales/materialesoptica.aspx>

Coll-Hurtado Atlántida, Sánchez-Salazar María Teresa, M. J. (2002). *La Minería en México, geografía, historia, economía y medio ambiente*. Instituto de Geografía, UNAM. CDMX, México.

Comité Técnico de Normalización Nacional de Sistemas de Gestión de la Calidad y Evaluación de la Conformidad. (2006). NMX-EC-17025-IMNC-2006 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, 39.

de la O-Villanueva, M., Meza-Figueroa, D., Maier, R. M., Moreno, D., Gómez-Alvarez, A., Del Río-Salas, R., ... Montijo, A. (2013). Erosive processes in the Presa I mine dam at Nacozari de Garcia, Sonora, and their effect in the dispersion of pollutants | Procesos erosivos en jales de la presa i de nacozari de garcía, sonora y su efecto en la dispersión de contaminantes. *Boletín de La Sociedad Geologica Mexicana*, 65(1), 27–38.

DOF. (2009). Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana

- NOM-008-SCFI-2002, Sistema general de unidades de medida. México D.F.: Diario Oficial de la Federación. Retrieved from [http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5111108&fecha=24/09/2009](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5111108&fecha=24/09/2009)
- Economía, secretaria de. (2018). Minería. Retrieved May 15, 2018, from <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/minería%0A>
- Hill, S. J. (2007). *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. Oxford, UK.
- INEGI. (2017). La minería en México 2014. Retrieved June 28, 2017, from [www.beta.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825067069%0A](http://www.beta.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825067069%0A)
- Internacional, O., Medidas, D. E. P. Y., Medicos, L., & Laboratorios, D. E. (2012). Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados. *Centro Español de Metrología*. Retrieved from <http://www.cem.es/sites/default/files/vim-cem-2012web.pdf>
- LABQA. (2015). *Manual de calidad Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental*.
- Moreno, J. E. D. L. C. (2017). *Desarrollo y validación de un método analítico para cuantificar, por ICP-OES, los elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu, en jales mineros*. Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.
- Morrillas, P., Barwick, V., Ellison Stephen, Engman, J., & Magnusson, B. (2016). *Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*. <https://doi.org/ST/NAR/41>
- NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012. (2013). Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación. *Diario Oficial de La Federación*, 16.
- Ocampo, I. Z. F. (2018). *Preparación y caracterización de jales para su posible uso como materiales de referencia en los análisis normados según la NOM 141-SEMARNAT-2003*. Universidad Nacional Autónoma de México.

- Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. E., & Villaseñor, G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 24(2), 43–54.
- Romero, F. M., & Ruíz, M. G. (2010). Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), 43–53.
- Salas Megchún, É. F. (2014). *Geoquímica y mineralogía de jales en mina Aurora, Xichú, Guanajuato*. Universidad Nacional Autónoma de México Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra Centro de Geociencias.
- Schmid, W. A., Martínez, J. L., & Marqués, E. (2004). Guía para estimar la incertidumbre de la medición. *CENAM*, 1–27.
- SEMARNAT. (1993). NOM-052-SEMARNAT-1993 Norma Oficial Mexicana, Que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. *Diario Oficial de La Federación*, 1993, 1–38.
- SEMARNAT. (2004). Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presa. *Diario Oficial de La Federación*, 55. Retrieved from <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PPD02/D02282.pdf>
- SEMARNAT. (2005). Norma Oficial Mexicana NOM-052-Semarnat-2005 Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. *Diario Oficial de La Federación*, Pp.40. Retrieved from [http://www.inb.unam.mx/stecnica/nom052\\_semarnat.pdf](http://www.inb.unam.mx/stecnica/nom052_semarnat.pdf)
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Stanley, R. C. (2008). *Principios de análisis instrumental* (sexta edic). México, D.F: CENGAGE Learning. Retrieved from <http://latinoamerica.censage.com/skoog>

- Tania Volke Sepúlveda, Juan A. Velasco Trejo, D. A. de la R. P. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación*. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales, Instituto Nacional de Ecología. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=A50ITx37ScsC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>
- U.S. EPA. (1997). Method 6010C, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Environmental Protection Agency*, 2(1), 1–19. <https://doi.org/citeulike-article-id:3214328>
- U.S. EPA. (2006). Method 6200 : Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. *Environmental Protection Agency*, (February), 1–32. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- U.S. EPA. (2007). Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils. *United States Environmental Protection Agency, Revision 1*(February), 1–30.

## ANEXO A. Procesamiento de datos

### A1. Curva de calibración, intervalo lineal, sensibilidad, ordenada al origen y coeficiente de correlación

Tabla A1. Resultados de la curva de calibración, intervalo lineal, sensibilidad, ordenada al origen, y coeficiente de correlación para Ag, As y Ba.

Elemento / $\lambda$ (nm)	Ag 328.1		As 189.0		As 193.7		Ba 233.5	
Muestra	Concentración (mg/L)	Intensidad (cps)	Concentración (mg/L)	Intensidad (cps)	Concentración (mg/L)	Intensidad (cps)	Concentración (mg/L)	Intensidad (cps)
Blanco	--	-	0	7.03	0	5.49	0	40.49
Estándar 1	--	-	--	-	--	-	0.01	566.74
Estándar 2	--	-	0.05	20.59	--	-	0.05	2400.75
Estándar 3	--	-	0.1	32.83	--	-	0.1	4682.48
Estándar 4	--	-	0.25	74.99	0.25	65.46	0.25	11592.12
Estándar 5	--	-	0.5	134.89	0.5	119.24	0.5	22277.63
Estándar 6	1	42780.15	1	276.57	--	-	1	44940.74
Estándar 7	2.5	96623.85	2.5	671.92	2.5	582.52	2.5	108459.09
Estándar 8	5	191429.1	5	1335.67	5	1156.36	5	213816.58
Estándar 9	7.5	287265.1	7.5	2026.54	7.5	1736.54	7.5	324003.58
Estándar 10	10	376809.7	10	2637.56	10	2283.25	10	425528.69
IL (mg/L)	1.0- 10.0		0.05- 10.0		0.25-10.0		0.01-10.0	
Sensibilidad	m	37346	m	265	m	229	m	42697
Ordenada al origen	b	4781.65	b	8.57	b	8.63	b	848.03
Coeficiente de correlación	r	0.999929	r	0.999913	r	0.999963	r	0.999959



**Tabla A1.1.** Resultados de la curva de calibración, intervalo lineal, sensibilidad, ordenada al origen, y coeficiente de correlación para Ba, Cd, Cr y Ni.

Elemento / $\lambda$ (nm)	Ba 455.403		Cd 226.5		Cr 267.7	
Muestra	Concentración (mg/L)	Intensidad (cps)	Concentración (mg/L)	Intensidad (cps)	Concentración (mg/L)	Intensidad (cps)
Blanco	0	1537.17	0	13.71	0	39.6
Estándar 1	0.01	22894.54	0.01	91.81	0.01	323
Estándar 2	0.05	96841.99	0.05	393.09	0.05	1371.77
Estándar 3	0.1	189194.66	0.1	780.21	0.1	2720.96
Estándar 4	0.25	470230.2	0.25	1911.85	0.25	6579.33
Estándar 5	0.5	893543.35	0.5	3773.75	0.5	12975.99
Estándar 6	1	1802625.2	1	7650.02	1	26209.64
Estándar 7	--	-	2.5	18692.83	2.5	63649.88
Estándar 8	--	-	5	37114.21	5	125129.72
Estándar 9	--	-	7.5	56660.61	7.5	189850.77
Estándar 10	--	-	10	74343.5	10	249941.15
IL (mg/L)	0.01-1.0		0.01-10.0		0.01-10.0	
Sensibilidad	m	1793979.4	m	7464	m	25060
Ordenada al origen	b	7195.2129	b	51.31	b	403.18
Coeficiente de correlación	r	0.9999284	r	0.999956	r	0.999968

**Tabla A1.2.** Resultados de la curva de calibración, intervalo lineal, sensibilidad, ordenada al origen, y coeficiente de correlación para Pb y Se.

Elemento / $\lambda$ (nm)	Ni 231.6		Pb 220.4		Se 196.0	
Muestra	Concentración (mg/L)	Intensidad (cps)	Concentración (mg/L)	Intensidad (cps)	Concentración (mg/L)	Intensidad (cps)
Blanco	0	6.03	0	9.18	0	5.91
Estándar 1	0.01	29.87	0.01	10.08	--	-
Estándar 2	0.05	111.16	0.05	21.06	--	-
Estándar 3	0.1	216.67	--	-	--	-
Estándar 4	0.25	523.22	0.25	75.96	0.25	60.74
Estándar 5	0.5	1023.44	0.5	141.26	0.5	112.9
Estándar 6	1	2049.55	1	293.73	1	227.87
Estándar 7	2.5	4958.33	2.5	696.38	2.5	545.2
Estándar 8	5	9702.05	5	1385.14	5	1089.61
Estándar 9	7.5	14703.16	7.5	2093.42	7.5	1642.65
Estándar 10	10	19243.05	10	2749.02	10	2154.74
IL (mg/L)	0.01-10.0		0.01-10.0		0.25-10.0	
Sensibilidad	m	1933	m	275	m	216
Ordenada al origen	b	50.22	b	9.26	b	8.10
Coeficiente de correlación	r	0.999936	r	0.999962	r	0.999954

## A2. Límite de detección (LD) y Limite de cuantificación (LC)

**Tabla A2.** Datos para la estimación del LD y LC para los elementos Ag, As y Ba.

<b>Elemento / <math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Ag 328.068</b>	<b>As 188.980</b>	<b>As 193.696</b>	<b>Ba 233.527</b>	<b>Ba 455.403</b>
Muestra	Intensidad (cps)	Intensidad (cps)	Intensidad (cps)	Intensidad (cps)	Intensidad (cps)
0.1 mg/L rep 1	4110.05	40.40	38.10	4731.53	191866.35
0.1 mg/L rep 2	5676.98	37.37	34.26	4629.80	187990.54
0.1 mg/L rep 3	4119.65	36.68	37.59	4800.43	195856.51
0.1 mg/L rep 4	4045.50	34.57	30.13	4668.96	190537.70
0.1 mg/L rep 5	4209.77	41.13	36.36	4761.67	193674.00
0.1 mg/L rep 6	4193.28	36.74	38.13	4691.88	191585.46
0.1 mg/L rep 7	4308.10	39.00	34.53	4728.17	192075.46
0.1 mg/L rep 8	4157.69	34.18	31.20	4719.97	192093.88
0.1 mg/L rep 9	4259.24	37.46	36.86	4599.86	188520.69
0.1 mg/L rep 10	4155.45	39.50	34.33	4722.95	193779.05
Desviación estándar	481.47	2.32	2.80	59.89	2379.44
<b>LD (mg/L)</b>	0.04	0.03	0.04	0.01	0.01
<b>LC (mg/L)</b>	0.13	0.09	0.12	0.02	0.02

**Tabla A2.** Datos para la estimación del LD y LC para los elementos Cd, Cr, Ni, Pb y Se. (continuación)

<b>Elemento / <math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Cd 226.502</b>	<b>Cr 267.716</b>	<b>Ni 231.604</b>	<b>Pb 220.353</b>	<b>Se 196.026</b>
Muestra	Intensidad (cps)	Intensidad (cps)	Intensidad (cps)	Intensidad (cps)	Intensidad (cps)
0.1 mg/L rep 1	790.77	2814.09	221.79	38.86	32.30
0.1 mg/L rep 2	782.58	2738.75	229.35	37.25	29.39
0.1 mg/L rep 3	796.70	2855.23	229.37	39.83	32.79
0.1 mg/L rep 4	798.02	2739.85	219.21	36.00	27.79
0.1 mg/L rep 5	802.76	2815.86	226.24	37.01	38.00
0.1 mg/L rep 6	809.30	2778.32	220.69	37.83	31.55
0.1 mg/L rep 7	792.82	2777.31	218.93	41.71	28.08
0.1 mg/L rep 8	804.41	2791.52	221.92	40.97	31.74
0.1 mg/L rep 9	782.81	2712.27	218.97	39.84	30.09
0.1 mg/L rep 10	803.78	2780.16	221.30	38.52	33.69
Desviación estándar	9.12	42.36	4.07	1.82	3.01
<b>LD (mg/L)</b>	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04
<b>LC (mg/L)</b>	0.02	0.02	0.02	0.07	0.14

### A3. Repetibilidad

**Tabla A3.** Datos para la obtención de la repetibilidad de Ag, As y Ba, concentraciones obtenidas bajo condiciones de repetibilidad.

Elemento/ $\lambda$ (nm)	Ag 328.068	As 188.980	As 193.696	Ba 233.527	Ba 455.403
<b>Muestra</b>	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)
<b>1 mg/L rep 1</b>	0.96	1.11	1.15	1.06	1.01
<b>1 mg/L rep 2</b>	0.97	1.19	1.22	1.07	1.02
<b>1 mg/L rep 3</b>	0.95	1.12	1.14	1.06	1.01
<b>1 mg/L rep 4</b>	0.97	1.15	1.17	1.06	1.02
<b>1 mg/L rep 5</b>	0.97	1.15	1.19	1.07	1.02
<b>1 mg/L rep 6</b>	0.97	1.14	1.18	1.08	1.03
<b>1 mg/L rep 7</b>	0.96	1.14	1.18	1.07	1.03
<b>1 mg/L rep 8</b>	0.95	1.10	1.14	1.06	1.02
<b>1 mg/L rep 9</b>	0.96	1.14	1.18	1.06	1.02
<b>1 mg/L rep 10</b>	1.00	1.15	1.18	1.07	1.03
Promedio	0.97	1.14	1.17	1.07	1.02
Desviación estándar	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01
<b>Desviación estándar relativa DER (%)</b>	<b>0.86</b>	<b>2.31</b>	<b>2.21</b>	<b>0.68</b>	<b>0.69</b>

**Tabla A3.** Datos para la obtención de la repetibilidad de Cd, Cr, Ni, Pb y Se, concentraciones obtenidas bajo condiciones de repetibilidad. (continuación)

<b>Elemento/<math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Cd 226.502</b>	<b>Cr 267.716</b>	<b>Ni 231.604</b>	<b>Pb 220.353</b>	<b>Se 196.026</b>
<b>Muestra</b>	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)
<b>1 mg/L rep 1</b>	1.07	1.07	1.09	1.07	1.09
<b>1 mg/L rep 2</b>	1.08	1.08	1.09	1.07	1.12
<b>1 mg/L rep 3</b>	1.07	1.06	1.09	1.07	1.09
<b>1 mg/L rep 4</b>	1.08	1.07	1.08	1.07	1.13
<b>1 mg/L rep 5</b>	1.08	1.07	1.09	1.09	1.10
<b>1 mg/L rep 6</b>	1.09	1.09	1.10	1.09	1.11
<b>1 mg/L rep 7</b>	1.08	1.07	1.10	1.09	1.11
<b>1 mg/L rep 8</b>	1.07	1.07	1.09	1.05	1.09
<b>1 mg/L rep 9</b>	1.08	1.07	1.09	1.08	1.12
<b>1 mg/L rep 10</b>	1.08	1.08	1.09	1.08	1.14
Promedio	1.08	1.07	1.09	1.08	1.11
Desviación estándar	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
<b>Desviación estándar relativa DER (%)</b>	<b>0.62</b>	<b>0.78</b>	<b>0.55</b>	<b>1.24</b>	<b>1.35</b>

#### A4. Precisión intermedia

**Tabla A4.** Datos para la obtención de la precisión intermedia de Ag, As, Ba concentraciones obtenidas en comparación con dos analistas.

Elemento / $\lambda$ (nm)	Ag 328.068	As 188.980	As 193.696	Ba 233.527	Ba 455.403
Muestra	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
JAHC 1 mg/L rep 1	0.96	1.11	1.15	1.06	1.01
JAHC 1 mg/L rep 2	0.97	1.19	1.22	1.07	1.02
JAHC 1 mg/L rep 3	0.95	1.12	1.14	1.06	1.01
JAHC 1 mg/L rep 4	0.97	1.15	1.17	1.06	1.02
JAHC 1 mg/L rep 5	0.97	1.15	1.19	1.07	1.02
JAHC 1 mg/L rep 6	0.97	1.14	1.18	1.08	1.03
JAHC 1 mg/L rep 7	0.96	1.14	1.18	1.07	1.03
JAHC 1 mg/L rep 8	0.95	1.10	1.14	1.06	1.02
JAHC 1 mg/L rep 9	0.96	1.14	1.18	1.06	1.02
JAHC 1 mg/L rep 10	1.00	1.15	1.18	1.07	1.03
RDM 1 mg/L rep 1	1.05	1.04	1.02	1.05	1.06
RDM 1 mg/L rep 2	1.06	1.04	1.04	1.06	1.07
RDM 1 mg/L rep 3	1.06	1.03	1.02	1.05	1.07
RDM 1 mg/L rep 4	1.05	1.05	1.04	1.05	1.07
RDM 1 mg/L rep 5	1.07	1.05	1.05	1.07	1.08
RDM 1 mg/L rep 6	1.06	1.05	1.04	1.06	1.08
RDM 1 mg/L rep 7	1.06	1.04	1.04	1.06	1.08
RDM 1 mg/L rep 8	1.06	1.06	1.06	1.06	1.08
RDM 1 mg/L rep 9	1.06	1.04	1.03	1.07	1.08
RDM 1 mg/L rep 10	1.07	1.04	1.03	1.07	1.08
Promedio	1.01	1.09	1.11	1.06	1.05
Desviación estándar	0.05	0.05	0.07	0.01	0.03
<b>DER</b>	<b>4.8</b>	<b>4.8</b>	<b>6.5</b>	<b>0.8</b>	<b>2.7</b>

Nota: Analista: JAHC, Jessica Anaid Hernandez Cano; RDM, Raquel Domínguez M.

**Tabla A4.1.** Datos para la obtención de la precisión intermedia de Cd, Cr, Ni, Pb y Se, concentraciones obtenidas en comparación con dos analistas.

<b>Elemento /λ (nm)</b>	<b>Cd 226.502</b>	<b>Cr 267.716</b>	<b>Ni 231.604</b>	<b>Pb 220.353</b>	<b>Se 196.026</b>
Muestra	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
JAHC 1 mg/L rep 1	1.07	1.07	1.09	1.07	1.09
JAHC 1 mg/L rep 2	1.08	1.08	1.09	1.07	1.12
JAHC 1 mg/L rep 3	1.07	1.06	1.09	1.07	1.09
JAHC 1 mg/L rep 4	1.08	1.07	1.08	1.07	1.13
JAHC 1 mg/L rep 5	1.08	1.07	1.09	1.09	1.1
JAHC 1 mg/L rep 6	1.09	1.09	1.1	1.09	1.11
JAHC 1 mg/L rep 7	1.08	1.07	1.1	1.09	1.11
JAHC 1 mg/L rep 8	1.07	1.07	1.09	1.05	1.09
JAHC 1 mg/L rep 9	1.08	1.07	1.09	1.08	1.12
JAHC 1 mg/L rep 10	1.08	1.08	1.09	1.08	1.14
RDM 1 mg/L rep 1	1.04	1.06	1.09	0.99	0.99
RDM 1 mg/L rep 2	1.05	1.07	1.09	1.01	1.00
RDM 1 mg/L rep 3	1.04	1.07	1.09	1.01	1.00
RDM 1 mg/L rep 4	1.04	1.06	1.08	1.00	0.98
RDM 1 mg/L rep 5	1.06	1.08	1.09	1.01	1.01
RDM 1 mg/L rep 6	1.05	1.07	1.09	1.01	1.04
RDM 1 mg/L rep 7	1.05	1.08	1.09	1.01	1.02
RDM 1 mg/L rep 8	1.06	1.08	1.09	1.03	1.04
RDM 1 mg/L rep 9	1.06	1.08	1.11	0.99	1.01
RDM 1 mg/L rep 10	1.05	1.08	1.10	1.02	1.02
Promedio	1.06	1.07	1.09	1.04	1.06
s	0.02	0.01	0.01	0.04	0.05
<b>DER</b>	<b>1.5</b>	<b>0.7</b>	<b>0.6</b>	<b>3.6</b>	<b>5.1</b>

Nota: Analista: JAHC, Jessica Anaid Hernandez Cano; RDM, Raquel Domínguez M.



## A5. Recobro

**Tabla A5.** Datos de recobro para Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se.

<b>Elemento/<math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Ag 328.068</b>	<b>As 188.980</b>	<b>As 193.696</b>	<b>Ba 233.527</b>	<b>Ba 455.403</b>	<b>Cd 226.502</b>	<b>Cr 267.716</b>	<b>Ni 231.604</b>	<b>Pb 220.353</b>	<b>Se 196.026</b>
valor de referencia	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L
1 mg/L rep 1	96	111	115	106	101	107	107	109	107	109
1 mg/L rep 2	97	119	122	107	102	108	108	109	107	112
1 mg/L rep 3	95	112	114	106	101	107	106	109	107	109
1 mg/L rep 4	97	115	117	106	102	108	107	108	107	113
1 mg/L rep 5	97	115	119	107	102	108	107	109	109	110
1 mg/L rep 6	97	114	118	108	103	109	109	110	109	111
1 mg/L rep 7	96	114	118	107	103	108	107	110	109	111
1 mg/L rep 8	95	110	114	106	102	107	107	109	105	109
1 mg/L rep 9	96	114	118	106	102	108	107	109	108	112
1 mg/L rep 10	100	115	118	107	103	108	108	109	108	114
<b>Promedio</b>	<b>96.60</b>	<b>113.90</b>	<b>117.30</b>	<b>106.60</b>	<b>102.10</b>	<b>107.80</b>	<b>107.30</b>	<b>109.10</b>	<b>107.60</b>	<b>111.00</b>

## ANEXO B. Comparación de ambos métodos de extracción de metales y metaloides analizando muestras de jales

Tabla B1. Resultados extendidos de la comparación de métodos analizando muestras de jales.

Elemento / $\lambda$ (nm)	Ag 328	As 189	As 194	Ba 233	Ba 455	Cd 226	Cr 268	Ni 232	Pb 220	Se 196
<b>LD (mg/L)</b>	0.08	0.07	0.08	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.04
<b>LC (mg/L)</b>	0.25	0.24	0.26	0.05	0.04	0.08	0.05	0.03	0.07	0.13
<b>JGV-16 NOM</b>	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>JGV-16 NOM DUP</b>	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Promedio	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>JGV-16 Alt</b>	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>JGV-16 Alt DUP</b>	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Promedio	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>JGTN-16 NOM</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>JGTN-16 NOM DUP</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Promedio	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>JGTN-16 Alt</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>JGTN-16 Alt DUP</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Promedio	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>JSUP12 NOM</b>	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>JSUP12 NOM DUP</b>	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Promedio	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>JSUP12 Alt</b>	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>JSUP12 Alt DUP</b>	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Promedio	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>JSUP13 NOM</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>JSUP13 NOM DUP</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Promedio	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

NA: No aplica, concentración <LD y/o <LC.

**Tabla B1.** Resultados extendidos de la comparación de métodos analizando muestras de jales. (continuación)

Elemento /λ (nm)	Ag 328	As 189	As 194	Ba 233	Ba 455	Cd 226	Cr 268	Ni 232	Pb 220	Se 196
LD (mg/L)	0.08	0.07	0.08	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.04
LC (mg/L)	0.25	0.24	0.26	0.05	0.04	0.08	0.05	0.03	0.07	0.13
<b>JSUP13 Alt</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>JSUP13 Alt DUP</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Promedio	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>0632-16 NOM</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.21	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>0632-16 NOM DUP</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.23	<LD	<LD	<LD	<LD
Promedio	NA	NA	NA	NA	NA	0.22	NA	NA	NA	NA
<b>0632-16 Alt</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.21	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>0632-16 Alt DUP</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.22	<LD	<LD	<LD	<LD
Promedio	NA	NA	NA	NA	NA	0.22	NA	NA	NA	NA
<b>0622-16 NOM</b>	<LD	<LD	<LD	0.06	0.06	<LD	<LD	<LD	<LC	<LD
<b>0622-16 NOM DUP</b>	<LD	<LD	<LD	0.07	0.07	<LD	<LD	<LD	<LC	<LD
Promedio	NA	NA	NA	0.07	0.07	NA	NA	NA	NA	NA
<b>0622-16 Alt</b>	<LD	<LD	<LD	0.07	0.06	<LD	<LD	<LD	<LC	<LD
<b>0622-16 Alt DUP</b>	<LD	<LD	<LD	0.06	0.06	<LD	<LD	<LD	<LC	<LD
Promedio	NA	NA	NA	0.07	0.06	NA	NA	NA	NA	NA
<b>2695-17 NOM</b>	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	1.18	<LD	0.2	0.44	<LD
<b>2695-17 NOM DUP</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LC	1.2	<LD	0.19	0.41	<LD
Promedio	NA	NA	NA	NA	NA	1.19	NA	0.20	0.43	NA
<b>2695-17 Alt</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.11	<LD	0.19	0.58	<LD
<b>2695-17 Alt DUP</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.22	<LD	0.2	0.73	<LD
Promedio	NA	NA	NA	NA	NA	1.17	NA	0.20	0.66	NA

NA: No aplica, concentración <LD y/o <LC.

## B2. Determinación del recobro en las muestras de jales

Tabla B2. Determinación del recobro en las muestras de jales realizando adiciones de 1 mg/L de QCS-26.

Elemento /λ (nm)	Ag 328	As 189	As 194	Ba 233	Ba 455	Cd 226	Cr 268	Ni 232	Pb 220	Se 196
LD (mg/L)	0.08	0.07	0.08	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.04
LC (mg/L)	0.25	0.24	0.26	0.05	0.04	0.08	0.05	0.03	0.07	0.13
Valor de referencia	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L
JGV-16 NOM DUP	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
JGV-16 NOM DUP 1 mg/L	0.77	1.02	1	0.9	0.92	0.93	0.86	0.85	0.91	1.07
Recobro	77	102	100	87	89	93	86	85	91	107
JGV-16 Alt DUP	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
JGV-16 Alt DUP 1 mg/L	1.52	1.68	1.69	1.65	1.69	1.53	1.59	1.6	1.54	1.76
Recobro	152	168	169	162	166	153	159	160	154	176
JGTN-16 NOM DUP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
JGTN-16 NOM DUP 1 mg/L	0.89	0.84	0.84	0.91	0.89	0.84	0.88	0.88	0.85	0.9
Recobro	89	84	84	91	89	84	88	88	85	90
JGTN-16 Alt DUP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
JGTN-16 Alt DUP 1 mg/L	1.06	1.03	1.05	1.14	1.11	1.05	1.13	1.12	1.04	1.12
Recobro	106	103	105	114	111	105	113	112	104	112
JSUP12 NOM DUP	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
JSUP12 NOM DUP 1 mg/L	1.84	2.12	2.1	2.14	2.19	1.98	2.12	2.08	1.94	2.22
Recobro	184	212	210	212	217	198	212	208	194	222
JSUP12 Alt DUP	<LD	<LD	<LD	<LC	<LC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
JSUP12 Alt DUP 1 mg/L	1.91	2.22	2.21	2.23	2.28	2.08	2.21	2.17	2.06	2.26
Recobro	191	222	221	221	226	208	221	217	206	226
JSUP13 NOM DUP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
JSUP13 NOM DUP 1 mg/L	1.22	1.38	1.37	1.26	1.3	1.24	1.23	1.22	1.25	1.45
Recobro	122	138	137	126	130	124	123	122	125	145

**Tabla B2.** Determinación del recobro en las muestras de jales realizando adiciones de 1 mg/L de QCS-26. (continuación)

Elemento /λ (nm)	Ag 328	As 189	As 194	Ba 233	Ba 455	Cd 226	Cr 268	Ni 232	Pb 220	Se 196
LD (mg/L)	0.08	0.07	0.08	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.04
LC (mg/L)	0.25	0.24	0.26	0.05	0.04	0.08	0.05	0.03	0.07	0.13
Valor de referencia	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L
JSUP13 Alt DUP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
JSUP13 Alt DUP 1 mg/L	1.03	1.11	1.1	1.09	1.08	1.07	1.07	1.05	1.08	1.2
Recobro	103	111	110	109	108	107	107	105	108	120
0632-16 NOM DUP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.23	<LD	<LD	<LD	<LD
0632-16 NOM DUP 1 mg/L	2.98	3.08	3.05	2.63	2.45	3.16	3.32	3.27	2.6	3.13
Recobro	298	308	305	263	245	293	332	327	260	313
0632-16 Alt DUP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.22	<LD	<LD	<LD	<LD
0632-16 Alt DUP 1 mg/L	4.01	3.92	3.87	1.62	1.52	4.08	4.38	4.3	1.91	4.05
Recobro	401	392	387	162	152	386	438	430	191	405
0622-16 NOM DUP	<LD	<LD	<LD	0.07	0.07	<LD	<LD	<LD	<LC	<LD
0622-16 NOM DUP 1 mg/L	2.39	2.81	2.79	3.2	3.01	2.89	3.15	3.06	2.92	2.76
Recobro	239	281	279	313	294	289	315	306	289	276
0622-16 Alt DUP	<LD	<LD	<LD	0.06	0.06	<LD	<LD	<LD	<LC	<LD
0622-16 Alt DUP 1 mg/L	1.62	1.52	1.54	1.77	1.66	1.54	1.66	1.65	1.58	1.54
Recobro	162	152	154	171	160	154	166	165	155	154
2695-17 NOM DUP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LC	1.2	<LD	0.19	0.41	<LD
2695-17 NOM DUP 1 mg/L	1.39	1.57	1.56	1.3	1.33	2.46	1.5	1.69	1.63	1.71
Recobro	139	157	156	130	131	126	150	150	122	171
2695-17 Alt DUP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.22	<LD	0.2	0.73	<LD
2695-17 Alt DUP 1 mg/L	0.74	0.75	0.72	0.68	0.72	1.82	0.66	0.86	1.35	0.86
Recobro	74	75	72	68	72	60	66	66	62	86

## ANEXO C. Digestión ácida parcial, concentraciones totales en muestras de jales

### C1. Procesamiento de datos

Tabla C1. Concentraciones (mg/L) obtenidas en ICP-OES para Ag, As y Ba.

Elemento	Ag	As	As	Ba	Ba
$\lambda$ (nm)	328.1	189	193.7	233.5	455.4
LD (mg/L)	0.08	0.07	0.08	0.01	0.01
LC (mg/L)	0.25	0.24	0.26	0.05	0.04
Muestra	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)
<b>2695-17</b>	<LD	<LD	<LD	2.13	2.27
<b>0632-16</b>	0.34	2.07*	2.06*	0.86	0.92
<b>JSUP 12</b>	0.12	0.19	0.19	0.26	0.28
<b>JSUP 13</b>	<LD	0.34	0.36	0.14	0.15
<b>0594-16</b>	0.18	9.48	9.55	0.53	0.57
<b>0622-16</b>	0.37	0.28*	0.31*	5.39	5.72
<b>JGV-17</b>	<LD	<LD	<LD	0.22	0.24
<b>JGTN-17</b>	<LD	<LD	<LD	0.04	0.04
Diluciones:		* 1:10	**1:50		

Tabla C1.1 Concentraciones (mg/L) obtenidas en ICP-OES para Cd, Cr, Ni, Pb y Se.

Elemento	Cd	Cr	Ni	Pb	Se
$\lambda$ (nm)	226.5	267.7	231.6	220.4	196
LD (mg/L)	0.03	0.02	0.01	0.02	0.04
LC (mg/L)	0.08	0.05	0.03	0.07	0.13
Muestra	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)
<b>2695-17</b>	0.52	0.07	0.13	2.78**	<LD
<b>0632-16</b>	0.11	0.07	0.02	4.77*	<LD
<b>JSUP 12</b>	0.07	0.41	0.3	<LD	<LD
<b>JSUP 13</b>	0.08	0.3	0.18	<LD	<LD
<b>0594-16</b>	0.72	0.17	0.12	2.53	<LD
<b>0622-16</b>	5.03	0.08	0.03	3.02*	<LD
<b>JGV-17</b>	0.04	0.1	0.14	<LD	<LD
<b>JGTN-17</b>	0.04	0.11	0.22	<LD	<LD
Diluciones:		* 1:10	**1:50		

**Nota:** Una vez aplicado el filtro de acuerdo con los límites de detección y de cuantificación del método, se realizó el cambio de unidad de mg/L a mg/kg en función de la relación masa/volumen que el procedimiento exige debido a que la matriz es sólida.

## C2. Procesamiento de datos: Cambio de unidades

Para el cambio de unidades se tomó en cuenta la cantidad de jal pesado para el método el cual fue de aproximadamente 0.4 g y el volumen de aforo utilizado de 50.0 mL, a continuación, se muestra un ejemplo del cálculo para el elemento Cd en la muestra 0622-16:

$$\frac{\left(5.03 \frac{mg}{L} * 0.05 L\right)}{0.0004 kg} = 628.75 \frac{mg}{kg} \text{ de Cd en la muestra 0622 - 16}$$

Si se realizó una dilución en la muestra este valor se multiplica por el correspondiente factor de dilución 10 o 50. Los resultados se muestran en las tablas C2 y C2.1.

**Tabla C2.** Concentraciones totales en mg/kg obtenidas para Ag, As y Ba.

Elemento	Ag	As	As	Ba	Ba
λ (nm)	328.1	189	193.7	233.5	455.4
Muestra	Concentración (mg/kg)	Concentración (mg/kg)	Concentración (mg/kg)	Concentración (mg/kg)	Concentración (mg/kg)
<b>2695-17</b>	<LD	<LD	<LD	266.25	283.75
<b>0632-16</b>	42.5	2587.5	2575.00	107.5	115
<b>JSUP 12</b>	15	23.75	23.75	32.5	35
<b>JSUP 13</b>	<LD	42.5	45	17.5	18.75
<b>0594-16</b>	22.5	1185	1193.75	66.25	71.25
<b>0622-16</b>	46.25	350	387.5	673.75	715
<b>JGV-17</b>	<LD	<LD	<LD	27.5	30
<b>JGTN-17</b>	<LD	<LD	<LD	5	5

**Tabla C2.1** Concentraciones totales en mg/kg obtenidas para Cd, Cr, Ni, Pb y Se.

<b>Elemento</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Se</b>
$\lambda$ (nm)	226.5	267.7	231.6	220.4	196
Muestra	Concentración (mg/kg)	Concentración (mg/kg)	Concentración (mg/kg)	Concentración (mg/kg)	Concentración (mg/kg)
<b>2695-17</b>	65	8.75	16.25	17366.32	<LD
<b>0632-16</b>	13.75	8.75	2.5	5962.5	<LD
<b>JSUP 12</b>	8.75	51.25	37.5	<LD	<LD
<b>JSUP 13</b>	10	37.5	22.5	<LD	<LD
<b>0594-16</b>	90	21.25	15	316.25	<LD
<b>0622-16</b>	628.75	10	3.75	3775.00	<LD
<b>JGV-17</b>	5	12.5	17.5	<LD	<LD
<b>JGTN-17</b>	5	13.75	27.5	<LD	<LD



## **ANEXO D. Estimación de la incertidumbre**

Toda medición lleva implícita una incertidumbre, que de acuerdo con el vocabulario internacional de metrología (VIM), es un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos razonablemente al mensurando. (Schmid, Martínez, & Marqués, 2004)

En general, la incertidumbre de medición incluye numerosos componentes. Algunos pueden calcularse mediante una **evaluación tipo A** partir de la distribución estadística de los valores de las repeticiones de una serie de mediciones y pueden caracterizarse por desviaciones típicas. Las otras componentes, pueden calcularse mediante una **evaluación tipo B** de la incertidumbre de medición, pueden caracterizarse también por desviaciones típicas, evaluadas a partir de funciones de densidad de probabilidad basadas en la experiencia u otra información. (Internacional, Medidas, Medicos, & Laboratorios, 2012)

Su uso es indispensable en cualquier tipo de medición analítica, ésta se expresa como un intervalo de valores junto al valor del mensurando; y al expresar los resultados de esta forma se asegura que dentro de este intervalo se encuentra el valor verdadero del mensurando, es decir, la concentración del analito en la muestra (Arminio Ravelo, 2015).

En este proyecto, se realizó la estimación de incertidumbre en las mediciones de concentración (mg/L) de arsénico, bario, cadmio, cromo, níquel, plata, plomo y selenio de aproximadamente 1.0 mg/L en matriz acuosa, empleando la técnica de espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP), que involucra en su preparación y uno o más procesos de dilución.

### **D.1 Identificación de fuentes de incertidumbre de medida**

De acuerdo con la experiencia en la aplicación del método se estableció que las fuentes que proporcionan mayor error se muestran en la siguiente figura:

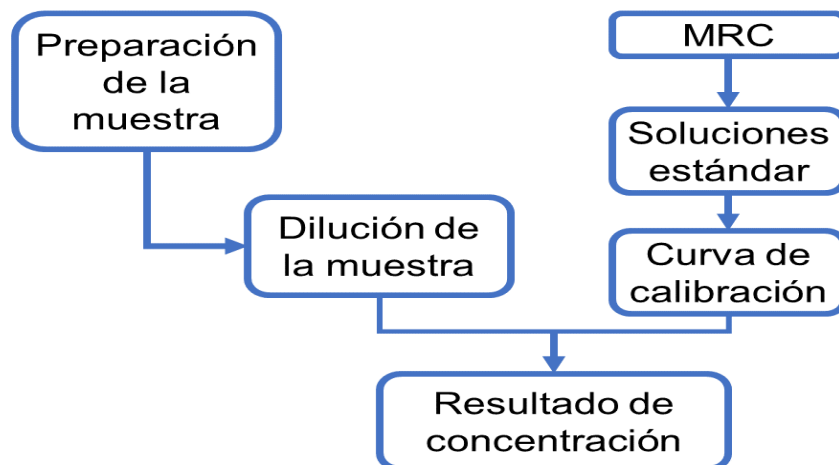


Figura D1. Procedimiento para la medición de MM en jales por ICP-OES.

En el siguiente diagrama de Ishikawa (diagrama causa-efecto) se identifican las fuentes de incertidumbre de medición involucradas en la cuantificación de los elementos empleando ICP-OES.

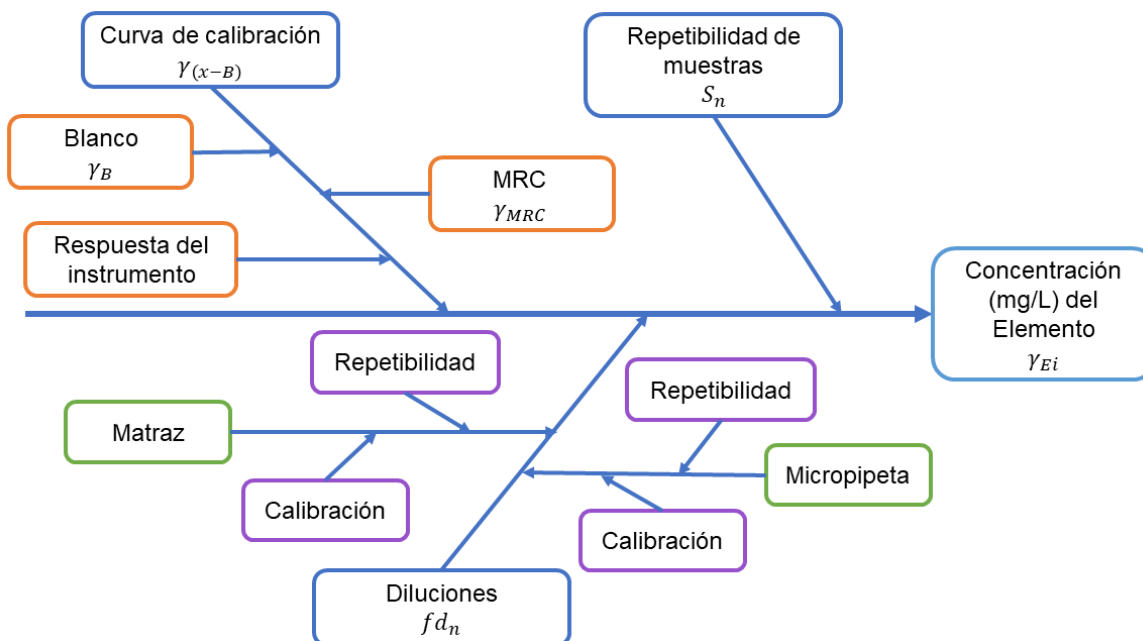


Figura D2. Diagrama de Ishikawa de la identificación de las fuentes de incertidumbre del método.

## D.2 Estimación de incertidumbre de medición

### Modelo Matemático

El cálculo involucrado en la medición de una concentración de masa de cualquier elemento químico, sobre la base del método de espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado está dado por:

$$\gamma_{Ei} = \gamma_{(x-B)} * fd_1 * fd_2 * fc \quad \text{Ecuación 1}$$

$\gamma_{Ei}$	Concentración de masa del mensurando obtenida a partir de la aplicación del método de medición.
$\gamma_{(x-B)}$	Concentración de masa del mensurando obtenida a través de la curva de calibración.
$fd_n$	Factor de dilución aplicado a la muestra, puede haber tantas diluciones “n” como sean necesarias.
$fc$	Factor de corrección, éste es empleado sólo cuando el método lo indique.

El modelo matemático descrito por la ecuación 1, define del mismo modo la estimación de incertidumbre de medida de la concentración del elemento  $E$  en una muestra  $i$ . Con el propósito de obtener una mejor estimación de  $\gamma_E$ , se recomienda la medición de  $E$  en  $n$  muestras, al menos  $n = 5$  muestras. De esta forma el modelo de medición final está basado en la siguiente expresión.

$$\gamma_E = \gamma_{Ei} + \beta \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

$\gamma_{Ei}$	Concentración de masa obtenida del modelo matemático de medición para una muestra
$\beta$	Fuente de incertidumbre de medida debida a la reproducibilidad obtenida a partir de la medición de $n$ muestras

### Estimación de la incertidumbre de medida estándar de la concentración de masa del elemento químico $\gamma_{Ei}$

De la ecuación 1 se obtiene la concentración de masa del elemento químico E, en esta expresión matemática se han identificado cuatro fuentes principales de incertidumbre de medida, la estimación de cada una de ellas se describe a continuación.

La estimación de la incertidumbre de medida estándar de la concentración de masa del elemento químico E, se realiza a través de la siguiente expresión:

$$\frac{u_{\gamma_{Ei}}}{\gamma_{Ei}} = \sqrt{\left(\frac{u_{\gamma_{(x-B)}}}{\gamma_{(x-B)}}\right)^2 + \left(\frac{u_{fd_1}}{fd_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{fd_2}}{fd_2}\right)^2 + \left(\frac{u_{fc}}{fc}\right)^2}$$

Ecuación 3

### Concentración de masa (mg/L) del elemento medido en el instrumento a través de la curva de calibración $\gamma_{(x-B)}$ .

La incertidumbre de medida de  $\gamma_{(x-B)}$ , se estima al combinar las incertidumbres de medida de: a) respuesta del instrumento  $\gamma_{(x)_i}$  (Concentración de masa medida por la curva de calibración), b) el MRC  $\gamma_{MRC}$  y c) valor del blanco  $\gamma_B$ .

$$u_{\gamma_{(x-B)}} = \sqrt{(u_{\gamma_{(x)_i}}^2) + (u_{\gamma_B}^2) + (u_{\gamma_{MRC}}^2)}$$

Ecuación 3.1

**NOTA IMPORTANTE:** Dependiendo de cada laboratorio y su método, en este punto pueden considerarse otras fuentes de incertidumbres de medida, siempre y cuando sean significativas tales como los factores de respuestas del instrumento: sensibilidad y reproducibilidad, y entonces serán combinadas de forma cuadrática con la  $u_{\gamma_{(x)_i}}$ .

### Factor de dilución $fd_n$

La estimación de incertidumbre de medición relativa del factor de dilución se realiza combinando las incertidumbres de medida de ambas mediciones: volumen de la alícuota de muestra y volumen de aforo, de forma relativa y cuadrática, de acuerdo con la ecuación 3.2:

$$\frac{u_{fd_n}}{fd_n} = \sqrt{\left(\frac{u_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_2}}{V_2}\right)^2}$$

Ecuación 3.2

Estimación de las fuentes de incertidumbre de medida de la medición de volumen de la alícuota  $V_1$  y aforo  $V_2$ .

### Factor de corrección $fc$

El factor de corrección indica la pérdida del mesurando por el tratamiento de muestra o interferencias al mesurando, por lo que se mide a través de una muestra control o empleando el método de adición de MRC.

La estimación de incertidumbre de medida relativa del factor de corrección se realiza, combinando la incertidumbre de medida estándar de la concentración de masa del MRC ( $\gamma_{MRC}$ ) y la incertidumbre de medida estándar de la concentración de masa experimental (de  $n$  mediciones) del MRC, de forma relativa y cuadrática, de acuerdo con la ecuación (3.3).

$$\frac{u_{fc}}{fc} = \sqrt{\left(\frac{u_{\gamma_{MRC}}}{\gamma_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\gamma_{exp}}}{\gamma_{exp}}\right)^2}$$

Ecuación 3.3

### Incertidumbre combinada

La estimación de la incertidumbre de medida combinada de la concentración (mg/L)  $\gamma_E$  se calcula con la raíz cuadrada de la sumatoria de los cuadrados de los factores de incertidumbre más importantes, de acuerdo con la ecuación (4).

$$\frac{u\beta_{\gamma_{Ei}}}{\gamma_{Ei}} = \sqrt{\left(\frac{u_{\gamma_{Ei}}}{\gamma_{Ei}}\right)^2 + \left(\frac{S_{repetibilidad}}{\gamma_{Ei}}\right)^2}$$

Donde:

*S<sub>repetibilidad</sub>* Es la desviación estándar de las *n* mediciones para estimar  $\gamma_{Ei}$ .

### **Incertidumbre expandida**

La incertidumbre de medida reportada está calculada usando un factor de cobertura de  $k=2$  (La cual proporciona un nivel de confianza de aproximadamente de 95 %).

$$\gamma_{Exp} = \gamma_C * k \quad \text{Ecuación 5}$$

### **Incertidumbre relativa**

La estimación de la incertidumbre de medida reportada como porcentaje del valor obtenido.

$$\gamma_{relativa} = \gamma_{Exp} * 100\% \quad \text{Ecuación 6}$$

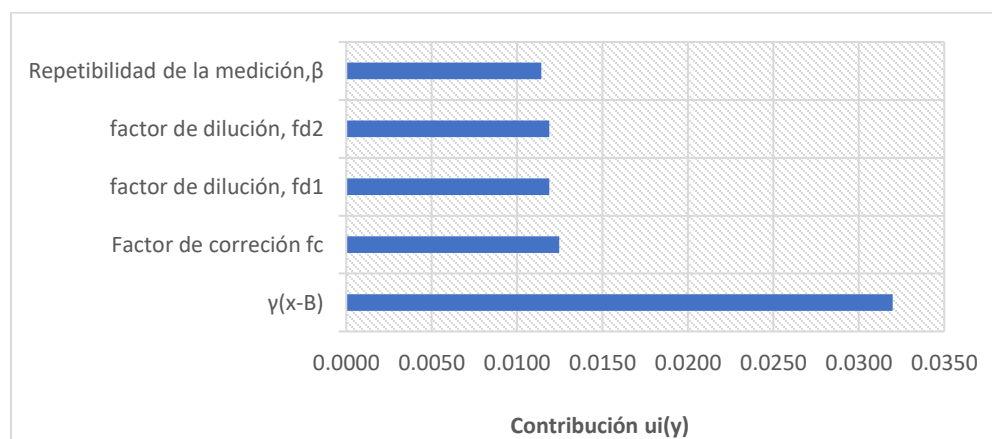
## **D3. Ejemplo de cálculo de la estimación incertidumbre de medición para el elemento Cd por ICP-OES**

En la tabla D1 se desglosa cada factor que contribuye a la incertidumbre del método de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2 de este anexo; tomando en cuenta que la estimación de la incertidumbre se calculó en disolución acuosa y a una concentración 1.0 mg/L.

**Tabla D1.** Estimación de la incertidumbre para la medición de Cd en la longitud de onda de emisión de 226.5 nm por ICP-OES.

Contribuciones	Resultado
$u_{\gamma(x-B)}$	0.0320
Factor de corrección, $\frac{u_{fc}}{fc}$	0.0125
factor de dilución, $fd_1$	0.0119
factor de dilución, $fd_2$	0.0119
Repetibilidad de la medición, $\beta$	0.0114
Combinación	Resultado
$\frac{u_{\gamma_{Ei}}}{\gamma_{Ei}}$	0.0382
$\gamma_{Ei} = \gamma_{(x-B)} * fd_1 * fd_2 * fc$	1.0277
$u_{\gamma_{Ei}}$	0.0393
Con la repetibilidad de la medición $\frac{u\beta_{\gamma_{Ei}}}{\gamma_{Ei}}$	0.0398
$\gamma_E = \gamma_{Ei} * \frac{u\beta_{\gamma_{Ei}}}{\gamma_{Ei}}$	0.0409
$\gamma_{Exp} = \gamma_E * k$	$\pm 0.08$
$\gamma_{relativa} = \gamma_{Exp} * 100\%$	8.2

En la gráfica D1 se muestran los factores de error que contribuyen a la incertidumbre y se puede notar que la mayor fuente de incertidumbre proviene del instrumento a través de la curva de calibración  $\gamma_{(x-B)}$ .



*Gráfica D1. Contribución de los factores de error a la incertidumbre.*

#### D4. Estimación de la incertidumbre de medición para las concentraciones mg/L de los elementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se por ICP-OES

En la tabla D.2 se muestra el resumen de la estimación de la incertidumbre para los elementos normados (NOM-141-Semarnat-2004). El cálculo se realizó como se indica en la sección D.3 de este Anexo.

**Tabla D2.** Estimación de la incertidumbre de medida para los elementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb y Se por ICP-OES.

Elemento/ $\lambda$ (nm)	Concentración (mg/L)	$\gamma_E$	Incertidumbre expandida $k=2$	Incertidumbre relativa (%)
Ag 328.1	0.921	0.0388	$\pm 0.08$	7.8
As 189.0	1.093	0.0414	$\pm 0.08$	8.3
As 193.7	1.119	0.0647	$\pm 0.13$	12.9
Ba 233.5	1.016	0.0678	$\pm 0.14$	13.6
Ba 455.4	0.970	0.0580	$\pm 0.12$	11.6
Cd 226.5	1.028	0.0409	$\pm 0.08$	8.2
Cr 267.7	1.022	0.0482	$\pm 0.10$	9.6
Ni 231.6	1.039	0.0536	$\pm 0.11$	10.7
Pb 220.4	1.026	0.0523	$\pm 0.10$	10.5
Se 196.0	1.056	0.0574	$\pm 0.11$	11.5

En la tabla D2 se observa que la estimación de la incertidumbre relativa es menor al 15 % valor que es aceptable para el método. (Scmid et al, 2004)

#### Referencias

- Arminio Ravelo, J. A. (2015). Validación del método de espectroscopia óptica de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente en la determinación de Ag, As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb, Se, Tl y V en suelos. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Internacional, O., Medidas, D. E. P. Y., Medicos, L., & Laboratorios, D. E. (2012). Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados. Centro Español de Metrología. Retrieved from <http://www.cem.es/sites/default/files/vim-cem-2012web.pdf>



Schmid, W. A., Martínez, J. L., & Marqués, E. (2004). Guía para estimar la incertidumbre de la medición. CENAM, 1–27.

Centro Nacional de Metrología CENAM y Entidad Mexicana de Acreditación EMA (2012). Guía Técnica sobre Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en la Mediciones Analíticas que emplean la técnica de Espectrofotometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente. Secretaría de Economía. México.