



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

EVALUACIÓN DE ALGUNOS PARÁMETROS DE
VALIDACIÓN PARA LA CUANTIFICACIÓN DE
SULFUROS REACTIVOS POR TITULOMETRÍA
INVERSA BAJO LOS CRITERIOS DEL SW-846
CAPÍTULO 7 PUNTO 7.3.4.2 DE LA U.S.
ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA)

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE LICENCIADO EN
QUÍMICA INDUSTRIAL**

P R E S E N T A:

ALEJANDRO ANAYA GARCÍA

ASESOR: M. EN C. JUAN ADRIÁN DÍAZ RAMOS
COASESOR: I.Q.I. JOSÉ LUIS SÁNCHEZ TEJEDA

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Dedicatorías.

A mi madre Xóchitl García Gómez por su incondicional apoyo y amor que siempre me ha guiado y ha sido un pilar importante a lo largo de mi vida

A mi difunto amigo y compañero de trabajo Jorge Arturo Caballero Díaz por su gran ferocidad en el campo de las ventas, por sus enseñanzas y por su completa confianza siempre.

Agradecimientos.

Agradezco al M.C. Juan Adrián Díaz Ramos por dirigir esta tesis. Por sus enseñanzas y amistad en este lapso de tiempo.

Al I.Q.I. José Luis Sánchez Tejeda y al I.B.I. Rafael Morales Álvarez por transmitirme sus conocimientos, confianza y amistad a lo largo de mi estancia en la PROFEPA y después de ella.

Agradezco al Laboratorio de la Zona Metropolitana del valle de México perteneciente a la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente por permitirme realizar en sus instalaciones el servicio social, mis prácticas profesionales y para poder elaborar la presente tesis.

Agradecido de la virtud de la incondicionalidad de mi madre y mi esposa para poder ser parte del pilar central de mi vida hacia una construcción más alta y fuerte.

Agradecido estoy de haber cruzado esa línea temporal con Erika Limón Pérez donde se concluyó la forma más clara de lo finito que es un suspiro de vida y hacia donde puede dirigirse para una plenitud constante. Una verdadera amistad. La vida jamás se equivoca cuando por casualidad se encuentran dos personas.

Agradezco a cada amigo, compañero y coincidente por haber cruzado la misma línea de tiempo y espacio conmigo en precisos instantes para llegar a cada momento de vida que he tenido.

Índice General

I. Resumen.....	8
II. Introducción.....	9
1. Marco Teórico.....	10
1.1. Contaminación.....	10
1.2. Residuos.....	11
1.2.1. Residuos peligrosos (RP).....	11
1.2.2. Impacto de los residuos sobre la población y los ecosistemas.....	12
1.3. Azufre.....	13
1.3.1. Ciclo biogeoquímico del azufre.....	14
1.3.2. Usos del Azufre.....	16
1.3.3. Sulfuros.....	16
1.3.4. Reactividad.....	18
1.3.5. Efectos del Sulfuro de Hidrógeno sobre la salud.....	19
1.4. Análisis de sulfuros reactivos.....	21
1.5. Validación.....	24
1.5.1. ¿Por qué es importante, y cuando se debe realizar una validación?..	24
2. Objetivos.....	29
2.1. Objetivo General.....	29
2.2. Objetivos Particulares.....	29
3. Metodología.....	30
3.1. Material y Equipo.....	30
3.2. Reactivos.....	31
3.3. Preparación de soluciones.....	31
3.4. Diagrama de flujo general.....	34
3.4.1. Diagrama de flujo de la extracción de sulfuros reactivos.....	35
3.4.2. Diagrama de flujo para la cuantificación de los sulfuros reactivos mediante titulometría inversa.....	37
3.5. Trabajo de blancos adicionados para el instrumento.....	39
3.5.1. Intervalo de Trabajo.....	39
3.5.2. Límite de Cuantificación Instrumental.....	39
3.5.3. Gráfico de Exactitud (Gráfico de control), Repetibilidad y Sesgo Instrumental.....	40
3.6. Trabajo de blancos reactivos adicionados para el método.....	40
3.6.1. Límite de cuantificación del método.....	40
3.6.2. Gráfico de Exactitud (Gráfico de control del método), Repetibilidad y Sesgo del Método.....	40
3.6.3. Reproducibilidad del Método.....	41
3.7. Muestras de Taxco.....	41

3.7.1. Análisis de Aspecto físico y Determinación de pH.....	42
3.7.2. Análisis de sulfuros reactivos.....	42
4. Resultados.....	43
4.1. Trabajo de blancos adicionados para el instrumento.....	43
4.1.1. Intervalo de Trabajo.....	43
4.1.2. Límite de cuantificación instrumental.....	45
4.1.3. Gráfico de control instrumental, sesgo y repetibilidad.....	47
4.2. Trabajo de blancos reactivos adicionados para el método.....	51
4.2.1. Límite de cuantificación metodológico.....	51
4.2.2. Gráfico de Exactitud (Gráfico de control del método), Repetibilidad y Sesgo del Método.....	54
4.2.3. Reproducibilidad.....	58
4.2.4. Muestras de Taxco.....	62
4.2.4.1. Análisis de Aspecto físico y Determinación de Ph.....	62
4.2.4.2. Análisis de sulfuros reactivos.....	62
5. Análisis de Resultados.....	64
5.1. Intervalo Lineal.....	64
5.2. Límite de cuantificación.....	66
5.2.1. Límite de cuantificación instrumental.....	66
5.2.2. Límite de cuantificación metodológico.....	67
5.3. Gráfico de control.....	67
5.4. Exactitud.....	69
5.4.1. Exactitud instrumental.....	69
5.4.2. Exactitud metodológica.....	70
5.5. Sesgo.....	70
5.6. Precisión.....	71
5.6.1. Repetibilidad instrumental.....	71
5.6.2. Repetibilidad metodológica.....	72
5.7. Reproducibilidad.....	72
5.8. Muestras de Taxco.....	74
5.8.1. Análisis de Aspecto físico y Determinación de pH.....	74
5.8.2. Análisis de sulfuros reactivos.....	74
6. Conclusiones.....	75
7. Anexos.....	77
8. Bibliografía.....	78

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del azufre.....	14
Tabla 2. Criterios de validación completa y parcial.....	25
Tabla 3. Reactivos.....	31
Tabla 4. Preparación de blancos adicionados para el intervalo lineal.....	39
Tabla 5. Sistemas para intervalo lineal.....	43
Tabla 6. Intervalo de trabajo con base al intervalo lineal.....	43
Tabla 7. Parámetros para la regresión lineal del Intervalo de trabajo.....	44
Tabla 8. Curva de calibración para el Límite de cuantificación instrumental.....	45
Tabla 9. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración del L.C.I.....	45
Tabla 10. Datos de blancos adicionados para determinar el L.C.I.....	46
Tabla 11. Curva de calibración para el Gráfico de control instrumental.....	47
Tabla 12. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración para el Gráfico de control instrumental.....	47
Tabla 13. Datos de blancos adicionados para determinar el Gráfico de control instrumental.....	48
Tabla 14. Porcentaje de recuperación de blancos adicionados para el Gráfico de control instrumental.....	50
Tabla 15. Curva de calibración para el Límite de cuantificación metodológico.....	51
Tabla 16. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración del L.C.M.....	52
Tabla 17. Datos de blancos reactivos adicionados para determinar el L.C.M.....	53
Tabla 18. Curva de calibración para el Gráfico de control metodológico.....	54
Tabla 19. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración para el Gráfico de control metodológico.....	54
Tabla 20. Datos de blancos reactivos adicionados para determinar el Gráfico de control metodológico.....	55
Tabla 21. Porcentaje de recuperación de blancos reactivos adicionados para el Gráfico de control metodológico.....	57
Tabla 22. Curvas de calibración para la Reproducibilidad metodológica.....	58
Tabla 23. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración (Día 1) para la Reproducibilidad metodológica.....	59
Tabla 24. Datos de blancos reactivos adicionados (Día 1) para determinar la Reproducibilidad Metodológica.....	60
Tabla 25. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración (Día 2) para la Reproducibilidad Metodológica.....	60
Tabla 26. Datos de blancos reactivos adicionados (Día 2) para determinar la Reproducibilidad Metodológica.....	61

Tabla 27. Aspecto físico y Determinación de pH de las Muestras de Taxco.....	62
Tabla 28. Curva de calibración para los sistemas de Muestras de Taxco.....	62
Tabla 29. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración para los sistemas de Muestras de Taxco.....	63
Tabla 30. Concentración calculada de las muestras de Taxco.....	63
Tabla 31. Intervalo de trabajo.....	65
Tabla 32. Límite de Cuantificación instrumental.....	66
Tabla 33. Límite de Cuantificación metodológico.....	67
Tabla 34. Criterio de aceptación para la exactitud instrumental.....	70
Tabla 35. Criterio de aceptación para la exactitud metodológica.....	70
Tabla 36. Sesgo instrumental y Sesgo metodológico.....	70
Tabla 37. Criterio de aceptación para la repetibilidad instrumental.....	71
Tabla 38. Criterio de aceptación para la repetibilidad metodológica.....	72
Tabla 39. Criterio de aceptación para la reproducibilidad metodológica.....	74
Tabla 40. Peligrosidad de muestras de Taxco.....	74

Índice de Gráficas

Gráfico 1. Gráfico de control instrumental en concentración (mg/L) de sulfuros.....	49
Gráfico 2. Gráfico de control instrumental en % de Recuperación de sulfuros.....	51
Gráfico 3. Gráfico de control metodológico en concentración (mg/kg) de sulfuros..	56
Gráfico 4. Gráfico de control metodológico en % de Recuperación de sulfuros.....	58
Gráfico 5. Intervalo lineal de sulfuros reactivos.....	64
Gráfico 6. Intervalo de trabajo de Sulfuros reactivos.....	65

Índice de Figuras

Figura 1. Ciclo biogeoquímico del azufre.....	15
Figura 2. Sistema de extracción para sulfuros reactivos.....	22
Figura 3. Tabla 5. Valores F de la distribución F de Fisher.....	73

I. Resumen

La importancia de un análisis para cuantificar los sulfuros reactivos, es el poder determinar su concentración en los analitos de estudio considerando como prioridad en este trabajo, los residuos, porque los sulfuros reactivos, a cierta concentración que rebase los límites máximos permisibles causan daño a la salud humana, considerándose así residuos peligrosos, siendo el objetivo más importante y primordial, el de obtener la trazabilidad de la validación del ensayo de la cuantificación de sulfuros reactivos.

En el presente trabajo se evalúan algunos parámetros de una validación parcial o también llamada prueba inicial de desempeño para la cuantificación de sulfuros reactivos, bajo los criterios del Capítulo 7 punto 7.3.4.2 del Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods (SW-846). Julio 1992 de la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) para el método, y con base al documento “Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados” del Centro Nacional de Metrología (CENAM), que documenta la competencia del analista respecto a la validación del método, realizándose así en el laboratorio de la Zona Metropolitana del Valle de México de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, donde está autorizado el método con el objetivo de acreditarlo posteriormente en el laboratorio mencionado; mediante la determinación de los siguientes parámetros estadísticos: límite de cuantificación, exactitud, sesgo y precisión en términos de repetibilidad, límite de cuantificación metodológico, exactitud del método, sesgo del método, precisión en términos de repetibilidad metodológica y reproducibilidad metodológica (también llamada precisión intermedia al evaluar el método en dos días diferentes en el mismo laboratorio).

En este trabajo se demuestra el cumplimiento con los lineamientos antes descritos en; la Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que Emplea la Técnica de Titulación Volumétrica, del documento CENAM, de abril de 2008 y del documento de la Guía de Validación de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, del Centro Nacional de Metrología y (CENAM); así como de los criterios del Capítulo 7 punto 7.3.4.2 del Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/ Chemical Methods SW-846 de la U.S. Environmental Protection Agency (EPA).

II. Introducción

México cuenta con una superficie territorial de 198 millones de hectáreas. Debido a la compleja historia geológica de la superficie terrestre que México ocupa y a los diferentes factores ambientales, fisiográficos, climáticos y biológicos, el país presenta una gran diversidad de ecosistemas en los cuáles se ha asentado una gran cantidad de habitantes que aprovechan los recursos naturales para darles un giro recreativo, comercial, de servicios y principalmente industrial (INEGI, 2017). “México, al ser un país que cuenta con una gran actividad industrial, ha generado múltiples problemas al ambiente, resultado de la emisión de desechos industriales y la poca importancia en el tratamiento de estos desechos”. (Dontamin, X., 1995). “La descomposición de los residuos y el uso de los combustibles fósiles favorecen la emisión de miles de sustancias” (SEMARNAT, 2006). Los elementos químicos no metálicos más abundantes en las emisiones y residuos contaminantes son: Bromo (Br), Cloro (Cl), Fósforo (P), Flúor (F) y Azufre (S). (Reyes, 2008)

En la naturaleza se pueden generar dos tipos principales de contaminación, la contaminación natural (causada por agentes naturales) y la contaminación antropogénica (causada por agentes creados por el hombre). En este trabajo escrito se le dará gran importancia al elemento azufre, ya que a pesar de ser peligroso al contacto directo en su forma elemental, el azufre también puede encontrarse en forma de sulfuros metálicos, pudiendo generar en concentraciones altas, una contaminación natural. Sin embargo cuando el hombre dentro de sus desarrollos industriales genera sulfuros, ya se habla de una contaminación antropogénica. Esto se ha vuelto de relevancia debido a que su presencia en la naturaleza puede sobrepasar límites máximos permisibles y pueden dañar la salud humana. Algunas industrias que particularmente hay presencia de azufre en forma de sulfuros y que causan contaminación antropogénica son: La industria del cuero, Plantas de galvanotecnia, Minería, Industria pesquera, etc. (Wang. 2010)

La peligrosidad de los sulfuros depende no sólo de su concentración total, sino de que al entrar en contacto con una solución acuosa ácida pueda generar H_2S gaseoso en suficiente cantidad como para poder volverse dañino tanto para animales como para humanos; a este tipo de sulfuros que se convierten en H_2S gaseoso se les llama sulfuros reactivos. Pueden encontrarse altos niveles de sulfuros principalmente en lugares donde se han añadido sustancias que no están presentes de forma natural (PROFEPA, 2007).

La cuantificación de sulfuros reactivos a bajas concentraciones en solución acuosa es importante en su análisis, así como determinar que el método analítico cumpla con los criterios para su aplicación y establecer también, la capacidad del analista en llevar a cabo el método, mediante la evaluación de los parámetros de una validación parcial o prueba inicial de desempeño (CENAM, 2005).

1. Marco Teórico

1.1 Contaminación.

La contaminación es la introducción de sustancias que en la concentración presente en ese medio provocan que éste sea inseguro o no apto para su uso. El medio puede ser un ecosistema, un medio físico o bien, un ser vivo. Así mismo, el contaminante puede ser una sustancia química o bien, energía (como sonido, calor, luz o radiactividad). La contaminación es siempre una alteración negativa del estado natural del medio, y se genera como consecuencia de la actividad humana considerándose una forma de impacto ambiental (Zamudio, 2007).

La contaminación puede clasificarse según el tipo de fuente de donde proviene como: contaminantes naturales y contaminantes antropogénicos. La contaminación natural es la provocada en su mayoría por erupciones volcánicas, radiación ultravioleta, incendios forestales y procesos biológicos. La contaminación antropogénica es provocada por la actividad del hombre y en su mayoría se encuentran las actividades agrícolas y ganaderas, la combustión móvil y puntual, y el desecho de residuos sólidos. Todos estos pueden producir enfermedades, daños en los ecosistemas o el medioambiente. Además existen muchos contaminantes gaseosos que juegan un papel importante en diferentes fenómenos atmosféricos, como la generación de lluvia ácida, el debilitamiento de la capa de ozono, y el cambio climático (Zamudio, 2007).

A medida que aumenta el poder del hombre sobre la naturaleza y aparecen nuevas necesidades como consecuencia de la vida en sociedad, el medio ambiente que lo rodea se deteriora cada vez más. El progreso tecnológico, por una parte y el acelerado crecimiento demográfico, producen la alteración del medio ambiente, llegando en algunos casos a atentar contra el equilibrio biológico de la Tierra. Los problemas ambientales constantes se deben principalmente a las emisiones contaminantes y a la generación de residuos. (Consejería, 1995).

La gestión de los residuos es sin duda una actividad de gran relevancia, dados los efectos que éstos pueden tener en la salud de la población y de los ecosistemas, ocasionando costos adicionales a la sociedad por concepto de servicios de salud, baja en la productividad y remediación de ecosistemas afectados. Esta actividad suele basarse en principios internacionalmente aceptados, como son la jerarquía de manejo y el principio precautorio (DOF, 2003).

En general, la falta de manejo de los residuos es un problema asociado con algunas actividades productivas de la industria, los servicios de salud y la agricultura. En primer término, los residuos deben evitarse y, cuando esto no sea posible, tratarlos y disponer de ellos adecuadamente. Las estrategias dirigidas al uso más eficiente de materias primas e insumos en las actividades económicas ocupan un lugar prioritario (DOF, 2003).

1.2 Residuos.

La intensificación de la industrialización que se presentó en México durante la segunda mitad del siglo pasado, produjo una mayor demanda de materias primas para satisfacer el creciente consumo de bienes y servicios de una población en aumento y con patrones de consumo cambiantes y cada vez más demandantes. A la par crecieron la generación de residuos de distintos tipos y los problemas asociados para su disposición adecuada, así como las afectaciones a la salud humana y a los ecosistemas (DOF, 2003).

Los residuos se definen en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) como aquellos materiales o productos cuyo propietario o poseedor desecha y que se encuentran en estado sólido o semisólido, líquido o gaseoso y que se contienen en recipientes o depósitos; pueden ser susceptibles de ser valorizados o requieren sujetarse a un tratamiento o disposición final conforme a lo dispuesto en la misma Ley (DOF, 2003). En función de sus características y orígenes, se les clasifica en tres grandes grupos: residuos sólidos urbanos (RSU), residuos de manejo especial (RME) y residuos peligrosos (RP).

1.2.1 Residuos Peligrosos (RP)

La gran diversidad de sustancias químicas que existe en la actualidad, si bien es cierto que ha servido para mejorar significativamente el nivel de vida de la población, también ha ejercido una presión importante sobre el medio ambiente y la salud

humana. Una vez finalizada la vida útil de muchos de los productos que se fabrican a partir de estas sustancias o que las contienen, se convierten en desechos que ponen en riesgo la salud de las personas o pueden causar daños al medio ambiente. Entre estos desechos se encuentran los residuos peligrosos, definidos como aquellos que poseen alguna de las características CRIT que les confieren peligrosidad (corrosividad, C; reactividad, R; inflamabilidad I; toxicidad, T), así como los envases, recipientes, embalajes y suelos que haya sido contaminados, según lo establece la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR). La norma oficial mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

Los residuos peligrosos pueden manejarse y/o disponerse de manera segura de distintas formas: a) por el reciclaje y reuso previo a su tratamiento y disposición final, b) por medio del tratamiento que reduce su peligrosidad, c) por su incineración bajo condiciones controladas y d) por su confinamiento en sitios adecuados para ello. Para llevar a cabo estos procesos, los residuos deben transportarse previamente y de manera segura desde sus sitios de origen hasta las instalaciones donde serán manejados o dispuestos para su confinamiento (DOF, 2003).

1.2.2 Impacto de los residuos sobre la población y los ecosistemas.

Las consecuencias ambientales de la inadecuada disposición de los residuos pueden ser negativas para la salud de las personas y de los ecosistemas naturales. Algunos de sus impactos son los siguientes:

1. Adelgazamiento de la capa de ozono

Las sustancias agotadoras del ozono (SAO) que se emplean en la fabricación de envases de unicel, como propulsores de aerosoles para el cabello, en algunas pinturas y desodorantes, plaguicidas, así como en refrigeradores y climas artificiales contribuyen, al ser liberadas a la atmósfera, el adelgazamiento de la capa de ozono. Cuando los envases de estos productos son desechados de manera inadecuada se convierten en fuentes de emisión de SAO (DOF, 2003).

2. Contaminación de los suelos y cuerpos de agua:

La descomposición de los residuos y su contacto con el agua puede generar lixiviados (es decir, líquidos que se forman por la reacción, arrastre o filtrado de los materiales) que contienen, en forma disuelta o en suspensión, sustancias que se infiltran en los suelos o escurren fuera de los sitios de depósito. Los lixiviados pueden contaminar los suelos y los cuerpos de agua, provocando su deterioro y representando un riesgo para la salud humana y de los demás organismos (DOF, 2003).

3. Proliferación de fauna nociva y transmisión de enfermedades:

Los residuos orgánicos que se disponen atraen a un numeroso grupo de especies de insectos, aves y mamíferos que pueden transformarse en vectores de enfermedades peligrosas como la peste bubónica, tifus murino, salmonelosis, cólera, leishmaniasis, amebiasis, disentería, toxoplasmosis, dengue y fiebre amarilla, entre otras (DOF, 2003).

4. Generación de contaminantes y gases de efecto invernadero:

La descomposición de los residuos orgánicos produce biogases que resultan desagradables no sólo por los olores que generan, sino que pueden ser peligrosos debido a su toxicidad o por su explosividad. Algunos de ellos son también gases de efecto invernadero que contribuyen al cambio climático global. Entre estos gases destacan el dióxido y monóxido de carbono (CO_2 y CO , respectivamente), metano (CH_4), ácido sulfhídrico (H_2S) y compuestos orgánicos volátiles (COV's, como la acetona, benceno, estireno, tolueno y tricloroetileno) (DOF, 2003).

El gas que se considera indicador para determinar un residuo peligroso de los antes mencionados, por el hecho de que afecta directamente a la salud y además tiene la propiedad de ser "reactivo" a cierta concentración, es el ácido sulfhídrico (H_2S), que es una de tantas especies químicas dañinas que puede formar el Azufre (S). Por tal motivo es importante conocer dónde y cómo puede encontrarse el Azufre, y que tipo de sulfuros pueden generar más fácilmente H_2S (DOF, 2003).

1.3 Azufre.

El azufre es un elemento químico de aspecto amarillo limón y pertenece al grupo de los no metales. El número atómico del azufre es 16. El símbolo químico del azufre en la tabla periódica es "S". La proporción del azufre en la corteza terrestre es de

0.03 - 0.1%. Con frecuencia se encuentra como elemento libre cerca de las regiones volcánicas (depósitos impuros) y en forma de sulfuros y sulfatos en el resto del planeta (Greenwood y Earnshaw, 1997).

A continuación, se presentan algunas propiedades físicas y químicas del azufre:

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del azufre (Emsley, 2001)

Nombre	Azufre
Número atómico	16
Estado de oxidación	±2,4,6
Electronegatividad	2,58
Radio covalente (Å)	1,02
Radio iónico (Å)	1,84
Radio atómico (Å)	1,27
Configuración electrónica	[Ne]3s ² 3p ⁴
Primer potencial de ionización (eV)	10,36
Masa atómica (g/mol)	32,064
Densidad (g/ml)	2,07
Punto de ebullición (°C)	444,6
Punto de fusión (°C)	119,0

El azufre es un elemento activo que se combina directamente con la mayor parte de los elementos conocidos. Puede existir tanto en estados de oxidación positivos como negativos, y puede formar compuestos iónicos así como covalentes y covalentes coordinados. Existe una variedad de fuentes naturales que emiten azufre directamente a la atmósfera, como, las erupciones volcánicas, la descomposición de la materia orgánica e incluso la evaporación del agua. El azufre también es un nutriente secundario, requerido por plantas y animales para realizar diversas funciones, además de estar presente en proteínas que de igual manera son aprovechadas por los seres vivos (Emsley, 2001).

1.3.1 Ciclo biogeoquímico del azufre.

El ciclo biogeoquímico del azufre incluye tanto los procesos terrestres como atmosféricos. El azufre se encuentra en rocas en forma de minerales (sulfatos y sulfuros). El ciclo comienza con la erosión de las rocas, liberando el azufre

almacenado que al hacer contacto con el aire se convierte en sulfatos (SO_4^{2-}). Estos son absorbidos por microorganismos y plantas que los reducen e incorporan a sus proteínas en forma sólida. Los organismos que ingieren estas plantas y microorganismos lo incorporan a su vez a sus proteínas, moviendo al azufre en la cadena alimenticia. Al morir los organismos, bacterias, levaduras, hongos y algas son capaces de reducir los sulfatos y utilizarlos como fuente de azufre liberando así H_2S gaseoso, el azufre reducido entra en el ciclo del azufre y es oxidado por bacterias a forma que las plantas puedan asimilar y los animales digerir. El azufre puede llegar a la atmósfera principalmente como sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico (H_2S) o dióxido de azufre (SO_2), ambos gases, provienen en su mayoría de actividad volcánica y la descomposición de la materia orgánica. Cuando en la atmósfera se combinan compuestos de azufre con H_2O , se forma ácido sulfúrico (H_2SO_4) y regresa a la superficie precipitándose como lluvia ácida (Wright, 2003).

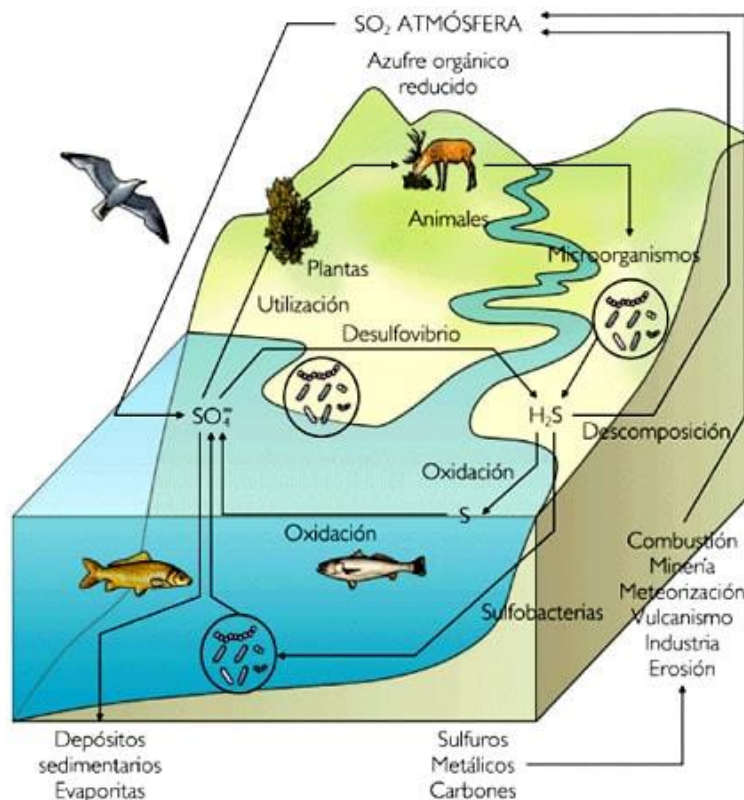


Figura 1. Ciclo biogeoquímico del azufre. Tomado de Internet.

<https://www.blogdebiologia.com/ciclo-azufre.html>

1.3.2 Usos del Azufre.

Los usos más importantes del Azufre son los siguientes (Joycer, 2005).

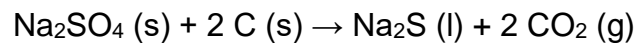
1. Se utiliza en la fabricación de fertilizantes, baterías de plomo para automóviles, extracción de mineral, eliminación de óxido de hierro, fabricación de nylon y producción de ácido clorhídrico.
2. El azufre puede ser utilizado como un pesticida y fungicida. Muchos agricultores que cultivan alimentos orgánicos usan azufre como un pesticida natural y fungicida.
3. El sulfato de magnesio, que contiene azufre, se utiliza como laxante, en sales de baño y como un suplemento de magnesio para las plantas.
4. El disulfuro de carbono, un compuesto de azufre, se puede utilizar para hacer celofán y rayón (un material utilizado en la ropa).
5. El azufre se utiliza para vulcanizar caucho.. El caucho vulcanizado se utiliza para fabricar neumáticos del coche, suelas de zapatos, mangueras y discos de hockey sobre hielo.
6. Otros compuestos de azufre (sulfitos) se utilizan para blanquear el papel y preservar la fruta.
7. El azufre es también un componente de la pólvora.
8. La mayoría de azufre es usado para producir ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico es extremadamente importante para muchas industrias de todo el mundo.

1.3.3 Sulfuros.

Un sulfuro es la combinación del azufre (número de oxidación -2) con un elemento químico o con un radical. Hay unos pocos compuestos covalentes del azufre, como el sulfuro de carbono (CS_2) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S) que son también considerados como sulfuros. Gran parte de los sulfuros son de carácter tóxico para el ser humano, ya sea a través de la inhalación o ingestión, sobre todo en el caso de que el ion metálico que se combine sea tóxico (Ángeles, 2010).

Solamente los metales de los grupos 1 y 2, junto al aluminio, son capaces de formar sulfuros de tipo soluble. Estos sulfuros son capaces de hidrolizarse de manera sencilla en el agua, por lo cual se dice que estas soluciones con sulfuros son bastante básicas (Ángeles, 2010).

El resto de los sulfuros, son bastante insolubles. Un considerable número de minerales son menas de sulfuros. Las utilidades de los sulfuros suelen ser específicos. Por ejemplo, el trisulfuro de diantimonio, el cual posee un color negro intenso, se utilizó como uno de los primeros cosméticos, como maquillaje para ojos. En la actualidad, el sulfuro de sodio es el sulfuro que posee una mayor demanda, pues cada año se producen unas 10^6 toneladas, a través de la reducción de sulfato de sodio con coque a altas temperaturas:



En el caso del sulfuro de sodio, su uso más común, es la aplicación para eliminar el pelo de las pieles animales durante el curtido de las pieles, o el cuero. Otro uso es para la separación de las menas a través de flotación, en la fabricación de ciertos colorantes con contenido en azufre, y dentro de la industria química, se usan en la precipitación de iones metálicos tóxicos, sobre todo plomo (Ángeles, 2010).

Otros sulfuros que tienen uso comercial son por ejemplo, el disulfuro de selenio (SeS_2), que se encuentra presente en la mayoría de los champús contra la caspa, o el sulfuro de molibdeno (MoS_2), que es uno de los mejores lubricantes para superficies metálicas. Los sulfuros de metales, suelen ser sólidos, densos y más bien opacos, siendo precisamente dicha propiedad la que convierte a sulfuros, como el de cadmio (de color amarillento), en un buen pigmento, usado sobre todo en las pinturas al óleo (Ángeles, 2010).

El sulfuro de hidrógeno, cuya solución acuosa es el ácido sulfhídrico también es bastante usado, y generalmente donde hay presencia de ácido sulfhídrico, también estará presente el sulfuro de hidrógeno. Es común encontrarlo en (Wang. 2010):

1. Estanques de almacenamiento de aceite de pescado.
2. Sentinas de buques pesqueros.
3. Cueros tratados y degradados en curtiduría.
4. Plantas de galvanotecnia.
5. Degradación de reactivos de flotación a base de sulfuros usados en minería.
6. Cámaras de aguas de lavadero de pesquerías.
7. Aguas estancadas o con flujo laminar de marismas, cenotes y lagunas de pantano con procesos de putrefacción en el fondo.
8. Ciertas regiones de las profundidades marinas donde existen fuentes volcánicas subacuáticas- en las cuales hay geiseres que emanan materias

sulfuradas que se combinan con el ácido carbónico (por densidad, la parte sulfurada se va al fondo).

9. Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales o E.D.A.R.
10. Combustiones incompletas: Cuando la combustión se efectúa con defecto de oxígeno, el azufre de los combustibles fósiles se transforma en H₂S, al mismo tiempo que el carbono en CO.
11. Procesos industriales: Tales como procesado Kraft del papel, plantas de agua residuales, hornos de coquización y fabricación de acero.
12. Descomposición de materia orgánica: Los pantanos, turberas y lodazales de marea son particularmente emisores de H₂S.
13. Erupciones volcánicas: La actividad volcánica genera cierta cantidad de H₂S, pero a nivel mundial es despreciable si se compara con los procesos de descomposición biológica.

El Sulfuro de Hidrógeno (H₂S) es una especie química que ha tomado importancia analítica ya que además de ocasionar molestias por su mal olor característico a huevo podrido y ser un precursor del SO₂ (gas de efecto invernadero), a ciertas concentraciones puede generar daños a la salud e incluso la muerte. Esto se debe a que una sustancia o residuo puede poseer una cantidad total de sulfuros, que al estar bajo una exposición ácida libera un porcentaje de sulfuros en forma de sulfuro de hidrógeno (H₂S); a estos sulfuros se les llama sulfuros reactivos; representando un riesgo para el equilibrio ecológico, el ambiente y la salud. Es por eso que el sulfuro de hidrógeno ha sido considerado un indicador de reactividad para determinar si un residuo es peligroso o no (NOM-052-SEMARNAT-2005).

1.3.4 Reactividad

De forma general la reactividad es la capacidad de una especie química para reaccionar en presencia de otra especie química. Sin embargo, para un residuo peligroso, la reactividad se define bajo los criterios de la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005.

Con respecto a los sulfuros la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 establece que un residuo peligroso se considera Reactivo cuando una muestra representativa del residuo presenta la siguiente propiedad:

- Posee en su constitución cianuros o sulfuros liberables, que cuando se expone a condiciones ácidas genera gases en cantidades mayores a 250 mg

de ácido cianhídrico por kg de residuo o 500 mg de ácido sulfhídrico por kg de residuo, según el procedimiento que se establece en la Norma Mexicana correspondiente.

1.3.5 Efectos del Sulfuro de Hidrógeno sobre la salud.

El H₂S es extremadamente tóxico y causa de una gran cantidad de muertes, no sólo en áreas de trabajo, sino también en áreas de acumulación natural como cisternas o drenajes. Actúa directamente sobre el sistema nervioso central, provocando parálisis de centros respiratorios, debido a que se une a la metahemoglobina de una forma similar a los cianuros. Es a través del torrente sanguíneo que reacciona con algunas enzimas, lo que provoca inhibición de la respiración celular, parálisis pulmonar y la muerte. Los primeros síntomas de intoxicación, de manera general, son: náusea, vómito, diarrea, irritación de la piel, lagrimeo, falta de olfato, fotofobia y visión nublada. Los síntomas de una intoxicación aguda son: taquicardia (aumento de la velocidad cardiaca) o bradicardia (disminución de la velocidad cardiaca), hipotensión (presión sanguínea baja), cianosis, palpitaciones, arritmia cardiaca. Además, puede presentarse respiración corta y rápida, edema bronquial o pulmonar, depresión pulmonar y parálisis respiratoria. Los efectos neurológicos en estos casos son irritabilidad, vértigo, cansancio, confusión, delirio, amnesia, dolor de cabeza y sudoración. Se presentan también calambres musculares, temblores, salivación excesiva, tos, convulsiones y coma. La ingestión de alcohol incrementa los efectos tóxicos (F.Q.U, Hoja de seguridad XIX).

1. Inhalación: Si la exposición es a baja concentración por pocas horas, los síntomas son: dolor de cabeza, náusea, pérdida de peso y otros síntomas debidos a daños cerebrales. A concentraciones entre 50 y 250 ppm, el sulfuro de hidrógeno actúa primero como irritante respiratorio. Una exposición prolongada a concentraciones mayores de 250 ppm, por ejemplo, causa edema pulmonar y neumonitis bronquial. Por otra parte, si la concentración es mayor, entonces el ataque al sistema nervioso es el principal problema. Así, una exposición a 500 ppm por 30 minutos causa dolor de cabeza, cansancio, excitación, diarrea e inconsciencia. Se ha informado, incluso, de casos de encefalopatías y polineuritis. El respirar sólo unos minutos en atmósferas con 1000 ppm de este producto, causa inconsciencia de la cual se puede recuperar rápidamente, si se atiende a tiempo, pero que puede ser mortal por parálisis respiratoria y por coagulación de la sangre. Puede

presentarse rinitis, faringitis, edema pulmonar y cianosis (F.Q.U, Hoja de seguridad XIX).

2. Contacto con ojos: se produce irritación de la conjuntiva, provocando fotofobia, conjuntivitis, queratitis y vesiculación del epitelio de la córnea, aún a concentraciones de 20 ppm o más bajas, por algunas horas. Si la exposición es repetida, se presentan además de los síntomas mencionados, lagrimeo, dolor y visión nublada. Un envenenamiento crónico provoca hinchazón de la conjuntiva y los párpados. La recuperación de estos problemas generalmente es completa, siempre que no se presenten otras infecciones secundarias (F.Q.U, Hoja de seguridad XIX).
3. Contacto con la piel: el producto irrita la piel ocasionando enrojecimientos e inflamación. El líquido puede ser corrosivo y causar quemaduras por congelamiento, una lesión criogénica que se asemeja a una quemadura térmica (INFRA, 2015).
4. Carcinogenicidad: No se ha demostrado que el ácido sulfhídrico produzca cáncer en seres humanos. Su habilidad para producir cáncer en animales no se ha estudiado completamente. El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la EPA no han clasificado al ácido sulfhídrico en cuanto a su carcinogenicidad (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 1999)
5. Ingestión: Puede provocar malestar estomacal, asco o vómito en dosis pequeñas, sin embargo en dosis altas puede provocar vómito con sangre, diarrea, quemadura del tracto gastrointestinal, perforación visceral incluso la muerte (F.Q.U, Hoja de seguridad XIX).
6. Peligros reproductivos: La exposición a este gas (de 6 a 20 días de gestación) a 100 ppm no produjo problemas maternos, embriotóxicos ni teratogénicos. Sin embargo, junto con disulfuro de carbono a 800 ppm se ha observado una disminución del peso fetal (F.Q.U, Hoja de seguridad XIX).

1.4 Análisis de sulfuros reactivos.

La detección y determinación de sulfuros reactivos a bajas concentraciones en solución acuosa es importante particularmente en el análisis de contaminación ambiental. Se necesita un método exacto y preciso para la extracción y el análisis de sulfuros reactivos de los suelos, sedimentos, agua, aire y residuos, debido a las preocupaciones humanas y ecológicas relacionadas con el H₂S en el medio ambiente. (US EPA, 1992).

Existen diversas técnicas analíticas para determinar sulfuros; sin embargo, la determinación de sulfuros reactivos en su mayoría se determina por la Técnica de Titulometría Inversa, ya que a diferencia de una técnica espectrofotométrica por UV/Vis como la técnica de azul de metileno, la titulometría tiene menos interferencias y además es la técnica que indica a usar el SW-846 Capítulo 7 punto 7.3.4.2 de la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) 1992 para determinar sulfuros reactivos directamente, esto alrededor de la concentración de 500 mg donde un residuo se considera peligroso por la característica de reactividad (NMX-AA-84-1982), además de ser la sugerida por la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente..

La titulación inversa o indirecta, es la determinación de la concentración de una muestra haciéndola reaccionar con un número conocido de moles de reactivo en exceso. El exceso de reactivo se titula con un segundo reactivo. La concentración de la muestra en la solución original se relaciona con la cantidad de reactivo consumido. En la determinación de sulfuros reactivos, este tipo de titulación se conoce como yodometría, la cual actúa bajo la adición de un exceso de iones yoduro a una solución que contiene un agente oxidante. Utilizando una bureta calibrada para añadir el titulante es posible determinar la cantidad exacta que se ha consumido cuando se alcanza el punto de equivalencia. El punto de equivalencia es el punto en el que la cantidad de agente valorante y de sustancia valorada, coinciden estequiométricamente, y se determina mediante el uso de un indicador, en este caso el almidón; actuando de forma específica sobre alguna especie química involucrada en la reacción volumétrica, siendo esta el yoduro; permitiendo un vire de color visible indicando el final de la valoración (Ángeles, 2010).

La digestión ácida para la extracción de sulfuros reactivos descrita en el método 9030A Acid-soluble and Acid-insoluble sulfides del Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods (SW-846) de la U.S. EPA 1992, es un

procedimiento que utiliza un sistema de extracción cerrado, en el cual, un agente ácido; H_2SO_4 0.01N; hace contacto directamente con el residuo para que libere H_2S gaseoso y sea capturado en una solución de NaOH 0.25 N para su posterior cuantificación (US EPA, 1992).

En la siguiente figura se puede observar el sistema de extracción ya armado:

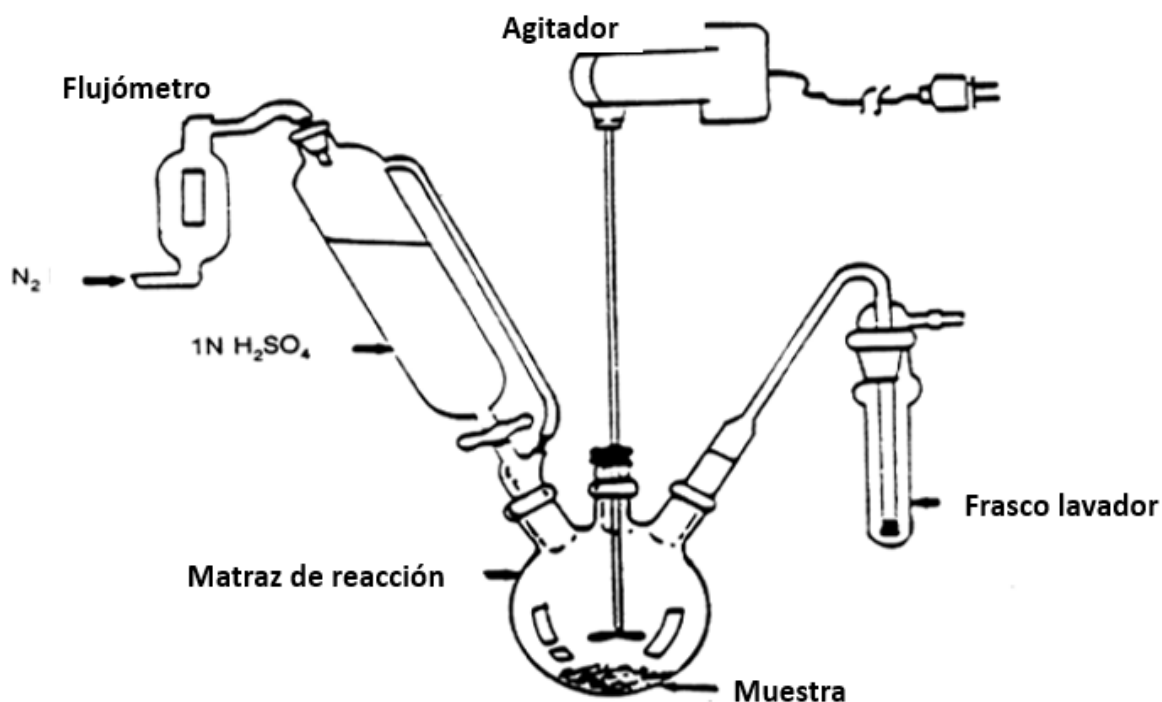
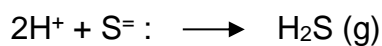
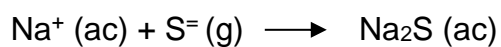


Figura 2. Sistema de extracción para sulfuros reactivos. (U.S. EPA, 1992). Se puede consultar en los Anexos.

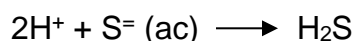
Al contacto del ácido sulfúrico con el residuo que debe llevar un sulfuro, se presenta la siguiente reacción:



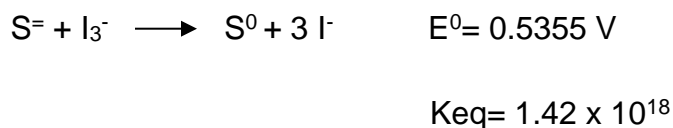
Una vez liberado el ácido sulfhídrico en forma gaseosa, es capturado en la solución de hidróxido de sodio, presentando la siguiente reacción:



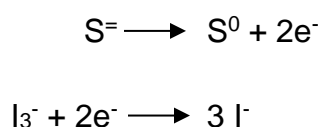
El producto de la digestión se cuantifica como se describe en el capítulo 7 punto 7.3.4.2 del Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods (SW-846) de la U.S. EPA 1992, realizando una titulación inversa con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.025 N como titulante, con una solución de triyoduro (I_3^-) de concentración 0.025 N para usarse como solución en exceso en el analito y con almidón como indicador. De esta manera el método consiste en la determinación indirecta del ácido sulfhídrico en medio acuoso. Es un método volumétrico indirecto de oxidación-reducción (Redox). Donde se busca que se libere H_2S para que reaccione con I_3^- , y la forma de hacerlo es poniendo en contacto el producto de la digestión con un ácido, presentando la siguiente reacción:



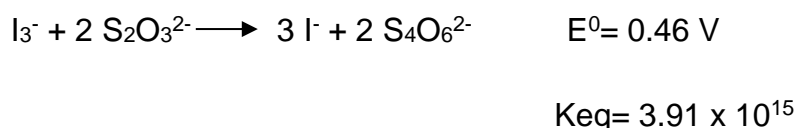
De esta forma al agregar la solución de triyoduro se presenta el siguiente equilibrio:



Presentando las siguientes semirreacciones:



Y luego el I_3^- remanente es valorado con tiosulfato de sodio:



Obteniendo indirectamente el H_2S presente.

Las reacciones son cuantitativas al presentar valores de constante de equilibrio altos.

1.5 Validación.

Diferentes organismos nacionales e internacionales relacionados con las buenas prácticas de laboratorio recomiendan que los métodos analíticos sean sometidos a estudio o validación, con el objetivo que los datos obtenidos con dichos métodos son aceptables para el fin que se pretende. Para garantizar condiciones adecuadas de calidad, el primer cuidado del analista químico es cerciorarse de que sus resultados se encuentren bajo control estadístico. (CENAM, 2005).

De acuerdo a la Guía de Validación de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados. Métodos analíticos adecuados a su propósito, del Centro Nacional de Metrología (CENAM), la validación se define como el proceso de verificación de que efectivamente un método es adecuado a su propósito, o sea, para resolver un problema analítico en particular. La validación también se define como la confirmación mediante examen y suministro de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto (NMX-CC-9000-IMNC-2015).

1.5.1 ¿Por qué es importante, y cuándo se debe realizar una validación?

Virtualmente, cada aspecto de la sociedad está apoyada de algún modo por mediciones analíticas; por ejemplo al verificar la calidad del agua para consumo humano, en análisis forenses de fluidos corporales en investigaciones criminales, la cantidad de nutrientes en los alimentos, en análisis del principio activo de los medicamentos, etc. El costo de realizar las mediciones es elevado y surgen costos adicionales por las decisiones tomadas en base a los resultados. Por lo tanto es importante determinar el resultado correcto y sobre todo, demostrar que lo es. Se deben proporcionar resultados que demuestren ser adecuados a su propósito; esto es lo que la validación de un método le permite demostrar a los químicos. Un resultado analítico deber ser lo suficientemente confiable para cualquier toma de decisiones (CENAM, 2005).

Un método se valida cuando es necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados. Por ejemplo: cuando el control de calidad indica que un método ya establecido está cambiando con el tiempo; cuando un método

establecido es usado en un laboratorio distinto, con diferentes analistas o instrumentación, o para un nuevo método desarrollado para un problema específico (CENAM, 2005). El laboratorio es responsable de asegurar que el método utilizado esté validado adecuadamente y es quien decide cuales de los parámetros de desempeño necesitan caracterizarse con el fin de alcanzar un nivel adecuado de confianza en los resultados producidos (INECC-CCA. 2010).

“Cuando un método existente ya está validado con pruebas extensivas, un nuevo analista probablemente operará dentro de ese nivel de desempeño, aunque es más importante verificar el desempeño del analista contra lo que la especificación analítica requiere, que contra la validación existente. Por lo tanto, es más importante el nivel de desempeño que el analista pueda alcanzar con el método que lo que otros analistas hayan alcanzado en el pasado.” (CENAM, 2005).

La competencia del analista se puede establecer en términos de su habilidad para alcanzar los niveles de desempeño establecidos en el método, a través de registros de aptitud técnica o prueba inicial de desempeño o validación inicial (CENAM, 2005).

“Existen dos tipos de validación; la validación completa y la validación parcial”. Los criterios de cuando se debe realizar una validación parcial o completa se muestran en la Tabla 2. (CENAM, 2005).

Tabla 2. Criterios de validación completa y parcial. (CENAM, 2005).

SITUACIÓN	GRADO DE VALIDACIÓN O REVALIDACIÓN REQUERIDA
Desarrollo de un método para un problema en particular	Completo
Existe un método evaluado para aplicarlo en un problema en particular	Completo
Un método establecido, realizar una revisión para incorporar innovaciones	Parcial o completo
Un método establecido, extenderlo o adaptarlo a un problema nuevo	Parcial o completo
Cuando el control de calidad indica que un método establecido cambia con el tiempo	Parcial o completo
Establecer un método en un laboratorio diferente	Parcial
Establecer un método con diferente instrumentación	Parcial
Establecer un método con diferente operador	Parcial

“Los parámetros recomendados para la validación completa de un método de ensayo que incluye mediciones analíticas por titulometría son”: (CENAM, 2005).

1. Recuperación
2. Selectividad
3. Robustez
4. Intervalo de trabajo
5. Límite de cuantificación
6. Repetibilidad
7. Reproducibilidad
8. Sesgo (Evaluado a partir de la recuperación)
9. Incertidumbre

“Cuando se utiliza un método normalizado, es decir, un método desarrollado por una institución u organización reconocida y que ya ha sido validado completamente, solo se necesita confirmar que el laboratorio puede realizarlo bajo los mismos criterios de desempeño, por lo que solo se realiza una validación parcial con los parámetros correspondientes a su guía de trazabilidad”. (CENAM, 2008):

1. Intervalo de trabajo
2. Límite de cuantificación
3. Repetibilidad
4. Reproducibilidad
5. Recuperación
6. Sesgo (Evaluado a partir de la recuperación)
7. Incertidumbre

Los parámetros antes mencionados son los recomendados para una validación, de acuerdo al manual de procedimientos Criterios de Aplicación de la Norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 / ISO / IEC 17025:2005 y son usados por la Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplea la Técnica de Titulación Volumétrica, del Centro Nacional de Metrología (CENAM).

A continuación se describe de manera breve los parámetros requeridos para una validación parcial de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC-2006 / ISO / IEC 17025:2005:

1. Intervalo de Trabajo:

“El intervalo de trabajo es obtenido a través de la medición de muestras con diferente concentración del analito, y seleccionando el intervalo de concentración que proporcione un intervalo de respuesta lineal”.

2. Límite de cuantificación:

“También llamado Cantidad Mínima Cuantificable, es la menor concentración de un analito que puede determinarse bajo las condiciones establecidas de la prueba”.

3. Repetibilidad:

“Proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones sucesivas del mismo mensurando, con las mediciones realizadas con la aplicación de la tonalidad de las siguientes condiciones”:

- El mismo procedimiento de medición;
- El mismo observador;
- El mismo instrumento de medición utilizado en las mismas condiciones;
- El mismo lugar;
- La repetición dentro de un periodo corto de tiempo.

4. Reproducibilidad

“Proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones del mismo mensurando, con las mediciones realizadas haciendo variar las condiciones de medición”.

Cuando solo se varía una condición de medición se le llama “precisión intermedia” metodológica, término citado por la Guía de Validación de Métodos Analíticos, editada por el Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México, A. C.

5. Recuperación

“Proporción de la cantidad de analito, presente en la porción de la muestra o adicionado a esta, que es cuantificada por el método de ensayo”.

6. Sesgo

“La diferencia entre los resultados de prueba esperados y el valor de referencia aceptado o conocido”.

Por razones de confidencialidad de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, no se puede reportar la incertidumbre por la razón de tener que usar los datos y condiciones en las que el laboratorio trabaja.

Para poder acreditar este ensayo posteriormente ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), se tuvo que calcular la incertidumbre y verificar por los asesores de ésta tesis, siendo jefes de área de la sección responsable en la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Evaluar algunos parámetros de validación, para tener en control analítico la cuantificación de sulfuros reactivos por titulometría inversa bajo los criterios del Capítulo 7 punto 7.3.4.2 del Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods (SW-846), 1992 de la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) y con base al documento “Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados” del Centro Nacional de Metrología (CENAM).

2.2. Objetivos Particulares

- I. Determinar el intervalo de trabajo, exactitud, límite de cuantificación, sesgo y repetibilidad de la titulación inversa para tener en control analítico la cuantificación de sulfuros reactivos por el método titulométrico inverso.
- II. Determinar exactitud, límite de cuantificación, sesgo y precisión intermedia metodológicos para tener en control analítico la cuantificación de sulfuros reactivos por el método titulométrico inverso.
- III. Aplicar la metodología utilizada para sulfuros reactivos a 3 muestras de suelo que provienen de la ciudad de Taxco, Guerrero para determinar si son residuos peligrosos bajo las condiciones de la NOM-052-SEMARNAT-2005.

3. Metodología

3.1. Material y Equipo

1. Pipetas volumétricas: 4, 5, 10, 15, 20, 25 y 50 mL
2. Matraces volumétricos: 100 mL y 1 L
3. Vasos de precipitados: 100 y 500 mL
4. Pipetas serológicas: 10 mL
5. Probetas graduadas: 50, 100 y 250 mL
6. Microbureta con llave de teflón: 5 mL de 0.01 mL de resolución.
7. Parrilla de agitación con calentamiento.
8. Parrilla de agitación.
9. Bomba de vacío con manguera.
10. Barras magnéticas.
11. Soporte universal
12. Pinzas con nuez
13. Espátula
14. Perilla de tres pasos
15. Matraz de fondo redondo de tres bocas con ángulo de 45° y juntas 24/40 esmeriladas con capacidad de 1 litro.
16. Frasco lavador de gases de 250 mL
17. Tubo burbujeador con vidrio sinterizado.
18. Embudo de adición-separación de 500 mL con tubo igualador de presión, juntas 24/40 esmeriladas y llave de teflón.
19. Tubing flexible para realizar la conexión del tanque de nitrógeno al sistema de destilación.
20. Regulador de nitrógeno con dos etapas de regulación (presión y flujo)
21. Flujómetro para medir un flujo de gas nitrógeno de 60 mL/min
22. Balanza Analítica Ohaus calibrada y verificada con 0.001 g de resolución.

3.2. Reactivos

REACTIVOS	MARCA	LOTE
Acetato de Zinc ($Zn(C_2H_3O_2) \bullet 2H_2O$)	J.T. Baker	M33512
Ácido clorhídrico (HCl)	J.T. Baker	V45C13
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	J.T. Baker	L40C14
Almidón grado reactivo	J:T. Baker	M35543
Gas nitrógeno grado cromatográfico	INFRA	7176839
Hidróxido de Sodio (NaOH)	J.T. Baker	J41K52
Iodato de Potasio (KIO_3)	J.T. Baker	M36488
Iodo (I_2)	J.T. Baker	M32848
Ioduro de Potasio (KI)	J:T. Baker	M39501
Sulfato Manganoso ($MnSO_4$)	J:T. Baker	C10098
Sulfuro de Sodio ($Na_2S \bullet 9H_2O$)	J.T. Baker	C12798
Tiosulfato de Sodio ($Na_2S_2O_3 \bullet 5H_2O$)	J:T. Baker	M35666
Arena estándar	J.T. Baker	C14C14
	Conductividad $\mu S/cm$	
Agua tipo II	<1.0	

3.3. Preparación de soluciones

1. Solución acuosa de ácido sulfúrico de normalidad 0.01 N (H_2SO_4). Se adicionó 2.8 mL de ácido sulfúrico concentrado a un volumen de agua tipo II contenida en un matraz aforado con capacidad de un litro y se aforó. Se tomó un volumen de esta solución de 100 mL y se diluyó a un litro, esta es la solución de 0.01 N de H_2SO_4 .
2. Solución de referencia de Na_2S (MR). Se pesó 4.02 g de $Na_2S \bullet 9H_2O$ y se disolvió en agua tipo II, se trasvasó a un matraz de 1 L, se le agregaron pellets de hidróxido de sodio hasta llegar a un intervalo de pH de 9-11; con el objetivo de estabilizar el sulfuro en forma de sulfuro de sodio (Na_2S); y se aforó con agua tipo II. Esta solución contiene aproximadamente 560 mg/L de S.
3. Solución de NaOH 1 N. Se disolvieron 40 g de hidróxido de sodio en agua tipo II; se trasvasó en un matraz volumétrico de 1 L y se aforó con agua tipo II.

4. Solución de NaOH 0.25 N. Se tomó una alícuota de 250 mL de la solución de NaOH 1 N, se diluyó en un matraz volumétrico de 1 L y se aforó con agua tipo II.
5. Solución de HCl 6 N. Se tomó un volumen de 49.41 mL de HCl concentrado, se diluyó con agua tipo II en un matraz volumétrico de 100 mL y se llevó al aforo.
6. Solución de triyoduro 0.025 N. Se disolvieron 25 g de Yoduro de Potasio (KI), 3.2 g de Yodo (I₂) y 2 mL de la Solución de HCl 6 N en 700 mL de agua tipo II, se trasvasó a un matraz volumétrico de 1 L y se aforó con agua tipo II. Se mantuvo en un lugar seco y oscuro.
7. Estandarización de la solución de yodo 0.025 N. Se tomaron tres alícuotas de 25 mL de agua tipo II, a cada alícuota se le agregó 4 mL de la solución de triyoduro 0.025 N y 2 mL de la solución de HCl 6 N (cantidad necesaria para acidificar la alícuota a pH=2); Se tituló con una solución 0.025 N de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) hasta que el color ámbar de la solución de triyoduro cambiara a amarillo, seguido de esto se añadieron gotas de solución indicadora de almidón tornándose de color azul la alícuota; se continuó la titulación gota a gota hasta que el color azul desapareciera.

Se calculó la normalidad de la solución de triyoduro utilizando los siguientes elementos:

$$8. \text{ Normalidad (I}_3^-) = \frac{(\text{Volumen usado (mL) de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times (\text{Normalidad (N) del Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{\text{Volumen de triyoduro (mL)}}$$

Donde:

Na₂S₂O₃ = tiosulfato de sodio (titulante)

I₃⁻ = triyoduro

9. Estándar Primario de KIO₃ 0.01 N. Se pesó 0.3566 g de la sal pura de KIO₃; se disolvió en agua tipo II; se trasvasó a un matraz volumétrico de 1 L y se aforó con agua tipo II.

10. Solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.025 N. Se disuelven 6.025 ± 0.005 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 500 mL de agua tipo II, se añaden 9 mL de la solución de NaOH 1 N, se diluye en un matraz volumétrico de 1 L y se lleva al aforo con agua tipo II.
11. Estandarización de la solución de tiosulfato de sodio 0.025 N. Se tomaron tres alícuotas de 20 mL de agua tipo II; a cada alícuota se le agregaron 10 mL del estándar primario de KIO_3 , 1 mL de H_2SO_4 concentrado, 1 mL de MnSO_4 y 1 mL de $\text{KI} \bullet \text{NaOH}$ saturado; y se tituló con la solución de tiosulfato de sodio 0.025 N hasta que el color ámbar del estándar primario de KIO_3 cambiara a amarillo, seguido de esto se añadieron 6-7 gotas de solución indicadora de almidón tornándose de color azul la alícuota; se continuó la titulación gota a gota hasta que el color azul desapareciera.

Se calculó la normalidad real de la solución de tiosulfato de sodio utilizando los siguientes elementos:

$$12. \text{Normalidad } (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{(\text{Volumen (mL) de } \text{KIO}_3) \times (\text{Normalidad (N) del } \text{KIO}_3)}{\text{Volumen usado de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (mL)}}$$

Donde:

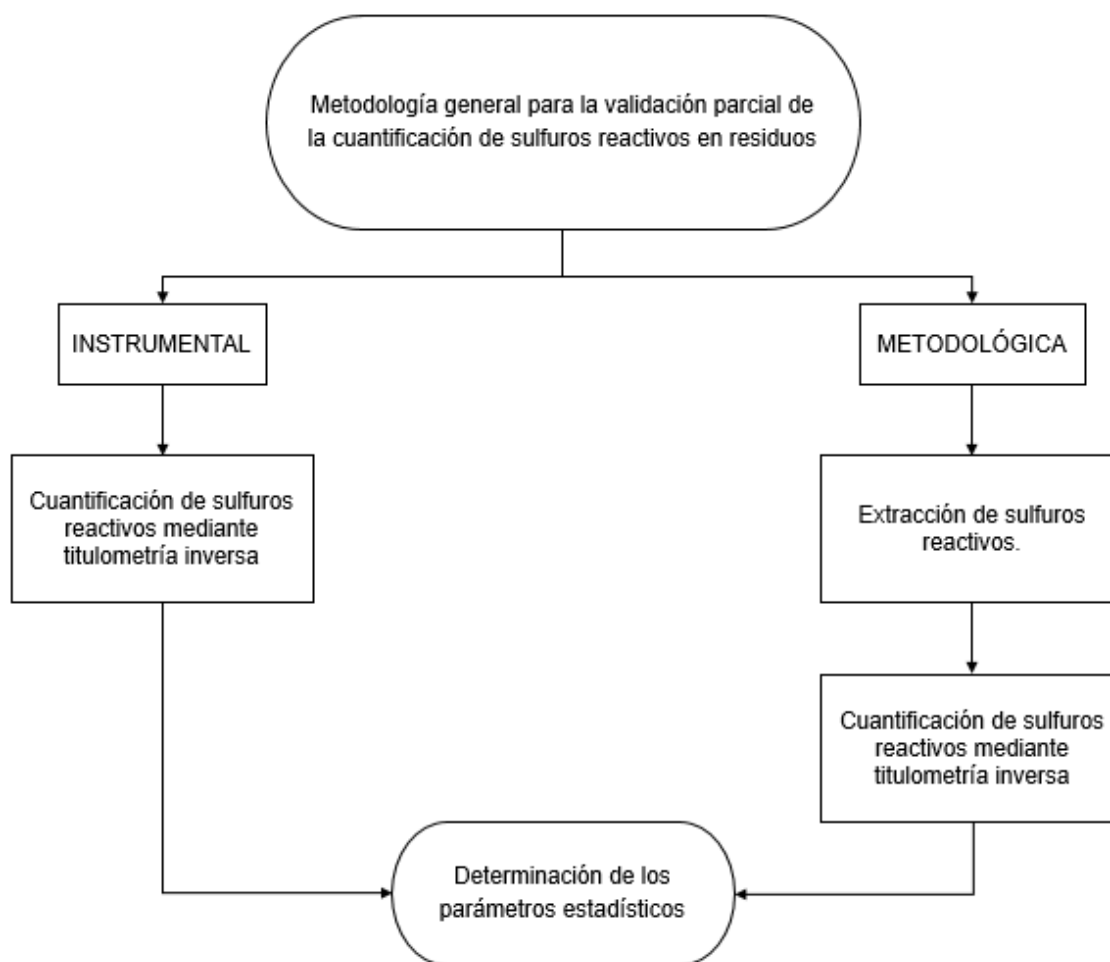
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = Tiosulfato de sodio (titulante)

KIO_3 = Yodato de potasio (Estándar primario)

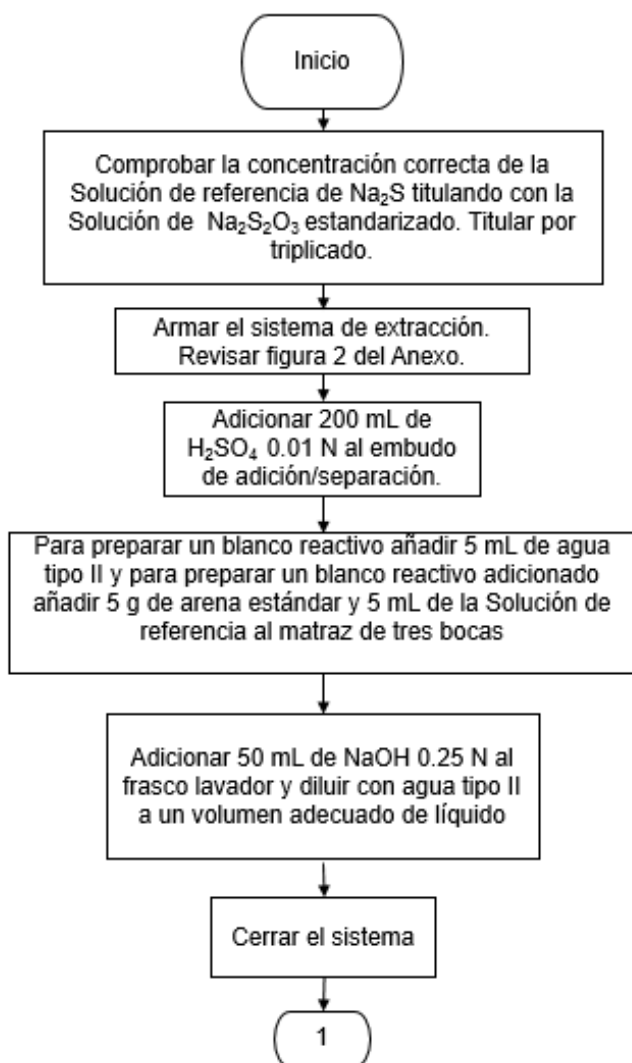
13. Solución de Acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) 2 N. Se disolvieron 220 g de ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$) con agua tipo II, se trasvasó en un matraz de 1 L y se aforó con agua tipo II.
14. Solución indicadora de almidón. Se calentó agua tipo II en un vaso de precipitados de 100 mL hasta ebullición, se pesó en otro vaso de precipitados 0.5 g de almidón grado reactivo y se agregó un poco de agua tipo II hasta formar una masa homogénea, se diluyó esta masa en el agua calentada y se deja prolongar la ebullición de 2 a 3 minutos más. Transcurrido el tiempo se introduce el recipiente en una bandeja con agua fría o bien se deja reposar hasta temperatura ambiente y se guarda en un frasco color ámbar.

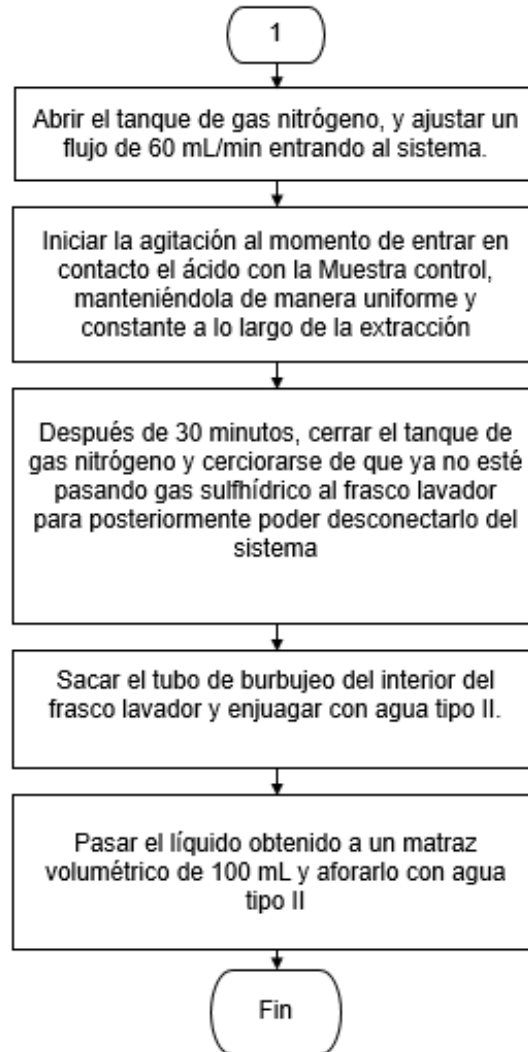
3.4. Diagrama de flujo general

La validación parcial fue hecha de acuerdo al documento “Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados” del Centro Nacional de Metrología (CENAM); a los criterios del Capítulo 7 punto 7.3.4.2 del Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods (SW-846), 1992 para la extracción de sulfuros y a los criterios del Capítulo 5 punto 7.3 del Método 9030A (SW-846) para la cuantificación de sulfuros reactivos en residuos mediante titulometría inversa.

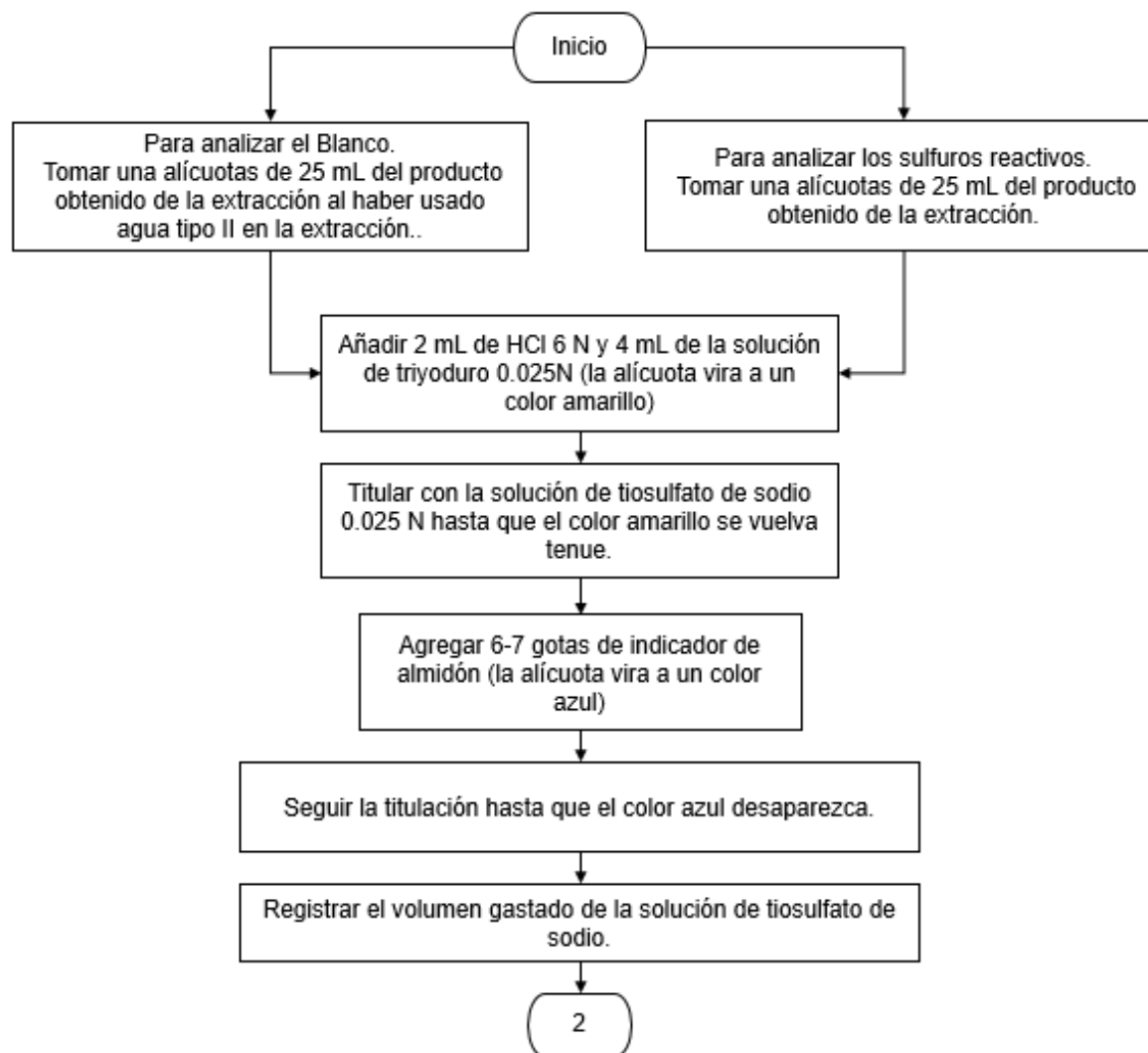


3.4.1. Diagrama de flujo de la extracción de sulfuros reactivos

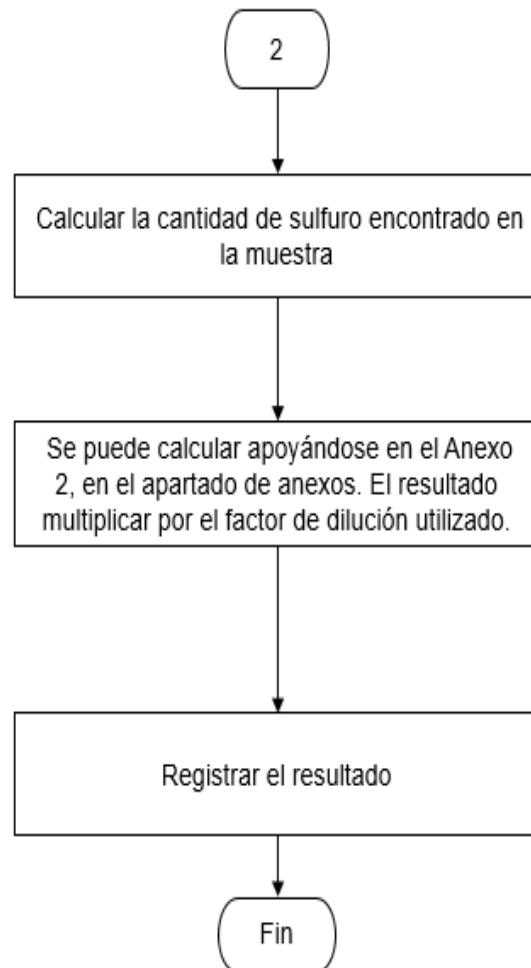




3.4.2. Diagrama de flujo para la cuantificación de los sulfuros reactivos mediante titulometría inversa.



Nota: Se recomienda titular una muestra a la vez para tener la menor pérdida por evaporación y por contacto con la luz en el análisis.



3.5. Trabajo de Blancos Adicionados para el Instrumento.

3.5.1 Intervalo de Trabajo.

Se prepararon 10 blancos adicionados de manera independiente y por triplicado, de la siguiente manera:

Tabla 4. Preparación de blancos adicionados para el intervalo de trabajo.

	Concentración de la Solución de Referencia de Na ₂ S (mg/L)	Alícuota tomada de la Solución de Referencia (mL)	Volumen de aforo (mL)	Concentración teórica (mg/L)
1	650	-	-	650
2	560	-	-	560
3	560	80	100	448
4	560	70	100	392
5	560	50	100	280
6	560	30	100	168
7	560	15	100	84
8	560	10	100	56
9	560	5	100	28
10	560	4	100	22.4

Cada alícuota fue llevada a un matraz volumétrico de 100mL y llevada al aforo con agua tipo II a excepción del punto 1 y 2, que se toma directamente. Posteriormente se realizó por triplicado el análisis titulométrico de acuerdo al diagrama de flujo 3.4.2 para obtener la concentración final de cada punto del intervalo de trabajo.

3.5.2 Límite de Cuantificación Instrumental.

Se prepararon 7 blancos adicionados de manera independiente de la siguiente manera:

1. De la Solución de Referencia de Na₂S (560 mg/L) se tomó una alícuota de 15 mL y se adicionó en un matraz volumétrico de 100 mL, se llevó al aforo con agua tipo II.
2. Se realizó por triplicado el análisis titulométrico y se obtuvieron los resultados de acuerdo al diagrama de flujo 3.4.2
3. La concentración final teórica para cada blanco adicionado, en el volumen de aforo de 100 mL, antes del análisis titulométrico fue de 84 mg/L.

3.5.3 Gráfico de Exactitud (Gráfico de Control), Repetibilidad y Sesgo Instrumental.

Se prepararon 8 blancos adicionados de manera independiente de la siguiente manera:

1. De la Solución de Referencia de Na_2S se tomó una alícuota de 70 mL y se adicionó en un matraz volumétrico de 100 mL, se llevó al aforo con agua tipo II.
2. Se realizó por triplicado el análisis titulométrico de acuerdo al diagrama de flujo 3.4.2
3. La concentración final teórica para cada blanco adicionado, en el volumen de aforo de 100 mL, antes del análisis titulométrico fue de 392 mg/L.

3.6. Trabajo de blancos reactivos adicionados para el método.

3.6.1 Límite de Cuantificación del Método

Se prepararon 7 blancos reactivos adicionados de manera independiente de la siguiente manera:

1. De la Solución de Referencia de Na_2S se tomó una alícuota de 15 mL y se adicionó en un matraz volumétrico de 100 mL, se llevó al aforo con agua tipo II.
2. Se preparó un blanco reactivo adicionado agregando 5g de arena estándar y 5mL de s.
3. Posteriormente se realizó la extracción de sulfuros reactivos de acuerdo al diagrama de flujo 3.4.1.
4. Se realizó por triplicado el análisis titulométrico y se obtuvieron los resultados de acuerdo al diagrama de flujo 3.4.2
5. La concentración final teórica para cada blanco reactivo adicionado, en el volumen de aforo de 100 mL, antes del análisis titulométrico fue de 84 mg/L.

3.6.2 Gráfico de Exactitud, Repetibilidad y Sesgo de Método (Gráfico de Control de Método).

Se preparó un lote de 8 blancos reactivos adicionados de 100 mL con la concentración de la Solución de Referencia de Na_2S de manera independiente, y se hizo el análisis de la siguiente manera:

1. Se preparó un blanco reactivo.
2. Posteriormente se realizó la extracción de sulfuros reactivos de acuerdo al diagrama de flujo 3.4.1.
3. Se realizó por triplicado el análisis titulométrico y se obtuvieron los resultados de acuerdo al diagrama de flujo 3.4.2
4. La concentración final teórica para cada blanco reactivo adicionado, en el volumen de aforo de 100mL, antes del análisis titulométrico fue de 560 mg/L.

3.6.3 Reproducibilidad de Método.

Se preparó un lote de 5 blancos reactivos adicionados de 100 mL con la concentración de la Solución de Referencia de Na_2S de manera independiente por cada día, durante dos días diferentes de una semana, y se hizo el análisis de la siguiente manera:

1. Se preparó un blanco reactivo.
2. Posteriormente se realizó la extracción de sulfuros reactivos de acuerdo al diagrama de flujo 3.4.1.
3. Se realizó por triplicado el análisis titulométrico y se obtuvieron los resultados de acuerdo al diagrama de flujo 3.4.2
4. La concentración final teórica para cada blanco reactivo adicionado, en el volumen de aforo de 100 mL, antes del análisis titulométrico fue de 560 mg/L.

3.7 Muestras de Taxco.

En relación a los trabajos elaborados en el laboratorio de la Zona Metropolitana del Valle de México perteneciente a la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y a su sistema de gestión implantado, se tiene establecido que: “Se debe proteger y mantener seguros los registros y datos generados durante y posterior a su análisis por lo que la confidencialidad, imparcialidad, veracidad y respeto al derecho de propiedad en todos los trabajos encomendados

por los clientes, se manejarán con total discrecionalidad” por tales motivos el lugar de procedencia de las muestras de suelos no será revelado.

El análisis para las muestras fue dividido en dos etapas: 1) Análisis fisicoquímicos; aspecto y pH, y 2) Análisis de sulfuros reactivos.

3.7.1. Análisis de Aspecto físico y Determinación de pH

1. Aspecto físico

Se reportó el color y aspecto de la muestra que se está analizando.

2. Determinación de pH

Se pesaron 20 g de suelo en un vaso de precipitado, se agregaron 20 mL de agua (relación 1:1) y se cubrieron con un vidrio de reloj, se agitó durante 5 minutos. Se dejó reposar la suspensión del suelo por una hora, se filtró y se calibró el pH, empleando un potenciómetro con electrodo de vidrio, al que previamente se había ajustado el pH utilizando soluciones buffer de pH 4, 7 y 5.

3.7.2. Análisis de sulfuros reactivos

1. Se preparó un blanco reactivo.
2. Se prepararon tres sistemas de manera independiente para las tres muestras diferentes, colocando 5 g de muestra en cada sistema para un procedimiento individual de extracción de sulfuros reactivos por muestra.
3. Posteriormente se realizó la extracción de sulfuros reactivos de acuerdo al diagrama de flujo 3.4.1.
4. Se realizó por triplicado el análisis titulométrico y se obtuvieron los resultados de acuerdo al diagrama de flujo 3.4.2

4. Resultados

4.1. Trabajo de blancos adicionados para el instrumento.

4.1.1 Intervalo de trabajo.

Tabla 5. Sistemas para intervalo de trabajo.

Sistema	Concentración teórica (mg/L)	Volumen gastado de Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)			
		Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	Media de Repeticiones
1	22.4	3.84	3.94	3.92	3.9
2	28	3.89	3.87	3.85	3.87
3	56	3.78	3.72	3.72	3.74
4	84	3.51	3.50	3.49	3.50
5	168	2.95	2.97	2.93	2.95
6	280	2.21	2.23	2.16	2.20
7	392	1.61	1.59	1.60	1.60
8	448	1.26	1.27	1.24	1.25
9	560	0.62	0.59	0.60	0.6
10	650	0.2	0.3	0.1	0.2

Con base a los datos obtenidos, se eligieron cinco datos que arrojaban la respuesta más lineal al realizar la curva del intervalo de trabajo, pero al graficarlos se obtiene una pendiente negativa, por lo que para generar una pendiente positiva y facilitar el análisis, se resta el volumen total de triyoduro usado (4mL) con cada promedio de volumen gastado de Na₂S₂O₃ (mL), quedando el valor de volumen de Triyoduro que realmente reaccionó en la titulación, directamente proporcional a la concentración de sulfuros reactivos.

Tabla 6. Intervalo de trabajo

Concentración teórica (mg/L)	Volumen (mL)
84	0.5
168	1.05
280	1.8
392	2.4
560	3.4

Se realizó la regresión lineal para el intervalo de trabajo de la siguiente manera:

Tabla 7. Parámetros para la regresión lineal del Intervalo de trabajo					
	Concentración (mg/L) [x]	Volumen (mL) [y]	x^2	y^2	Xy
	84	0.5	7056	0.2500	42.0000
	168	1.05	28224	1.1025	176.4000
	280	1.8	78400	3.2400	504.0000
	392	2.4	153664	5.7600	940.8000
	560	3.4	313600	11.5600	1904.0000
Σ	1484	9.15	580944	21.9125	3567.2000

Se utilizaron las siguiente fórmulas para calcular los valores de la ecuación de la recta $y = mx + b$

$$m = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{\sum y - m(\sum x)}{n}$$

Y para el coeficiente de correlación:

$$r = \left\{ \frac{[n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)]^2}{[n(\sum x^2) - (\sum x)^2][n(\sum y^2) - (\sum y)^2]} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Por tanto se tiene que:

$$m = 0.0060; \quad b = 0.0312; \quad r = 0.9992 \quad R^2 = 0.9984$$

4.1.2 Límite de cuantificación instrumental.

Tabla 8. Curva de calibración para el Límite de cuantificación instrumental

Concentración teórica (mg/L)	Volumen (mL)
84	0.49
168	1.06
280	1.78
392	2.39
560	3.42

Para el cálculo del límite de cuantificación instrumental se realizó la regresión lineal para la curva de calibración de la siguiente manera:

Tabla 9. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración del L.C.I

	Concentración (mg/L) [x]	Volumen (mL) [y]	x ²	y ²	xy
	84	0.49	7056	0.2401	41.1600
	168	1.06	28224	1.1236	178.0800
	280	1.78	78400	3.1684	498.4000
	392	2.39	153664	5.7121	936.8800
	560	3.42	313600	11.6964	1915.2000
Σ	1484	9.14	580944	21.9406	3569.7200

Se utilizaron las siguiente fórmulas para calcular los valores de la ecuación de la recta $y = mx + b$

$$m = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{\sum y - m(\sum x)}{n}$$

Y para el coeficiente de correlación:

$$r = \left\{ \frac{[n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)]^2}{[n(\sum x^2) - (\sum x)^2][n(\sum y^2) - (\sum y)^2]} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Por tanto se tiene que:

$$m = 0.0060; \quad b = 0.0176; \quad r = 0.9994 \quad R^2 = 0.9988$$

Para el cálculo del límite de cuantificación se utilizó el punto más bajo de la curva de calibración con una concentración teórica de 84 mg/L. Se calcularon las concentraciones reales para los blancos adicionados con la fórmula del diagrama de flujo 3.4.2.

Tabla 10. Datos de blancos adicionados para determinar el L.C.I.

Sistema	Concentración teórica (mg/L)	Concentración real (mg/L) X	x ²
Blanco	-	-	-
1	84	91.2370	8324.1000
2	84	83.9790	7052.5000
3	84	81.9060	6708.5000
4	84	85.0160	7227.7000
5	84	77.7590	6046.4000
6	84	78.795	6208.7
7	84	80.869	6539.8
Σ	-	579.56049	48107.8

Con la siguiente fórmula se obtuvo la desviación estándar:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{N(\sum x^2) - (\sum x)^2}{N(N-1)}}$$

En donde N es el número de mediciones realizadas.

$$\text{Entonces } \sigma_{n-1} = 4.5361$$

El Límite de Cuantificación se determinó de la siguiente manera (CENAM, 2005):

$$\text{L.C.I.} = \sigma_{n-1} * 5$$

L.C.I. = 22.6809 mg/L

4.1.3 Gráfico de control instrumental, sesgo y repetibilidad.

Tabla 11. Curva de calibración para el Gráfico de control instrumental

Concentración teórica (mg/L)	Volumen (mL)
84	0.47
168	1.08
280	1.79
392	2.38
560	3.43

Para construir el gráfico de control instrumental se realizó la regresión lineal para la curva de calibración de la siguiente manera:

Tabla 12. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración para el gráfico de control instrumental

	Concentración (mg/L) [x]	Volumen (mL) [y]	x ²	y ²	xy
	84	0.47	7056	0.2209	39.4800
	168	1.08	28224	1.1664	181.4400
	280	1.79	78400	3.2041	501.2000
	392	2.38	153664	5.6644	932.9600
	560	3.43	313600	11.7649	1920.8000
Σ	1484	9.15	580944	22.0207	3575.8800

Se utilizaron las siguiente fórmulas para calcular los valores de la ecuación de la recta $y = mx + b$

$$m = \frac{n(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{n(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma y - m(\Sigma x)}{n}$$

Y para el coeficiente de correlación:

$$r = \left\{ \frac{[n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)]^2}{[n(\sum x^2) - (\sum x)^2][n(\sum y^2) - (\sum y)^2]} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Por tanto se tiene que:

$$m = 0.0061; \quad b = 0.0129; \quad r = 0.9990 \quad R^2 = 0.9980$$

Para el cálculo del límite de cuantificación se preparó el punto de la curva de calibración con una concentración teórica de 392 mg/L. Se calcularon las concentraciones reales para los blancos adicionados con la fórmula del diagrama de flujo 3.4.2.

Tabla 13. Datos de blancos adicionados para determinar el gráfico de control instrumental.

Sistema	Concentración teórica (mg/L)	Concentración real (mg/L) x	x ²
Blanco	-	-	-
1	392	377.3882	142421.8767
2	392	389.8296	151967.1178
3	392	391.9032	153588.0890
4	392	370.1308	136996.7830
5	392	385.6825	148750.9735
6	392	388.7928	151159.8570
7	392	390.8664	152776.5285
8	392	388.7928	151159.8570
Σ	-	3083.39	1188821.08

Se calculó el promedio con la siguiente fórmula:

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

Siendo N, el número de mediciones realizadas:

$$\bar{X} = 385.4232$$

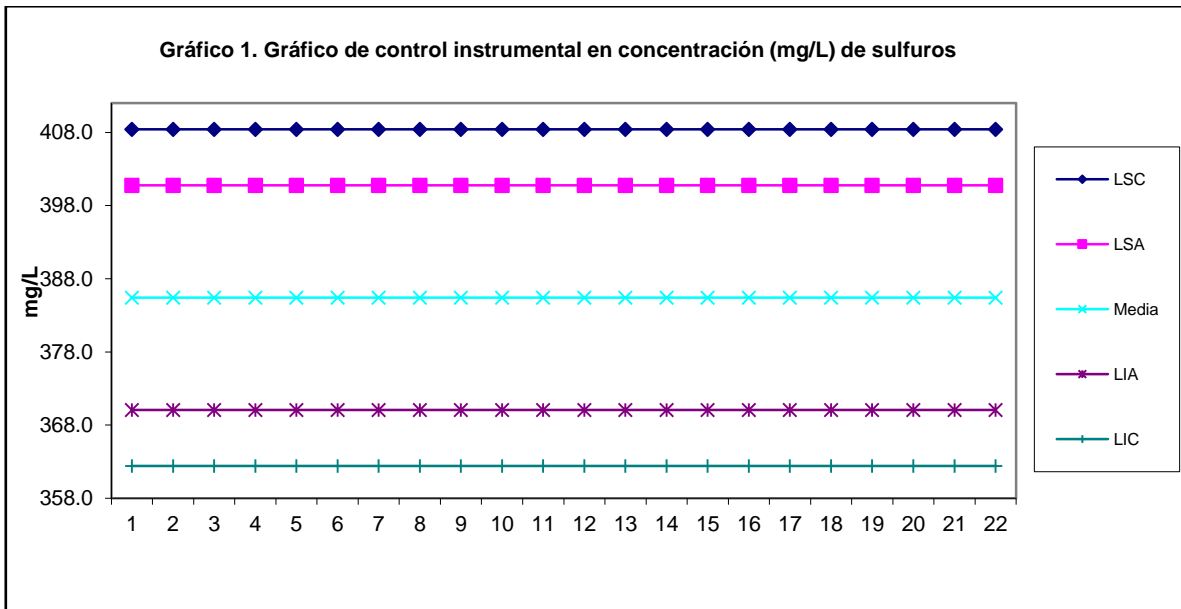
Se calculó la desviación estándar:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{N(\sum x^2) - (\sum x)^2}{N(N-1)}}$$

Entonces $\sigma_{n-1} = 7.6739$

A partir de estos datos, calculamos los valores para límite superior de control (LSC), límite inferior de control (LIC), límite superior de alarma (LSA) y límite inferior de alarma (LIA):

$LSC = \bar{X} + 3\sigma_{n-1}$	$LSC = 408.4452$
$LSA = \bar{X} + 2\sigma_{n-1}$	$LSA = 400.7712$
$LIA = \bar{X} - 2\sigma_{n-1}$	$LIA = 370.0753$
$LIC = \bar{X} - 3\sigma_{n-1}$	$LIC = 362.4013$



De acuerdo a las concentraciones obtenidas, se calculó el porcentaje de recuperación para cada muestra:

$$\% \text{Recuperación real} = \frac{\text{Concentración real}}{\text{Concentración teórica}} * 100$$

Tabla 14. Porcentaje de recuperación de blancos adicionados para el gráfico de control instrumental.

Sistema	Recuperación teórica (%)	Recuperación real (%) X	x ²
1	100	96.2725	9268.3957
2	100	99.4463	9889.5719
3	100	99.9752	9995.0599
4	100	94.4211	8915.3466
5	100	98.3883	9680.2747
6	100	99.1818	9837.0377
7	100	99.7108	9942.2459
8	100	99.1818	9837.0377
Σ	-	786.5781	77364.970

Se calculó el promedio del % de recuperación real:

$$\bar{X} = 98.3223\% \text{ recobro}$$

Se calculó el sesgo instrumental:

$$S:I(\%) = \text{recuperación teórica} - \text{promedio del \% de recuperación real}$$

$$S.I(\%) = 1.6777\%$$

Se calculó la desviación estándar:

$$\sigma_{n-1} = 1.9576$$

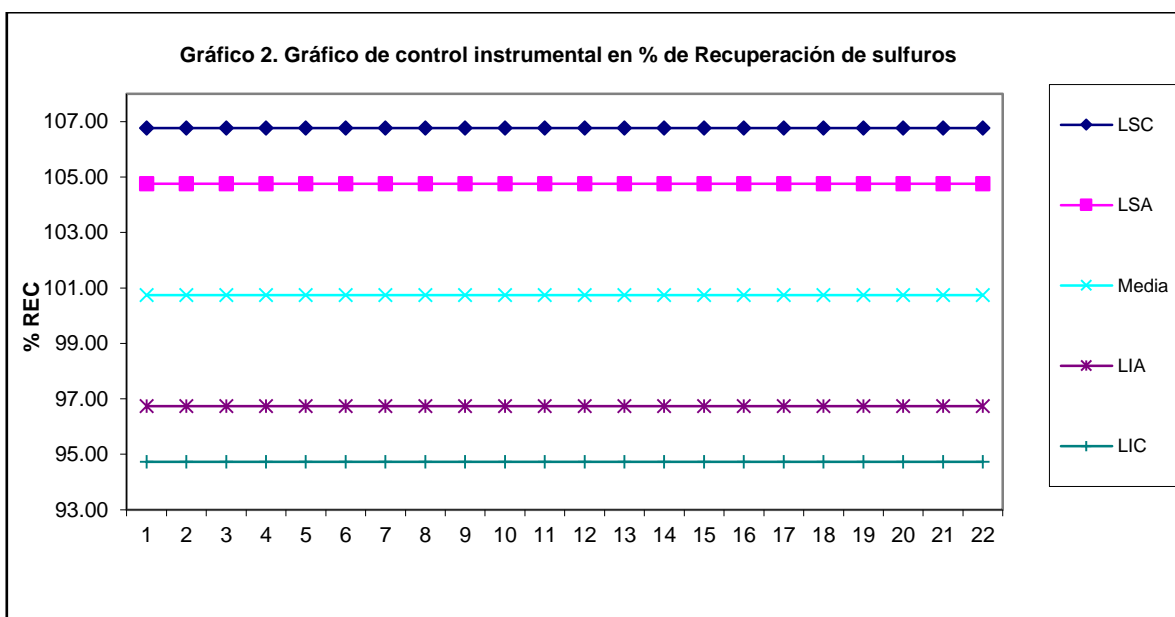
Se calculó el coeficiente de variación con la siguiente fórmula:

$$\%C.V. = \frac{\sigma_{n-1}}{\bar{X}} * 100$$

$$\%C.V. = 1.9911\% \text{ (precisión instrumental en términos de repetibilidad)}$$

A partir de estos datos, calculamos los valores para límite superior de control (LSC), límite inferior de control (LIC), límite superior de alarma (LSA) y límite inferior de alarma (LIA):

$$\begin{aligned} \text{LSC} &= \bar{X} + 3\sigma_{n-1} & \text{LSC} &= 106.7629 \\ \text{LSA} &= \bar{X} + 2\sigma_{n-1} & \text{LSA} &= 104.7570 \\ \text{LIA} &= \bar{X} - 2\sigma_{n-1} & \text{LIA} &= 96.7334 \\ \text{LIC} &= \bar{X} - 3\sigma_{n-1} & \text{LIC} &= 94.7275 \end{aligned}$$



4.2. Trabajo de blancos reactivos adicionados para el método.

4.2.1 Límite de cuantificación metodológico.

Tabla 15. Curva de calibración para el Límite de cuantificación metodológico

Concentración teórica (mg/kg)	Volumen (mL)
84	0.51
168	1.05
280	1.79
392	2.51
560	3.42

Para el cálculo del límite de cuantificación metodológico se realizó la regresión lineal para la curva de calibración de la siguiente manera:

Tabla 16. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración del L.C.M

	Concentración (mg/Kg) [x]	Volumen (mL) [y]	x ²	y ²	xy
	84	0.51	7056	0.2601	42.8400
	168	1.05	28224	1.1025	176.4000
	280	1.79	78400	3.2041	501.2000
	392	2.51	153664	6.3001	983.9200
	560	3.42	313600	11.6964	1915.2000
Σ	1484	9.28	580944	22.5632	3619.5600

Se utilizaron las siguiente fórmulas para calcular los valores de la ecuación de la recta $y = mx + b$

$$m = \frac{n(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{n(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma y - m(\Sigma x)}{n}$$

Y para el coeficiente de correlación:

$$r = \left\{ \frac{[n(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[n(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2][n(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2]} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Por tanto se tiene que:

$$m = 0.0061; \quad b = 0.0281; \quad r = 0.9990 \quad R^2 = 0.9980$$

Para el cálculo del límite de cuantificación se utilizó el punto más bajo de la curva de calibración con una concentración teórica de 84 mg/L. Se calcularon las

concentraciones reales para los blancos reactivos adicionados con la fórmula del diagrama de flujo 3.4.2.

Tabla 17. Datos de blancos reactivos adicionados para determinar el L.C.M.

Sistema	Concentración teórica (mg/kg)	Concentración real (mg/kg) X	x ²
Blanco	-	-	-
1	84	91.237	8324.1381
2	84	83.979	7052.5142
3	84	81.906	6708.5416
4	84	72.575	5267.0812
5	84	71.538	5117.6681
6	84	74.648	5572.3569
7	84	80.869	6539.7800
Σ	-	556.7513	44582.0801

Con la siguiente fórmula se obtuvo la desviación estándar:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{N(\sum x^2) - (\sum x)^2}{N(N-1)}}$$

En donde N es el número de mediciones realizadas.

Entonces $\sigma_{n-1} = 7.0753$

El Límite de Cuantificación Metodológico se determinó de la siguiente manera:

$$\text{L.C.M.} = \sigma_{n-1} * 5$$

$$\text{L.C.M.} = 35.3766 \text{ mg/kg}$$

4.2.2 Gráfico de Exactitud, Repetibilidad y Sesgo de Método (Gráfico de Control de Método).

Tabla 18. Curva de calibración para el Gráfico de control metodológico

Concentración teórica (mg/Kg)	Volumen (mL)
84	0.52
168	1.04
280	1.78
392	2.5
560	3.43

Para construir el gráfico de control metodológico se realizó la regresión lineal para la curva de calibración de la siguiente manera:

Tabla 19. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración para el gráfico de control metodológico

	Concentración (mg/Kg) [x]	Volumen (mL) [y]	x ²	y ²	xy
	84	0.52	7056	0.2704	43.6800
	168	1.04	28224	1.0816	174.7200
	280	1.78	78400	3.1684	498.4000
	392	2.5	153664	6.2500	980.0000
	560	3.43	313600	11.7649	1920.8000
Σ	1484	9.27	580944	22.5353	3617.6000

Se utilizaron las siguiente fórmulas para calcular los valores de la ecuación de la recta $y = mx + b$

$$m = \frac{n(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{n(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma y - m(\Sigma x)}{n}$$

Y para el coeficiente de correlación:

$$r = \left\{ \frac{[n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)]^2}{[n(\sum x^2) - (\sum x)^2][n(\sum y^2) - (\sum y)^2]} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Por tanto se tiene que:

$$m = 0.0061; \quad b = 0.0240; \quad r = 0.9993 \quad R^2 = 0.9986$$

Para el cálculo del gráfico de control metodológico se utilizó el punto de la curva de calibración con una concentración teórica de 560mg/L. Se calcularon las concentraciones reales para los blancos reactivos adicionados con la fórmula del diagrama de flujo 3.4.2.

Tabla 20. Datos de blancos reactivos adicionados para determinar el gráfico de control metodológico.				
Sistema	Concentración teórica (mg/Kg)	Concentración real (mg/Kg) x	x ²	
Blanco	-	-	-	-
1	560	496.0265	246042.36	
2	560	491.3174	241392.85	
3	560	476.1436	226712.78	
4	560	474.0507	224724.08	
5	560	473.0042	223733.02	
6	560	466.7254	217832.62	
7	560	452.0748	204371.67	
8	560	422.2504	178295.46	
Σ	-	3751.59	1763104.84	

Se calculó el promedio con la siguiente fórmula:

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

Siendo N, el número de mediciones realizadas:

$$\bar{X} = 468.9491$$

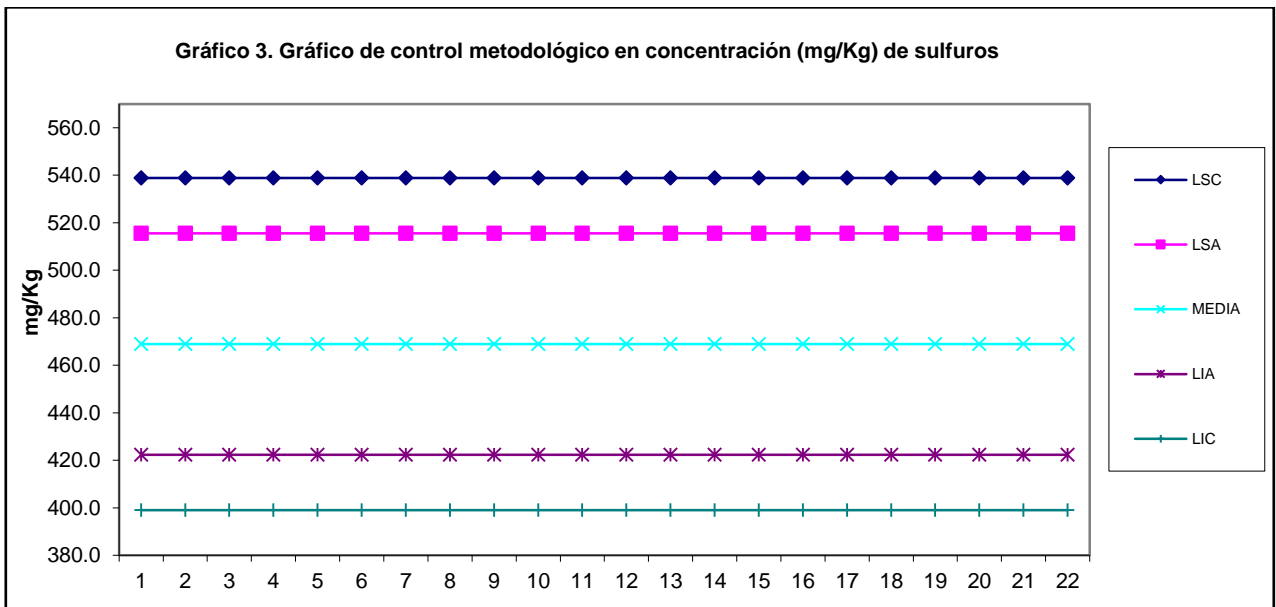
Se calculó la desviación estándar:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{N(\sum x^2) - (\sum x)^2}{N(N-1)}}$$

Entonces $\sigma_{n-1} = 23.2938$

A partir de estos datos, calculamos los valores para límite superior de control (LSC), límite inferior de control (LIC), límite superior de alarma (LSA) y límite inferior de alarma (LIA):

$LSC = \bar{X} + 3\sigma_{n-1}$	$LSC = 538.8306$
$LSA = \bar{X} + 2\sigma_{n-1}$	$LSA = 515.5368$
$LIA = \bar{X} - 2\sigma_{n-1}$	$LIA = 422.3615$
$LIC = \bar{X} - 3\sigma_{n-1}$	$LIC = 399.0677$



De acuerdo a las concentraciones obtenidas, se calculó el porcentaje de recuperación para cada blanco reactivo adicionado:

$$\% \text{Recuperación real} = \frac{\text{Concentración real}}{\text{Concentración teórica}} * 100$$

Tabla 21. Porcentaje de recuperación de blancos reactivos adicionados para el gráfico de control metodológico.

Sistema	Recuperación teórica (%)	Recuperación real (%) X	χ^2
1	100	88.5762	7845.7
2	100	87.7353	7697.5
3	100	85.0257	7229.4
4	100	84.6519	7165.9
5	100	84.4650	7134.3
6	100	83.3438	6946.2
7	100	80.7277	6517.0
8	100	75.4019	5685.4
Σ	-	669.9273	56221.455

Se calculó el promedio del % de recuperación real:

$$\bar{X} = 83.74\% \text{ recobro (Exactitud del método)}$$

Se calculó el sesgo metodológico:

$$S.M.(%) = \text{recuperación teórica} - \text{promedio del \% de recuperación real}$$

$$S.M.(%) = 16.26\%$$

Se calculó la desviación estándar:

$$\sigma_{n-1} = 4.160$$

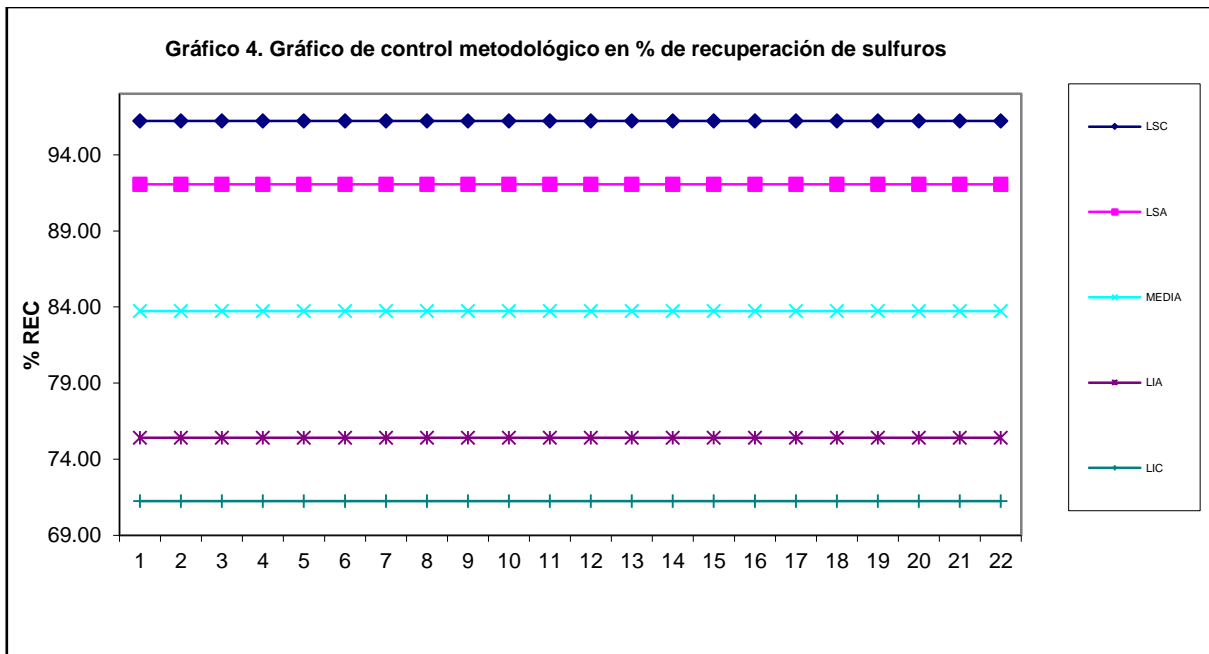
Se calculó el coeficiente de variación con la siguiente fórmula:

$$\%C.V. = \frac{\sigma_{n-1}}{\bar{X}} * 100$$

$$\%C.V. = 4.97\% \text{ (precisión metodológica en términos de repetibilidad)}$$

A partir de estos datos, calculamos los valores para límite superior de control (LSC), límite inferior de control (LIC), límite superior de alarma (LSA) y límite inferior de alarma (LIA):

$$\begin{aligned} \text{LSC} &= \bar{X} + 3\sigma_{n-1} & \text{LSC} &= 96.2197 \\ \text{LSA} &= \bar{X} + 2\sigma_{n-1} & \text{LSA} &= 92.0601 \\ \text{LIA} &= \bar{X} - 2\sigma_{n-1} & \text{LIA} &= 75.4217 \\ \text{LIC} &= \bar{X} - 3\sigma_{n-1} & \text{LIC} &= 71.2620 \end{aligned}$$



4.2.3 Reproducibilidad

Tabla 22. Curvas de calibración para la Reproducibilidad metodológica

Concentración teórica (mg/Kg)	Día 1	Día 2
	Volumen	
84	0.52	0.5
168	1.06	1.04
280	1.8	1.79
392	2.41	2.42
560	3.36	3.4

Para determinar la reproducibilidad metodológica, se hizo las comparaciones de las desviaciones estándar mediante un contraste F de la siguiente forma:

:

Tabla 23. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración (Día 1) para la Reproducibilidad Metodológica

	Concentración (mg/Kg) [x]	Volumen (mL) [y]	x ²	y ²	xy
	84	0.52	7056	0.2704	43.6800
	168	1.06	28224	1.1236	178.0800
	280	1.8	78400	3.2400	504.0000
	392	2.41	153664	5.8081	944.7200
	560	3.36	313600	11.2896	1881.6000
Σ	1484	9.15	580944	21.7317	3552.0800

Se utilizaron las siguiente fórmulas para calcular los valores de la ecuación de la recta $y = mx + b$

$$m = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{\sum y - m(\sum x)}{n}$$

Y para el coeficiente de correlación:

$$r = \left\{ \frac{[n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)]^2}{[n(\sum x^2) - (\sum x)^2][n(\sum y^2) - (\sum y)^2]} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Por tanto se tiene que:

$$m=0.0059; \quad b=0.0631; \quad r=0.9991 \quad R^2=0.9982$$

Para el cálculo de reproducibilidad metodológica se utilizó el punto de la curva de calibración con una concentración teórica de 560 mg/L. Se calcularon las concentraciones reales para los blancos reactivos adicionados (Día 1) con la fórmula del diagrama de flujo 3.4.2.

Tabla 24. Datos de blancos reactivos adicionados (Día 1) para determinar la Reproducibilidad Metodológica.

Sistema	Concentración teórica (mg/kg)	Concentración real (mg/kg) X	x ²
Blanco	-	-	-
1	560	499.7283	249728.374
2	560	492.4709	242527.587
3	560	486.2502	236439.257
4	560	469.6617	220582.112
5	560	477.1254	227648.647
Σ	-	2425.2365	1176926.978

Con la siguiente fórmula se obtuvo la desviación estándar:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{N(\sum x^2) - (\sum x)^2}{N(N-1)}}$$

En donde *N* es el número de mediciones realizadas.

Entonces $\sigma_{n-1} = 11.9537$

Regresión lineal de la curva de calibración del Día 2:

Tabla 25. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración (Día 2) para la Reproducibilidad Metodológica

Concentración (mg/kg) [x]	Volumen (mL) [y]	x ²	y ²	xy
84	0.5	7056	0.2500	42.0000
168	1.04	28224	1.0816	174.7200
280	1.79	78400	3.2041	501.2000
392	2.42	153664	5.8564	948.6400
560	3.4	313600	11.5600	1904.0000
Σ	1484	580944	21.9521	3570.5600

Se utilizaron las siguiente fórmulas para calcular los valores de la ecuación de la recta $y = mx + b$

$$m = \frac{n(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{n(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma y - m(\Sigma x)}{n}$$

Y para el coeficiente de correlación:

$$r = \left\{ \frac{[n(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[n(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2][n(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2]} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Por tanto se tiene que:

$$m = 0.0060; \quad b = 0.0241; \quad r = 0.9993 \quad R^2 = 0.9986$$

Para el cálculo de reproducibilidad metodológica se utilizó el punto de la curva de calibración con una concentración teórica de 560mg/L. Se calcularon las concentraciones reales para los blancos reactivos adicionados (Día 2) con la fórmula del diagrama de flujo 3.4.2.

Tabla 26. Datos de blancos reactivos adicionados (Día 2) para determinar la Reproducibilidad Metodológica.

Sistema	Concentración teórica (mg/Kg)	Concentración real (mg/Kg) X	x ²
Blanco	-	-	-
1	560	485.4355	235647.625
2	560	469.6617	220582.112
3	560	476.9191	227451.828
4	560	462.4042	213817.644
5	560	491.8347	241901.372
Σ	-	2386.25520	1139400.581

Con la siguiente fórmula se obtuvo la desviación estándar:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{N(\sum x^2) - (\sum x)^2}{N(N-1)}}$$

En donde N es el número de mediciones realizadas.

Entonces $\sigma_{n-1} = 11.8090$

Finalmente calculamos F de la siguiente forma:

$$F_c = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$$

$$F_c = \frac{11.9537^2}{11.8090^2} = 1.0246$$

4.2.4 Muestras de Taxco

4.2.4.1 Análisis de Aspecto físico y Determinación de pH

	Aspecto	pH
Muestra 1	Sólido café oscuro	6.182
Muestra 2	Sólido café oscuro	6.301
Muestra 3	Sólido café claro	6.922

4.2.4.2 Análisis de sulfuros reactivos

Concentración teórica (mg/kg)	Volumen (mL)
84	0.49
168	1.03
280	1.78
392	2.41
560	3.39

Para continuar con el análisis de las muestras, primero se realizó el cálculo de regresión lineal para la curva de calibración:

Tabla 29. Parámetros para la regresión lineal de la curva de calibración para los sistemas de Muestras de Taxco

	Concentración (mg/Kg) [x]	Volumen (mL) [y]	x ²	y ²	Xy
	84	0.49	7056	0.2401	41.1600
	168	1.03	28224	1.0609	173.0400
	280	1.78	78400	3.1684	498.4000
	392	2.41	153664	5.8081	944.7200
	560	3.39	313600	11.4921	1898.4000
Σ	1484	9.1	580944	21.7696	3555.7200

Se utilizaron las siguiente fórmulas para calcular los valores de la ecuación de la recta $y = mx + b$

$$m = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{\sum y - m(\sum x)}{n}$$

Y para el coeficiente de correlación:

$$r = \left\{ \frac{[n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)]^2}{[n(\sum x^2) - (\sum x)^2][n(\sum y^2) - (\sum y)^2]} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Por tanto se tiene que:

$$m = 0.0060; \quad b = 0.0141; \quad r = 0.9993 \quad R^2 = 0.9986$$

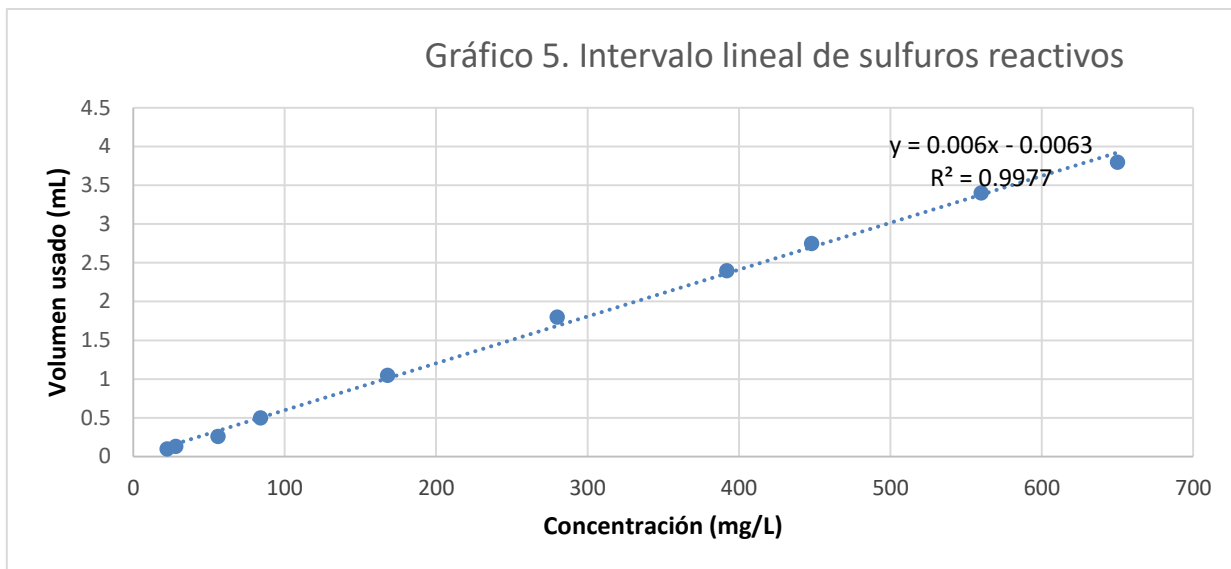
Tabla 30. Concentración calculada de las muestras de Taxco

Sistema	Volumen gastado de Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	Concentración calculada (mg/kg)
Blanco	-	-
1	3.14	139.9458
2	3.62	61.5326
3	2.51	242.8631

5. Análisis de Resultados

5.1 Intervalo Lineal

De acuerdo a los datos obtenidos para el intervalo lineal, se graficó de la siguiente manera:



Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones del analito, sobre los cuales el método puede aplicarse. Dentro del intervalo lineal, el volumen, tendrá una relación lineal con la concentración del analito. Cuando ésta deja de existir, ya no hay linealidad.

Por ello es importante observar esta relación de proporcionalidad del volumen con la concentración en el intervalo lineal, ya que confirma que el intervalo de trabajo se encuentra dentro de la proporción de linealidad. De esta manera se puede observar inspeccionando detenidamente que la relación lineal se pierde en el extremo superior a partir de la décima concentración (650 mg/L), ésta característica se puede dar por varios efectos que dependen del sistema de soluciones y del instrumento en el que se realiza la medición, a partir de este punto se pierde la linealidad. Para que pueda ser evaluada la linealidad el gráfico debe poseer por lo menos la información de 10 puntos a diferentes concentraciones. En ésta inspección se observa con

claridad que el intervalo de trabajo que está establecido en las concentraciones de 84 a 560 mg/L tiende a ser lineal.

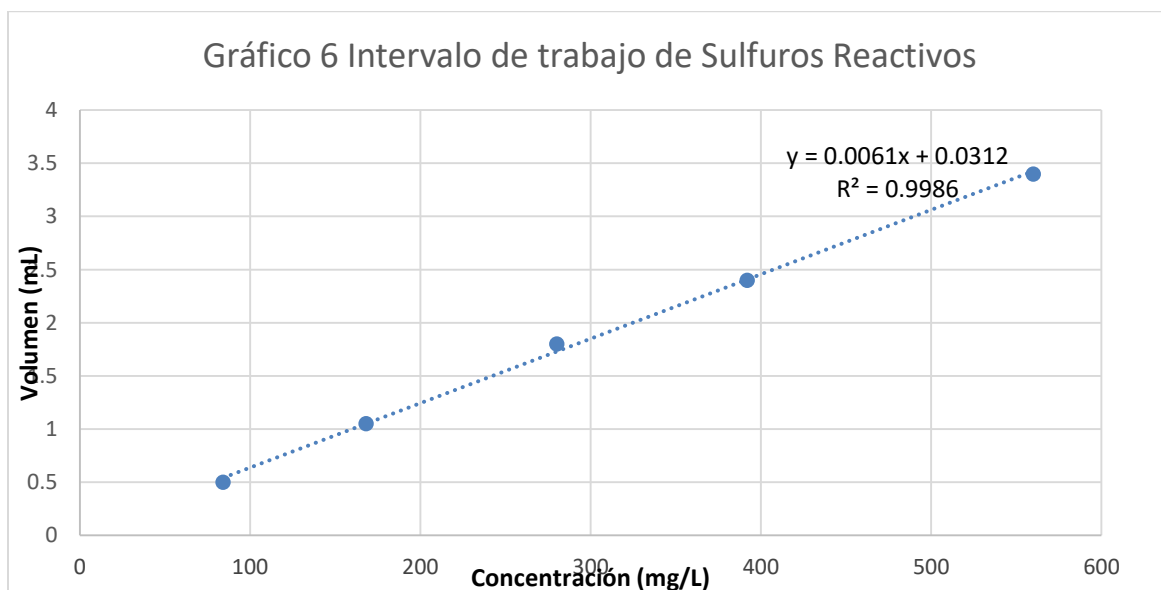
El intervalo de trabajo expone las concentraciones superior e inferior para las que se ha demostrado que el analito es cuantitativo con un nivel satisfactorio de linealidad.

Una manera de comprobarlo, es realizando la regresión lineal sólo para el intervalo de trabajo, que también se encuentra dentro del intervalo lineal:

Tabla 31. Intervalo de trabajo

Concentración teórica (mg/L)	Volumen (mL)
84	0.5
168	1.05
280	1.8
392	2.4
560	3.4

Graficamos los datos:



Realizando esta regresión se puede estimar como se ajustan los datos experimentales a una línea recta, en específico calculando el coeficiente de correlación de Pearson “r” y posteriormente obteniendo el valor de “R²” llamado coeficiente de determinación, que indica que los valores de volumen-concentración están linealmente relacionados.

El coeficiente de determinación que se obtuvo para estos datos fue de $R^2=0.9986$.

De aquí, se deduce que el intervalo de trabajo obtenido cumple con las especificaciones, lo cual indica que es apto para ser utilizado en la cuantificación de sulfuros reactivos. También se comprueba que todas las curvas de calibración y/o intervalos de trabajo, realizados en el presente trabajo, cumplen con las especificaciones requeridas para demostrar linealidad.

5.2 Límite de cuantificación

El límite de cuantificación es estrictamente la concentración más baja del analito que puede ser determinada. De acuerdo a la IUPAC, los límites de cuantificación son características de desempeño que marcan la habilidad de un proceso de medición química para cuantificar adecuadamente un analito.

También en el CENAM y con base al SW-846 de la E.P.A., el límite de cuantificación es generalmente cinco veces la desviación estándar obtenida de las siete mediciones del punto más bajo del intervalo de trabajo.

5.2.1 Límite de cuantificación instrumental

El límite de cuantificación instrumental, será entonces la concentración mínima del analito en una muestra y que puede ser cuantificada bajo las condiciones de operación establecidas en el instrumento.

Tabla 32. Límite de cuantificación instrumental	
	Valor calculado
L.C.I	22.6809 mg/L

Se puede observar el valor obtenido para el límite de cuantificación instrumental que es la mínima cantidad cuantificable por el instrumento. Esto implica que la microbureta puede medir hasta 22.6809 mg/L cuantitativamente.

5.2.2 Límite de cuantificación metodológico

El límite de cuantificación metodológico es la menor concentración de un analito o sustancia en una muestra que puede ser cuantitativa con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

Tabla 33. Límite de cuantificación metodológico	
	Valor calculado
L.C.M	35.37 mg/kg

Se puede observar el valor obtenido para el límite de cuantificación metodológico que es la mínima cantidad cuantificable desarrollando el método. Esto implica que pueden medirse cuantitativamente los sulfuros reactivos desarrollando el método hasta 35.3766 mg/kg.

Haciendo una comparación entre el límite de cuantificación instrumental y límite de cuantificación metodológico, con unidades de mg/L; podemos observar que ambas son similares, lo que nos indica que el analito en cuestión, los sulfuros reactivos, puede ser cuantificado confiablemente tanto metodológicamente como instrumentalmente.

5.3 Gráfico de control

Los gráficos de control, son utilizados para la representación y el análisis de los resultados que proporcionan testimonio visual de que un proceso está bajo control.

Por ejemplo, un proceso de producción tiene muchas fuentes o causas de variación. Estas causas se pueden subdividir en entradas al proceso y en características de operación del proceso, incluyendo el equipo, los procedimientos y las condiciones ambientales. Para señalar la ocurrencia de causas especiales se necesita un mecanismo de control.

Los gráficos de control nos permiten determinar cuándo deben emprenderse acciones para ajustar un proceso que sido afectado por una causa en particular. Lo que se trata es de controlar el proceso con ayuda de reglas de decisión que localicen las discrepancias apreciables entre los datos observados y las normas del proceso que se controla.

En un gráfico de control se representa una característica, por ejemplo, media, rango, proporción, número de defectos, etc., en función del tiempo o número de muestra con unos límites establecidos, denominados límites de control.

Las tres líneas que se agregan a las gráficas simples de funcionamiento son la línea central, que está en el promedio general, el límite superior de control (LSC) y el límite inferior de control (LIC); estos indican el intervalo de variabilidad que se espera observar respecto de la línea central, es decir, la media, en condiciones estables de operación.

En este análisis, se utilizan las gráficas de control de Shewhart para medias, son útiles para comprobar el control estadístico en el cual se toma una muestra de tamaño n del proceso, en cada h unidades de tiempo. Sea \bar{X} un parámetro de la distribución de la muestra aleatoria observada, y se definen dos límites que abarcan \bar{X} : el límite superior de control y el límite inferior de control; siempre que $LSC \geq \bar{X} \geq LIC$, se dice que el proceso está bajo control estadístico.

Además de los límites de control, se establecen los límites de alarma. Un punto fuera de los límites de advertencia requiere vigilancia especial. Los límites de advertencia son, límite superior de alarma (LSA) y límite inferior de alarma (LIA).

Los gráficos de control además, son utilizados en el control de calidad interno. Aquí se utilizan muestras de control de calidad que son analizadas a intervalos en una corrida analítica, las cuales son estables y homogéneas. La variación aleatoria del desempeño del método analítico puede ser controlada llevando un seguimiento del valor analizado de la muestra de control de calidad, comúnmente reportándolos en el gráfico de control; para representar esto, se tomaron los valores de % de recuperación de los sistemas de muestras de suelo de Taxco, los cuales representarían valores de las muestras de control de calidad, al analizar muestras reales de suelo. Es importante destacar, que las muestras reales de suelo no se grafican; sólo las muestras de control de calidad durante su análisis.

La fuerza del diagrama de control radica en su capacidad para detectar causas asignables que provienen de una variación aleatoria. Los límites de control se eligen de modo que los valores que caen entre ellos puedan ser atribuidos a la variación probabilística, en tanto que los valores que se colocan más allá de los límites, puedan tomarse para indicar una falta de control estadístico. Cuando un valor de muestra cae fuera de los límites de control, buscamos alguna causa de variación asignable.

En función de que el valor de la muestra de control de calidad sea aceptable, es probable que los resultados obtenidos de las muestras del mismo lote, así como de las muestras control, puedan considerarse confiables. Para un análisis de rutina, por cada 20 muestras analizadas deberá existir una muestra de control de calidad. Por lo que de manera típica, se involucra el uso de materiales de referencia que contengan una concentración certificada o conocida del analito, seguido de réplica de análisis de una muestra y de una muestra adicionada (muestra a la que se le agrega de manera intencional una cantidad conocida de analito).

5.4 Exactitud

De acuerdo a EURACHEM, la exactitud es la proximidad entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado. Cuando se aplica a una serie de resultados de prueba, se involucra una combinación de componentes aleatorios y errores sistemáticos; por tanto, la exactitud depende de los errores sistemáticos que intervienen en la determinación, denotando la proximidad de una medida al verdadero valor y en consecuencia, la validez de la medida.

La validación de un método busca cuantificar la exactitud probable de los resultados, evaluando los efectos sistemáticos y aleatorios sobre los resultados.

De acuerdo al procedimiento general de control de calidad interno del Laboratorio de la Zona Metropolitana del Valle de México de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, se establece un intervalo de 75%-125% de recuperación; criterio aplicable para la exactitud del instrumento.

El método fuente 9030A de la U.S. E.P.A. establece un intervalo de 77-92% de recuperación aceptable para sulfuros reactivos, criterio aplicable para la exactitud metodológica.

5.4.1 Exactitud instrumental

La exactitud instrumental se expresa como el porcentaje de recobro obtenido del análisis de muestras a las cuáles se le añaden cantidades conocidas de cierto analito.

El porcentaje de recobro, es la media de los porcentajes de recuperación reales de las muestras analizadas obtenidas en el análisis de muestras para realizar el gráfico de control instrumental.

Tabla 34. Criterio de aceptación para la exactitud instrumental		
	%Recuperación	%Recuperación teórica
Exactitud instrumental	98.32	75-125

Se observa que el porcentaje de recuperación obtenido es aceptable, respecto al valor de referencia del control de calidad interno antes mencionado.

5.4.2 Exactitud metodológica

La exactitud metodológica se expresa como el porcentaje de recobro obtenido del análisis de muestras, de acuerdo al método, a las que se les ha adicionado cantidades conocidas de la sustancia proveniente de un material de referencia de matriz simple como la arena estándar.

El porcentaje de recobro, es la media de los porcentajes de recuperación reales de las muestras analizadas obtenidas en el análisis de muestras para realizar el gráfico de control metodológico.

Tabla 35. Criterio de aceptación para la exactitud instrumental		
	%Recuperación	%Recuperación teórica
Exactitud metodológica	83.7409	77-92

Se observa que el porcentaje de recuperación obtenido es aceptable, respecto al valor de referencia del método 9030A de la U.S. E.P.A.

5.5 Sesgo

El sesgo, es la diferencia entre los resultados de prueba esperados y valor de referencia. El sesgo es un error sistemático y no un error aleatorio, así puede haber uno o más componentes del error sistemático que contribuyan al sesgo.

Tabla 36. Sesgo instrumental y Sesgo metodológico	
Sesgo instrumental	1.6777%
Sesgo metodológico	16.2591%

Por lo que se puede observar que en el método se presenta un valor mayor de sesgo, probablemente porque exista uno o más componentes del error sistemático que contribuyen a que la diferencia sistemática sea mayor con respecto al valor de referencia.

5.6 Precisión

Eurachem define precisión, como la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas y depende solo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o valor especificado. Esta dispersión de valores siempre es calculable y es determinado generalmente en términos de la desviación estándar o la desviación estándar relativa (coeficiente de variación). (CENAM, 2005)

Una medida de la precisión es la repetibilidad. Ésta es una medida de la dispersión de la distribución de los resultados de prueba bajo condiciones de que puedan repetirse o asemejarse en su valor.

La Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplea la Técnica de Titulación Volumétrica del CENAM aporta la definición de “Proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones sucesivas del mismo mensurando”.

La repetibilidad se midió en términos del coeficiente de variación, siendo el criterio de aceptación $\leq 20\%$, de acuerdo a la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).

5.6.1 Repetibilidad instrumental

La repetibilidad del instrumento, es la aptitud de un instrumento de medición para proporcionar indicaciones muy semejantes entre sí por aplicaciones repetidas del mismo mensurando bajo las mismas condiciones de medición. El coeficiente de variación, se obtuvo a partir de los resultados obtenidos para realizar el gráfico de control instrumental.

Tabla 37. Criterio de aceptación para la repetibilidad instrumental		
	% C.V.	%C.V. Teórico
Repetibilidad instrumental	1.9911	$\leq 20\%$

Se deduce que el valor obtenido es aceptable respecto al valor de referencia, lo que nos indica que las mediciones fueron hechas con precisión, en condiciones de repetibilidad.

5.6.2 Repetibilidad metodológica

La repetibilidad metodológica, es la precisión de un método analítico expresada como la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones de medición. El coeficiente de variación, se obtuvo a partir de los resultados obtenidos para realizar el gráfico de control metodológico.

Tabla 38. Criterio de aceptación para la repetibilidad metodológica		
	% C.V.	%C.V. Teórico
Repetibilidad metodológica	4.97	≤20%

Se deduce que el valor obtenido es aceptable respecto al valor de referencia, lo que nos indica que las mediciones fueron hechas con precisión, en condiciones de repetibilidad.

5.7 Reproducibilidad

La reproducibilidad de acuerdo a Eurachem, se define como la precisión bajo condiciones de reproducibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método sobre objetos de prueba idénticos, entre determinaciones independientes realizadas bajo condiciones diferentes (diferentes analistas, diferentes días, en el mismo y/o diferente laboratorio, los mismos o diferente equipo, etc.); cuando se realizan bajo una sola condición diferente se le denomina “precisión intermedia”, término citado por la Guía de Validación de Métodos Analíticos, editada por el Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México, A. C. Puede expresarse cuantitativamente en términos de la dispersión de los resultados.

Cuando se realizan pruebas analíticas es importante detectar errores sistemáticos, para esto se utiliza la comparación de la desviación estándar, es decir, los errores aleatorios de dos conjuntos de datos. Cuando queremos comparar la precisión de dos métodos diferentes se usa una prueba llamada de dos colas.

La prueba F considera la razón de dos varianzas muestrales, es decir, la razón de los cuadrados de las desviaciones estándar muestrales (σ^2_1/σ^2_2).

La hipótesis nula H_0 afirma que las poblaciones donde se toman las muestras deben ser iguales en las varianzas de las poblaciones. Si la hipótesis nula es verdadera entonces la razón de varianzas debería estar próxima a 1. Si el valor calculado de F excede el valor referido de F en las tablas entonces se rechaza la hipótesis nula. Para probar si es significativa la diferencia entre las dos varianzas muestrales, es decir probar que $H_0: \sigma^2_1 = \sigma^2_2$, se calcula F. El valor de F calculado se compara con un valor crítico de F en tabla de la siguiente manera:

Tabla 5. VALORES F DE LA DISTRIBUCIÓN F DE FISHER

1 - α = 0.95

v_1 = grados de libertad del numerador

1 - α = P (F \leq f_{α, v_1, v_2})

v_2 = grados de libertad del denominador

$v_2 \backslash v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.446	199.499	215.707	224.583	230.160	233.988	236.767	238.884	240.543	241.882
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060

Figura 3. Tabla 5 Valores F de la distribución F de Fisher. Tomado de Internet
https://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/anabz/Prest/Trabajos/tabla-fisher.pdf

En donde el número de grados de libertad es n-1, tanto para el numerador como para el denominador.

En este caso particular, cada muestra es de 5 mediciones cada una, por lo que el número de grados de libertad es de 4 en cada caso. Así, tenemos el valor crítico F de tablas, es $F_{4,4} = 6.388$ al 95% de confianza.

Para que la hipótesis sea aceptada, el valor calculado de F debe ser menor a F de tablas.

La reproducibilidad metodológica es la precisión de un método analítico expresada como la concordancia entre determinaciones independientes realizadas bajo condiciones diferentes.

	F calculado	F Tablas
Reproducibilidad metodológica	0.7801	6.388

De acuerdo al valor crítico F de tablas, el valor F calculado es menor, por lo tanto la hipótesis nula se acepta, lo que implica que no existe diferencia significativa entre las variables de comparación metodológicas y que el método es preciso en condiciones de reproducibilidad, llamada precisión intermedia al comparar con la variable días.

5.8 Muestras de suelo de Taxco

5.8.1 Análisis de Aspecto físico y Determinación de pH

El pH es el factor más influyente en la estabilización de sulfuros reactivos, ya que a pH básicos, se mantienen estables en forma de sales, y a pH muy ácidos cercanos a 3, puede empezar a volatilizarse en forma de gas de ácido sulfhídrico.

Las dos muestras estudiadas que presentaron color café oscuro, presentaron también pH con carácter ligeramente ácido, y la muestra estudiada que presentó color café claro, presentó también pH con carácter neutro.

En términos generales, estas condiciones no favorecen la volatilización de sulfuros reactivos.

5.8.2 Análisis de sulfuros reactivos

Para determinar la concentración de sulfuros reactivos en las muestras sólidas de Taxco, se realizó el procedimiento de extracción y cuantificación basado en la SW-846 Capítulo 7 punto 7.3.4.2 de la U.S. E.P.A., en la cual se obtuvieron los siguientes resultados:

Muestra	LMP ^a (mg/kg)	Concentración calculada (mg/kg)	Peligrosidad
---------	-----------------------------	------------------------------------	--------------

1	500	139.9458	No es peligroso
2	500	61.5326	No es peligroso
3	500	242.8631	No es peligroso

^a= Límite Máximo Permisible (LMP) de acuerdo a lo establecido en la NOM-052-SEMARNAT-2005

De acuerdo con los resultados de la Tabla 40, las muestras, contienen una concentración por debajo del LMP, por lo que de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT-2005, no se considera un residuo peligroso.

6. Conclusiones

Se determinaron satisfactoriamente algunos parámetros de la validación parcial o prueba inicial de desempeño estableciendo con base a criterios estadísticos del Centro Nacional de Metrología y la Environmental Protection Agency, que el método para la cuantificación de sulfuros reactivos en residuos, es adecuado y posee las capacidades de desempeño consistentes que son requeridas para su aplicación y acreditación en el laboratorio interno de la PROFEPA.

A través de esta confirmación del método para una validación parcial, se puede demostrar la capacidad técnica del analista al alcanzar los niveles de desempeño que se especifican al realizar una validación, demostrando que la prueba está en control de calidad analítico y que el método está en dominio por el analista además de cumplir con lo descrito en el artículo 68 fracción III, de la Ley Federal de Metrología y Normalización donde dice “Demostrar que cuenta con la adecuada capacidad técnica, material y humana, en relación con los servicios que pretende prestar, así como con los procedimientos de aseguramiento de calidad, que garanticen el desempeño de sus funciones” y con lo dispuesto en la Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplean la Técnica de Titulación Volumétrica del CENAM en el punto 4.4 que indica “El evaluador debe solicitar los registros sobre la aptitud técnica (anteriormente llamada prueba inicial de desempeño del analista) que incluyan al menos datos sobre su sesgo, recuperación, repetibilidad, límite de cuantificación, límite de detección si aplica al método, recuperación y adicionalmente si es posible, los resultados de su participación en pruebas intralaboratorio o interlaboratorio”.

Niveles de desempeño tales como:

Los límites de cuantificación instrumental y del método, los cuales cumplen con las especificaciones de la Environmental Protection Agency, a un nivel de confianza determinado (95%) y una certeza estadística razonable (desviación estándar); estos

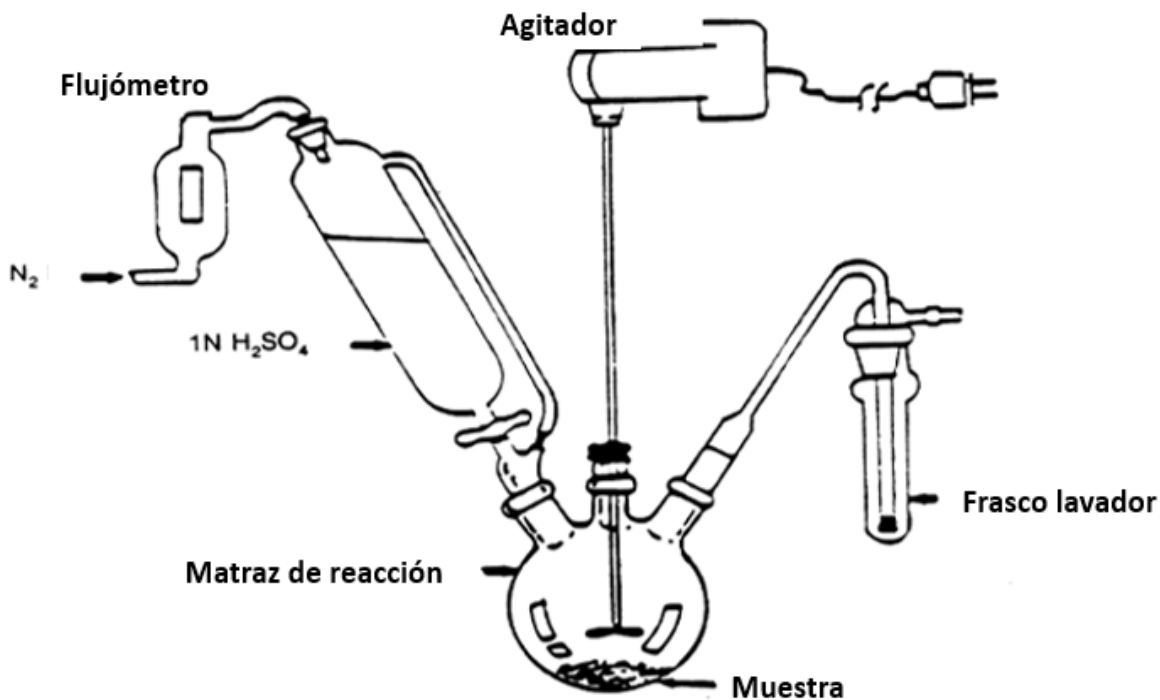
límites, son indicativos de la cantidad de analito que puede ser cuantificado con un nivel de confianza aceptable, verificando su cumplimiento con respecto a la guía Eurachem del Centro Nacional de Metrología y a la Environmental Protection Agency.

Los gráficos de control, son una herramienta que permite verificar cuando el método para determinar sulfuros reactivos está en control. Expresan de igual manera la Exactitud de dos formas: 1) en términos del % de recuperación, los cuales son aceptables y 2) en términos del sesgo, correspondiente a la diferencia de los resultados obtenidos con los valores teóricos, siendo estos aceptables. La precisión que se expresa en dos condiciones: 1) Repetibilidad, determinado en %C.V. cuyos valores son aceptables y 2) Reproducibilidad, en donde una prueba F, permitió verificar que el método es preciso en condiciones de reproducibilidad, siendo llamada precisión intermedia al tener una variable en evaluación. Al realizar un intervalo lineal, se comprobó que el intervalo de trabajo que se utilizó es adecuado ya que cumple con el criterio de aceptación que se especifica en la Publicación Técnica CNM-MRD-PT-030 Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito, Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados Segunda Edición del Centro de Metrología Nacional y la Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplean la Técnica de Titulación Volumétrica del Centro de Metrología Nacional y la Entidad Mexicana de Acreditación, desarrollada por Eurachem..

Finalmente, se analizaron adecuadamente las tres muestras de Taxco, Guerrero, con la finalidad de evaluar si los niveles de sulfuros reactivos son peligrosos por su reactividad, comparando los resultados con los límites máximos permisibles (LMP) expresados en la NOM-052-SEMARNAT-2005. Así se determinó que las tres muestras estudiadas de Taxco, Guerrero, no presentan concentraciones de sulfuros reactivos iguales o superiores a la concentración de referencia, por lo que se consideran no peligrosos.

La prueba inicial de desempeño es un elemento básico en los sistemas de calidad, garantizando que los resultados analíticos son confiables y seguros, proporciona herramientas que permitan cumplir aquellos propósitos que sean determinantes en la solución a un problema analítico en particular, como lo especifica la Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC-2006/ISO/IEC 17025:2005; el manual de procedimientos de la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA) y el Centro Nacional de Metrología (CENAM); y los lineamientos para obtener la aprobación de la entidad gubernamental en cuestión.

7. Anexos



Anexo 1. Figura 2. Sistema de extracción para sulfuros reactivos. (U.S. EPA, 1992).

$$S_2^- \text{ (mg/kg ó mg/L)} = \frac{[I_3^- - (N)][I_3^- - (mL)] - [\text{Titulante}(N)][\text{Titulante}(mL)] \times \left(\frac{32.06g}{2eq}\right) \times \left(\frac{1000mg}{1g}\right)}{\text{PesoMuestra (g) ó VolumenMuestra(mL)}}$$

Donde:

I_3^- (mL)= Volumen de solución de triyoduro utilizado

I_3^- (N)= Normalidad de solución de triyoduro utilizado

Titulante (mL)= Volumen de tiosulfato de sodio gastado en la titulación

Titulante (N)= Normalidad del tiosulfato de sodio

Anexo 2. Fórmula auxiliar para el cálculo de cantidad de sulfuro encontrado en el analito.

8. Bibliografía

1. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). (1999). Reseña Toxicológica del Ácido Sulhídrico (en inglés). Atlanta: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública).
2. Ángeles Méndez. (2010). La Guía de Química. Química Analítica. México.
3. CENAM. (2005). Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para validación de métodos y tópicos relacionados. Publicación técnica CNM-MRD-PT-030. Segunda Edición.
4. CENAM. (2008). Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplea la Técnica de Titulación Volumétrica.
5. CENAM–ema. (2008a). Guía para la validación y la verificación de los procedimientos de examen cuantitativos empleados por el laboratorio clínico. México, D.F.
6. Consejería de Medio Ambiente. Medio ambiente en Andalucía. (1995). Informe 1994. Junta de Andalucía. Sevilla
7. Diario Oficial de la Federación (DOF). (2003). Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos. México.
8. Dontamin, X. (1995). Química del suelo: El impacto de los contaminantes. España: Mizaguno Ediciones
9. Emsley John. (2001). Nature's Building Blocks. Oxford University Press. USA.
10. Facultad de Química UNAM (FQU). Hoja de Seguridad XIX. Sulfuro de Hidrógeno. Obtenido en: <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/19sulfuroh.pdf>
11. Greenwood y Earnshaw. (1997). Chemistry of the Elements. Second Edition. Elsevier.
12. <https://www.blogdebiologia.com/ciclo-azufre.html>. Imagen. Ciclo del azufre.
13. INECC-CCA. (2010). Guía para la Implantación, Validación y Verificación del desempeño continuo de un método analítico. México.
14. INFRA Air Products (2015). Hoja de Datos de Seguridad. Sulfuro de Hidrógeno.
15. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) (2017): recuperado de <http://www.inegi.com.mx/geo>
16. Joyce A.Ober. 2005 Minerals Yearbook. Sulfur. US Geological Survey, Reston. USA.
17. Mongay, C. (2005). Quimioetría. España: Universidad de Valencia

18. Norma Mexicana NMX-AA- 84-1982. Análisis de agua. Determinación de sulfuros publicado en Diario Oficial de la Federación el 6 de Noviembre de 1992
19. Norma Mexicana NMX-CC-9000-IMNC-2015 Sistemas de gestión de la calidad. Fundamentos y vocabulario. 2015
20. Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC-2006 /ISO/ IEC 17025:2005, Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
21. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos publicado en Diario Oficial de la Federación el 23 de Junio del 2006.
22. Pearson, E.S., Hartley, H.O. (1954). Bioestadística: Principios y Procedimientos. Cambridge University
23. PROFEPA. (2007). Procedimiento PROFEPA-PGC-09 "Reactividad para sulfuros reactivos
24. Ramis, G. y García, M. C. (2001). Quimiometría: Síntesis. Madrid.
25. Reyes Hernández Angélica (2008). Clasificación de los elementos químicos por su impacto ambiental. México.
26. SEMARNAT. (2006). Bases para Legislar la Prevención y Gestión Integral de Residuos. México.
27. U.S. EPA. (1992). Method 9030A. Acid-soluble and acid-insoluble sulfides.
28. U.S. EPA. (1992). SW-846, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/ Chemical Methods.
29. U.S. EPA. (1994). SW-84 6, Chapter seven. Test Method to Determine Hydrogen Sulfide Released from Wastes.
30. Wang Rui 2010. La función dual del sulfuro de hidrógeno. Investigación y Ciencia 404.
31. Wright John. (2003). (Environmental Chemistry). New York Routledge. USA.
32. Zamudio, Teodora. (2004). Ética ambiental. España.