



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**“APLICACIÓN DE LA REGLA DE DECISIÓN PARA LA EVALUACIÓN DE LA
CONFORMIDAD CON LA NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 DE LAS
CONCENTRACIONES TOTALES DE As, Cd Y Tl”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

JULIO ALBERTO CRUZ MONTOYA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2021



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. FILIBERTO RIVERA TORRES

VOCAL: M. en C. ELVIA SOSA ZAVALA

SECRETARIO: Dra. AGUEDA ELENA CENICEROS GOMEZ

1er. SUPLENTE: M. en C. IRAN OCAÑA RIOS

2° SUPLENTE: M. en C. NORMA RUTH LOPEZ SANTIAGO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL (LABQA)

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Águeda Elena Ceniceros Gómez

SUSTENTANTE:

Julio Alberto Cruz Montoya

Agradecimientos.

A mi madre, por ser la única persona que siempre ha estado a mi lado en las buenas y en las malas, por haber sido y seguir siendo mi soporte y mi apoyo durante toda mi vida. Este trabajo va dedicado a tu persona.

Gracias.

Índice general

1	Introducción	13
2	Objetivos	15
2.1	Objetivo general.....	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	Marco teórico.....	16
3.1	ISO 17025	16
3.2	¿Qué es la evaluación de conformidad?	16
3.3	Norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004	17
3.4	Método de preparación de muestras. Digestión ácida asistida por microondas.	19
3.5	Regla de decisión.....	20
3.5.1	Regla de decisión para un límite de tolerancia unilateral único superior.....	21
3.5.2	Regla de decisión basada en zonas de seguridad	25
3.5.3	Regla de decisión de aceptación simple.....	29
3.5.4	Regla de decisión por método de exactitud.....	30
3.6	Concepto de medición	30
3.6.1	Modelo físico de la medición	31
3.6.2	Errores en la determinación del resultado de una medición.....	31
3.7	Incertidumbre en la medición	32
3.7.1	Modelo matemático de la incertidumbre en la medición	33
3.7.2	Identificación de fuentes de incertidumbre.....	34
3.7.3	Incertidumbres estándar.....	35
3.8	Identificación de las fuentes de incertidumbre involucradas en la medición de la concentración de algún elemento químico mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente	39
3.9	Validación del método “Determinación de metales en suelos y matrices ambientales por ICP”	40
4	Metodología experimental.....	41
4.1	Reactivos y materiales.....	41
4.2	Determinación de la concentración de As, Cd y Tl mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).....	43
4.3	Pruebas de desempeño técnico (PDTs) a 1 mg/L.....	43

4.4	Procedimiento experimental para la estimación de la incertidumbre asociada a la medición por ICP-OES de las concentraciones en los límites máximos permisibles (LMP) de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 de As, Cd y Tl en muestras de suelos tipo agrícola/residencial/comercial.....	45
4.4.1	Procedimiento experimental para la estimación de $u_{yx} - B$	47
4.4.2	Experimentación para la estimación de u_{fc}	50
4.4.3	Experimentación para la estimación de u_{fdn}	53
4.4.4	Experimentación para la estimación de la incertidumbre tipo A.....	53
4.5	Descripción de la preparación de las muestras utilizadas para el control de calidad	54
5	Resultados y discusión	56
5.1	Pruebas de desempeño técnico (PDTs).....	56
5.2	Estimación de la incertidumbre asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl en los LMP's de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial por la técnica de ICP-OES	57
5.2.1	Estimación de la incertidumbre asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl obtenida a partir de la respuesta instrumental del equipo.....	58
5.2.2	Estimación de la incertidumbre debida a la medición del blanco $u_{\gamma B}$	64
5.2.3	Estimación de la incertidumbre debida a la preparación de las curvas de calibración de As, Cd y Tl	65
5.2.4	Estimación de la incertidumbre debida al factor de corrección	66
5.2.5	Estimación de la incertidumbre tipo A asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial	67
5.2.6	Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl presentes en muestras de suelo en concentraciones de los LMP para suelos de tipo agrícola/residencial/comercial por la técnica de ICP-OES.....	69
5.3	Aplicación de la regla de decisión para realizar la evaluación de la conformidad de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial.....	74
5.3.1	Aplicación de la regla de decisión para Cd.....	76
5.3.2	Aplicación de la regla de decisión basada en zonas de seguridad por rechazo conservador.....	78
5.4	Procedimiento teórico-práctico para la aplicación de la regla de decisión.	80
6	Conclusiones.....	89
	Anexos.....	90
A.	Espectro de emisión atómico.....	90
B.	Instrumentación del equipo ICP-OES	94

C. Pruebas de desempeño técnico (PDTs) a 1 mg/L de los demás elementos presentes en el estándar multielemental QCS-26.....	100
Linealidad y sensibilidad.....	100
Recobro y repetibilidad.....	102
Controles de calidad.....	104
Control de calidad para As.	104
Control de calidad para Cd.....	106
Control de calidad para Tl.....	107
Referencias.....	109

Índice de Tablas

Tabla 1. Concentraciones de referencia totales para suelos de uso agrícola/residencial/comercial (22).	18
Tabla 2. Parámetros de desempeño evaluados.	40
Tabla 3. Equipos, instrumentos y material empleados en la realización de la parte experimental. 41	
Tabla 4. Materiales de referencia certificados empleados en la realización de la parte experimental.	42
Tabla 5. Reactivos de uso general empleados para la realización de la parte experimental	42
Tabla 6. Resumen del plan de trabajo para la realización de las PDTs a 1 mg/L.	44
Tabla 7. Resumen del plan de trabajo para la estimación de la incertidumbre asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl en los LMP's de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 en muestras de suelos de uso agrícola/residencial/comercial por el método de ICP-OES.	46
Tabla 8. Niveles de concentración de las 3 curvas de calibración para la estimación de la incertidumbre en la determinación de la concentración de As en muestras de suelos de uso agrícola, residencial o comercial por la técnica de ICP-OES.....	48
Tabla 9. Niveles de concentración de las 3 curvas de calibración para la estimación de la incertidumbre en la determinación de la concentración de Tl en muestras de suelos de uso agrícola, residencial o comercial por la técnica de ICP-OES.....	49
Tabla 10. Niveles de concentración de las 3 curvas de calibración para la estimación de la incertidumbre en la determinación de la concentración de Cd en muestras de suelos de uso agrícola, residencial o comercial por la técnica de ICP-OES.....	49
Tabla 11. Parámetros de aceptación para los controles de calidad para medición de elementos por ICP-OES. (LABQA-PIII-ICP-01)	55
Tabla 12. Parámetros de desempeño evaluados en las PDTs.	57
Tabla 13. Datos obtenidos para las curvas de calibración de As a la longitud de onda de 193.696 nm hechas a partir de un estándar multielemental de 100 mg/L.	58
Tabla 14. Datos obtenidos para las curvas de calibración de Cd a la longitud de onda de 214.439 nm hechas a partir de un estándar multielemental de 100 mg/L.	59
Tabla 15. Datos obtenidos para las curvas de calibración de Tl a la longitud de onda de 190.794 nm hechas a partir de un estándar multielemental de 100 ppm.....	59
Tabla 16. Parámetros de la regresión lineal obtenida a partir de las curvas de calibración de As, Cd y Tl.	60
Tabla 17. Parámetros obtenidos para la estimación de la incertidumbre de la medición de la concentración de As, Cd y Tl obtenida por la respuesta instrumental del equipo.	63
Tabla 18. Resultados obtenidos para la estimación de la incertidumbre de medición debida al blanco en el caso del estudio de As, Cd y Tl.....	64
Tabla 19. Parámetros obtenidos para la estimación de la incertidumbre debida a la preparación de las curvas de calibración de As, Cd y Tl.	65
Tabla 20. Parámetros obtenidos para la estimación de la incertidumbre debida al factor de corrección para As, Cd y Tl.	67
Tabla 21. Parámetros necesarios para la estimación de la incertidumbre tipo A de As, Cd y Tl.	68

Tabla 22. Parámetros necesarios para la estimación de la incertidumbre combinada asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl presentes en muestras de suelo de tipo agrícola/residencial/comercial por la técnica de ICP-OES.	69
Tabla 23. Magnitudes de entrada que influyen en la determinación de la concentración (mg/L) de As presente en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial, junto con sus correspondientes incertidumbres, así como el porcentaje de contribución a la incertidumbre del mensurando.	70
Tabla 24. Magnitudes de entrada que influyen en la determinación de la concentración (mg/L) de Cd en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial, junto con sus correspondientes incertidumbres, así como el porcentaje de contribución a la incertidumbre del mensurando.	71
Tabla 25. Magnitudes de entrada que influyen en la determinación de la concentración (mg/L) de Tl en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial, junto con sus correspondientes incertidumbres, así como el porcentaje de contribución a la incertidumbre del mensurando.	72
Tabla 26. Parámetros necesarios para la estimación de la incertidumbre final asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl presentes en una muestra problema de suelo, por la técnica de ICP-OES.	74
Tabla 27. Consideraciones teóricas y prácticas de algunos tipos de regla de decisión.	74
Tabla 28. Parámetros necesarios para el establecimiento de los límites de aceptación para As, Cd y Tl.	79
Tabla 29. Procedimiento experimental para la estimación de la incertidumbre asociada a la medición por ICP-OES de las concentraciones totales de los elementos normados en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 en muestras de suelos tipo agrícola/residencial/comercial	873
Tabla 30. Parámetros necesarios para establecer los límites de aceptación de Ba.	87
Tabla 31. El espectro electromagnético, así como los cambios energéticos que involucra cada tipo de radiación. Tabla reproducida de (1).	93
Tabla 32. Valores de linealidad y sensibilidad para Ag, Al, Ba y Be.	100
Tabla 33. Valores de linealidad y sensibilidad para Ca, Co, Cr y Cu.	101
Tabla 34. Valores de linealidad y sensibilidad para Fe, K, Mg y Mn.	101
Tabla 35. Valores de linealidad y sensibilidad para Mo, Ni, Pb, Sb y Se.	101
Tabla 36. Valores de linealidad y sensibilidad para Ti, V y Zn.	101
Tabla 37. Concentraciones de las repeticiones 1.00 mg/L: DER y % Recobro para los elementos Ag, Al, Ba y Be.	102
Tabla 38. Concentraciones de las repeticiones 1.00 mg/L: DER y % Recobro para los elementos Ca, Co, Cr y Cu.	102
Tabla 39. Concentraciones de las repeticiones 1.00 mg/L: DER y % Recobro para los elementos Fe, K, Mg y Mn.	103
Tabla 40. Concentraciones de las repeticiones 1.00 mg/L: DER y % Recobro para los elementos Mo, Ni, Pb, Sb y Se.	103
Tabla 41. Concentraciones de las repeticiones 1.00 mg/L: DER y % Recobro para los elementos Ti, V y Zn.	104
Tabla 42. Control de calidad estándar 10 mg/L de As.	104
Tabla 43. Control de calidad disolución de interferencias.	105
Tabla 44. Controles de calidad disoluciones de blancos.	105
Tabla 45. Controles de calidad disoluciones de verificación inicial y verificación continua.	106

Tabla 46. Control de calidad estándar 1 mg/L de Cd.	106
Tabla 47. Controles de calidad disoluciones de blancos.	106
Tabla 48. Controles de calidad disoluciones de verificación inicial y verificación continua.	107
Tabla 49. Control de calidad estándar 10 mg/L de Tl.	107
Tabla 50. Control de calidad disolución de interferencias.	107
Tabla 51. Controles de calidad disoluciones de blancos.	108
Tabla 52. Controles de calidad disoluciones de verificación inicial y verificación continua.	108

Índice de Figuras

Figura 1. El intervalo de tolerancia superior unilateral está representado por TU . El conocimiento del mensurando después de haber hecho la medición del mismo, está representado por la función de distribución de probabilidad mostrada en la parte de arriba. La mejor estimación del mensurando está representada por y y la incertidumbre típica de esta estimación está caracterizada por u . Los valores conformes del mensurando están comprendidos de $\eta \leq TU$. Imagen tomada de (2).	22
Figura 2. FDP de tipo normal sobre la cual se hace una prueba de hipótesis de una cola con un límite de tolerancia unilateral superior (28).	23
Figura 3. Prueba de hipótesis para el ejemplo descrito anteriormente. Imagen modificada de (25).	24
Figura 4. Regla de decisión de aceptación simple. Imagen tomada de (2).	26
Figura 5. Regla de decisión basada en la aceptación conservadora. Imagen tomada de (2).	27
Figura 6. Regla de decisión basada en rechazo conservador. Imagen tomada de (2).	28
Figura 7. Magnitudes de entrada que afectan a la medición de la concentración de algún elemento químico mediante el método de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. Imagen tomada de (30).	39
Figura 8. Curvas de calibración de As.	61
Figura 9. Curvas de calibración de Cd.	61
Figura 10. Curvas de calibración de Tl.	62
Figura 11. Metodología para la aplicación de la regla de decisión.	82
Figura 12. Esquema del modelo de Bohr para ilustrar las transiciones entre niveles energéticos electrónicos (6).	91
Figura 13. Espectro de líneas de emisión para Hidrógeno (6).	92
Figura 14. Espectro de líneas de emisión para Hierro (6).	92
Figura 15. Esquema del funcionamiento de un espectrómetro de emisión atómica. Imagen tomada (1).	95
Figura 16. Nebulizador de un equipo ICP-OES-5100 AGILENT TECHNOLOGIES (33).	95
Figura 17. Esquema de una antorcha que forma el plasma acoplado inductivamente (34).	96
Figura 18. Arreglo óptico de tipo echelle (36).	98
Figura 19. Detector de CCD de estado sólido Vista Chip II (37).	99
Figura 20. Interfaz del software del equipo ICP-OES-5100 AGILENT TECHNOLOGIES (38).	100

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Aerosol. Es un coloide de partículas sólidas o líquidas las cuales se encuentran en suspensión en un gas. (1)

Cantidad de influencia. Cantidad aparte del mensurando que influye o afecta sobre el resultado de una medición. (2; 3)

Efecto aleatorio. Efecto debido a variaciones imprevisibles o a variaciones estocásticas temporales y espaciales. (2; 3)

Efecto sistemático. Efecto que puede identificarse o reconocerse de una cantidad de influencia sobre el resultado de una medición. (3)

Espectro de emisión. Es el espectro de frecuencias de radiación electromagnética emitido debido a la transición de un átomo o molécula de un estado excitado a un estado de más baja energía (estado basal). (5)

Evaluación de conformidad. Es una actividad que se emprende para determinar directa o indirectamente si un producto, proceso, sistema, persona u organismo obedece las normas que le corresponden y cumple con los requisitos que se le especifican. (7)

Función de distribución de probabilidad. Es una función que da la probabilidad de que una variable aleatoria tome cualquier valor dado dentro de un conjunto de valores posibles. (2)

Incertidumbre. Parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos razonablemente al mensurando. Otra definición alternativa es: la incertidumbre es un parámetro que caracteriza el intervalo de valores dentro de los cuales se puede decir que el valor verdadero del mensurando se encuentra con un nivel específico de confianza. (9)

Incertidumbre estándar. Es la desviación estándar estimada del resultado de una medición. (10)

Incertidumbre estándar combinada. Es el resultado de la combinación de las contribuciones de todas las fuentes de incertidumbre. (9)

Incertidumbre relativa. Es un cociente de la incertidumbre estándar del resultado de la medición, dividido sobre el valor informado de dicho resultado de la medición. (11)

Intervalo de tolerancia. Es un intervalo de valores permitidos de la magnitud sujeta a medición, o también puede ser un intervalo de valores permitidos de una propiedad mensurable. (2)

Intervalo de trabajo. Intervalo de las concentraciones analíticas o los valores de las propiedades sobre las cuales el método va a ser aplicado. Dentro del intervalo de trabajo puede existir un

intervalo de respuesta lineal, en el que la señal de respuesta del sistema de medición tendrá una relación lineal con la concentración del analito o el valor de la propiedad. (2)

Límite de cuantificación. Mínimo nivel de analito que puede ser determinado con desempeño aceptable. (12)

Límite de detección. Concentración más baja de analito que puede ser detectada por el método a un nivel de confianza especificado. (12)

Límite de tolerancia. Es un límite de especificación, que puede ser tanto superior como inferior, de los valores permitidos para una propiedad. (2)

Linealidad. Es la capacidad que tiene un método analítico para obtener resultados de prueba que sean proporcionales, ya sea directamente o por medio de una transformación matemática bien definida, a la concentración de analito en muestras en un intervalo dado. (13)

Magnitudes de entrada. Son las variables de las que depende el mensurando. (2)

Medición. Conjunto de operaciones cuyo objetivo es determinar el valor de un mensurando. (9)

Mensurando. Es el atributo sujeto a medición de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser distinguido cualitativamente y determinado cuantitativamente. (9)

Método de medición y el procedimiento de medición. Son descripciones de la manera de llevar a cabo la medición; la primera es general, mientras que la segunda es específica. (9)

Nivel de riesgo. Es la probabilidad de que se tome una decisión errónea a la hora de decidir si un elemento es conforme o no de acuerdo con su especificación. (2)

Plasma. Es un volumen de gas a altas temperaturas, el cual se encuentra ionizado. (14)

Principio de medición. Es el fundamento científico usado para realizar dicha medición. (9)

Prueba estadística. Es una herramienta que se usa en una prueba de hipótesis para tomar una decisión acerca de si debe o no rechazarse la hipótesis nula. (15)

Recobro. Es un valor el cual indica la capacidad de un método analítico para obtener resultados lo más próximos posibles al valor verdadero. (13)

Regla de decisión. Es una regla documentada la cual describe cómo estimar la incertidumbre de una medición, para así aceptar o rechazar un elemento, considerando un requisito especificado y el resultado de una medición. (2)

Remediación de suelos. Es el conjunto de medidas a las que se someten los sitios contaminados para eliminar o reducir los contaminantes hasta un nivel seguro para la salud y/o el ambiente, o prevenir su dispersión en el ambiente sin modificarlos, de conformidad con lo que se establece en la Ley. (16)

Repetibilidad. Es la variación en las mediciones obtenidas cuando una persona mide la misma unidad con el mismo equipo de medición, o también se puede definir como la variación en las mediciones obtenidas cuando una persona toma múltiples mediciones utilizando el mismo instrumento y técnicas en las mismas partes o elementos. (13)

Requisito específico. Es una necesidad o expectativa establecida, la cual puede establecerse en documentos normativos o especificaciones técnicas. (8)

Sensibilidad analítica. Se define como el cambio en la respuesta producida por una unidad de variación de concentración de analito, y se representa por la pendiente m de la curva de calibración. (13)

Validación. Confirmación, a través del examen y aportación de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto. (17)

Verificación. Aportación de evidencia objetiva de que un elemento dado satisface los requisitos especificados. (17) *El laboratorio debe confirmar que puede operar adecuadamente los métodos normalizados antes de introducir los ensayos o calibraciones (Eurachem)*

1. Introducción

Es un hecho que el desarrollo de actividades económicas de manera no sustentable contribuye a la emisión de componentes cuyos niveles de concentración pueden resultar tóxicos y dañinos para la salud de la población, así como generar problemas ecológicos y ambientales.

En materia de suelos, la falta de normativas o especificaciones ambientales provocó que ciertos procesos de producción desarrollaran sitios contaminados, cuyas acciones de remediación de suelos demandaban una normatividad específica. En este sentido, a partir de 1988 la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) estableció ciertos criterios interinos para llenar el vacío existente de normatividad.

En su informe de 1995-2000 la PROFEPA indicó que en México se tenían identificados 61 sitios contaminados por elementos cuyos niveles de concentración son potencialmente tóxicos y dañinos para la salud de la población. Por esta razón, se creó la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, la cual ofrece claridad a las personas físicas y morales responsables de actividades que causaron la contaminación de suelos y que por ello están obligadas a remediar dichos sitios. Esta Norma establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio, así como también ofrece diferentes alternativas para determinar la concentración objetivo a la cual se debe remediar un suelo.

Para establecer si un suelo debe ser o no remediado, se procede a hacer una evaluación de conformidad, la cual es una actividad que se emprende para determinar directa o indirectamente si un producto, proceso, sistema, persona u organismo obedece las normas correspondientes (en este caso la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) y cumple con los requisitos específicos, que en este caso son las concentraciones de referencia totales de los elementos previamente mencionados.

Debido a la actualización del estándar internacional ISO 17025 en 2017, hoy en día se pide que los laboratorios tanto de ensayo como de calibración tomen en cuenta la regla de decisión para con ello poder aceptar un elemento como conforme o rechazarlo como no conforme con la especificación.

Por lo antes expuesto, el propósito de este trabajo es elegir y aplicar una regla de decisión para la evaluación de la conformidad con la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 de las concentraciones totales de As, Cd y Tl; se eligen estos elementos debido a que, de entre los elementos normados, estos tres son los más tóxicos. Lo anterior se pretende realizar utilizando como punto de partida la estimación de la incertidumbre asociada a la medición de las concentraciones totales de As, Cd y Tl en suelos según el método de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 numeral B.4, correspondiente al método por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, en específico para concentraciones en los límites máximos permisibles de esta Norma, esto para suelos de uso agrícola/residencial/comercial.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Aplicar la regla de decisión para la evaluación de la conformidad con la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 de las concentraciones totales de As, Cd y Tl en suelos, utilizando como técnica de medición la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.

2.2 Objetivos específicos

- Estimar la incertidumbre asociada a la medición de las concentraciones totales de As, Cd y Tl al nivel de los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado.
- Establecer la regla de decisión más adecuada para la evaluación de la conformidad con la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 de las concentraciones totales de As, Cd y Tl.
- Elaborar un procedimiento para la aplicación de la regla de decisión en la evaluación de la conformidad con la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 de las concentraciones totales de As, Cd y Tl, y que sea extrapolable a los demás elementos de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

3. Marco teórico

3.1 ISO 17025

El objetivo principal de esta norma es garantizar la competencia técnica y la fiabilidad de los resultados analíticos (18).

Dicho documento contiene requisitos que permiten a los laboratorios demostrar que operan en forma competente y que tienen la capacidad de generar resultados confiables. La aceptación de resultados entre países se facilita si los laboratorios cumplen con dicho documento, el cual especifica los requisitos generales para la competencia, la imparcialidad y la operación coherente de los laboratorios (18), (19).

Este estándar se ha venido actualizando desde hace algún tiempo, y la versión que se usa en este trabajo es la más reciente, esto es, la 2017. Entre otros, los puntos novedosos de interés son que ahora se pide que los laboratorios, tanto de ensayo como de calibración, realicen evaluaciones de conformidad y tomen en cuenta la regla de decisión junto con su nivel de riesgo; los conceptos de regla de decisión y nivel de riesgo se explicarán con más detalle en secciones posteriores (19).

Cabe señalar que la información acerca de la incertidumbre es necesaria en los informes de ensayo cuando ésta es importante para la validez o aplicación de los resultados del ensayo, o cuando a solicitud el cliente así lo requiera, o cuando la incertidumbre pueda afectar a la conformidad con un límite de especificación o normas (19).

3.2 ¿Qué es la evaluación de conformidad?

La evaluación de la conformidad, en su sentido más amplio, es una actividad que se emprende para determinar, directa o indirectamente, si un producto, proceso, sistema, persona u organismo obedece las normas correspondientes o especificaciones y cumple con los requisitos específicos, siendo un requisito específico una necesidad o expectativa establecida, la cual puede establecerse en documentos normativos o especificaciones técnicas (8).

Otra definición de evaluación de la conformidad es la de la Ley General de Infraestructura de la Calidad, la cual dice que la evaluación de la conformidad es un proceso técnico que permite demostrar el cumplimiento con las Normas Oficiales Mexicanas, Estándares, Normas Internacionales ahí referidos (20).

En la evaluación de la conformidad se utiliza el resultado de una medición para determinar si cierto elemento cumple con un requisito específico. El requisito específico que se está determinando si se cumple o no mediante la evaluación de la conformidad, suele consistir en uno o dos límites de tolerancia que definen un intervalo de tolerancia, el cual se define como un intervalo de valores permitidos de la magnitud sujeta a medición, o también puede consistir en la propiedad mensurable del elemento (8), (21).

Con base en lo anterior, se puede decir que hay conformidad o no si el valor de la magnitud medida (o de la propiedad) se encuentra dentro (o fuera) del intervalo de tolerancia. Tras haber medido una magnitud determinada, se puede aceptar el elemento, rechazarlo, realizar otra medición y así sucesivamente. Al efectuar una evaluación de la conformidad, la decisión de aceptación o rechazo se basa en datos observables (los cuales son valores medidos del mensurando) cuya medición pueden llevar a una inferencia de los valores posibles de un mensurando no observable (21).

3.3 Norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

La remediación de suelos es el conjunto de medidas a las que se someten los sitios contaminados para eliminar o reducir los contaminantes hasta un nivel seguro para la salud y/o el ambiente, o prevenir su dispersión en el ambiente sin modificarlos, de conformidad con lo que se establece en la Norma NOM-147 (16).

Dicha Norma establece los criterios para la caracterización y determinación de las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, bario, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio, vanadio y sus compuestos inorgánicos; así como sus criterios de remediación. Esta norma también presenta diferentes alternativas para determinar la concentración objetivo a la cual se debe remediar un suelo (22).

La tabla 1 presenta las concentraciones de referencia totales para suelos de uso agrícola/residencial/comercial, los cuales se presume pueden estar contaminados; cuando se sobrepasan los

valores indicados en dicha tabla, el responsable del suelo procederá a remediarlo a las concentraciones de referencia totales mostradas, o a seguir cualquiera de las metodologías descritas en la Norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Tabla 1. Concentraciones de referencia totales para suelos de uso agrícola/residencial/comercial (22).

Contaminante	Uso agrícola/residencial/comercial (mg/kg)
As	22
Ba	5400
Be	150
Cd	37
Cr (VI)	280
Hg	23
Ni	1600
Ag	390
Pb	400
Se	390
Tl	5.2
V	78

En la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 se establecen especificaciones para dos tipos de extensiones de suelos: aquellos que tienen una extensión de suelo afectada menor o igual a 1000 m² y aquellos que tienen una extensión de suelo afectada mayor a 1000 m²; para los suelos que poseen un área contaminada menor o igual a 1000 m², se sugiere remediar hasta las concentraciones dadas en la Tabla 1.

Para el caso de suelos que tengan una extensión de suelo afectada mayor a 1000 m², el seleccionar la concentración objetivo de remediación es un proceso más indirecto, ya que la elección de la concentración objetivo de remediación depende de otros factores los cuales se explican a detalle en la Norma. Dentro de las opciones de concentración objetivo, existe la opción de remediar a las concentraciones de referencia totales establecidas en la Tabla 1; por ello se establecerá como primer acercamiento la aplicación de la regla de decisión para las concentraciones de referencia totales establecidas en la Tabla 1.

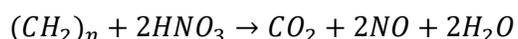
3.4 Método de preparación de muestras. Digestión ácida asistida por microondas

La Norma en cuestión también establece procedimientos para la preparación de muestras y también indica diversos métodos analíticos para caracterizar los suelos de un sitio presuntamente contaminado por los elementos normados. Para el caso del presente trabajo, la determinación de las concentraciones totales se lleva a cabo usando el método de preparación de digestión ácida asistida por microondas (numeral B.2.1 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004); a continuación, se explican las características de este método de preparación de muestras.

En una digestión ácida ocurre la descomposición de una muestra con ácidos fuertes, tales como HNO_3 , H_2SO_4 ; esto se realiza para obtener el analito contenido en la muestra en forma disuelta. Los tratamientos de muestras mediante digestión ácida se emplean para la determinación de elementos en muestras sólidas. Dicho tratamiento se lleva a cabo después del muestreo, y lo que hace es transferir completamente los analitos que provienen del suelo a la disolución, para que posteriormente éstos puedan ser introducidos al instrumento de medición (espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente ICP-AES o ICP-OES, espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente ICP-MS, etc.) en forma líquida, por lo que el objetivo de cada proceso de digestión es generar la disolución completa de los analitos y la descomposición completa del sólido (matriz) mientras se evita la pérdida o contaminación del analito (23).

Las digestiones ácidas se llevan a cabo con los siguientes ácidos minerales: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HF , etc. Este tipo de digestiones se pueden hacer a presión atmosférica en sistemas abiertos, o bien se pueden realizar en recipientes cerrados, en condiciones de presión-temperatura controlados (23). Para el propósito de este trabajo, la digestión ácida se lleva a cabo en recipientes cerrados, ya que esta metodología tiene la ventaja de que puede alcanzar temperaturas de trabajo mucho más altas que la digestión ácida llevada a cabo en recipientes abiertos, por lo que se logra un incremento de la cinética de las reacciones gracias a las altas temperaturas alcanzadas, permitiendo que las digestiones se lleven a cabo con mayor rapidez (23).

Lo que sucede al realizar la digestión ácida es que la materia orgánica es oxidada por la presencia de ácidos con capacidad oxidante, por lo que convierten la materia orgánica en CO_2 . La reacción que ocurre generalmente para la descomposición de la materia orgánica es la siguiente (23):



La digestión ácida utilizada en este trabajo es la digestión ácida asistida por microondas, la cual se lleva a cabo generalmente entre 20-40 minutos. Para este tipo de digestión, las muestras en equipos de digestión calentados por microondas se calientan directamente por absorción de radiación de microondas; gracias a este aumento de temperatura producido por las microondas, es que se lleva a cabo la descomposición de la materia orgánica, así como la solubilización de los elementos presentes en la materia orgánica y en los minerales primarios y secundarios que constituyen el suelo. Posterior a la solubilización de los elementos, éstos son introducidos al instrumento de medición en forma líquida (23).

El método analítico elegido para la caracterización de los suelos que se presumen contaminados por los elementos normados, es el de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente; dicho método analítico, así como su fundamento teórico, se explica con detalle en los Anexos A y B del presente trabajo.

3.5 Regla de decisión

La regla de decisión es una regla documentada la cual describe cómo estimar la incertidumbre de una medición, para así aceptar o rechazar un elemento, considerando un requisito especificado y el resultado de una medición (2).

Esta medición permite aceptar un elemento como conforme o rechazarlo como no conforme de acuerdo con una especificación a la cual dicho elemento está sujeto. En la práctica, una vez obtenido el resultado de medición, normalmente las operaciones de comparación o decisión se implementan utilizando una regla de decisión establecida y determinada previamente, la cual depende del resultado de medición, del requisito especificado y de las consecuencias de una decisión equivocada. Como se dijo anteriormente, se puede tomar una decisión equivocada, debido a que puede ocurrir que un elemento, que se acepta como conforme, en realidad no lo sea (riesgo específico del consumidor), así como también existe la posibilidad de que un elemento que se rechaza por no ser conforme, en realidad lo sea (riesgo específico del fabricante). Lo anterior ocurre debido a que la incertidumbre en una medición provoca que siempre exista el riesgo de equivocarse al decidir si un elemento cumple o no con un requisito determinado, esto basado en el valor medido de una propiedad (2).

Un elemento cumple con un requisito especificado si el valor verdadero de su propiedad asociada está comprendido dentro del intervalo de tolerancia. El conocimiento del mensurando está expresado mediante una función de distribución de probabilidad, la cual se define como una función que da la probabilidad de que una variable aleatoria tome cualquier valor dado dentro de un conjunto de valores posibles. Habiendo dicho lo anterior, al realizar una evaluación de conformidad, siempre habrá una probabilidad de que esta propiedad sujeta a medición de algún elemento sea conforme o no conforme de acuerdo con la especificación (2).

A esta probabilidad se le conoce como probabilidad de conformidad, la cual se representa con la siguiente expresión:

$$P_c \tag{1}$$

Por lo que, la probabilidad de que un elemento no sea conforme con un requisito especificado es simplemente esta expresión:

$$\bar{P}_c = 1 - P_c \tag{2}$$

A continuación, se muestran distintos tipos de reglas de decisión.

3.5.1 Regla de decisión para un límite de tolerancia unilateral único superior

Como la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 establece únicamente límites de tolerancia unilaterales superiores, es que se usa como ejemplo en este caso. Cabe resaltar que los límites de tolerancia unilaterales son, para el caso de la Norma, las concentraciones de referencia totales dadas por la Norma, y las cuales se presentaron en la Tabla 1.

Al hacer una estimación del mensurando Y se observa que los posibles resultados obtenidos de dicha estimación están modelados con una función de distribución de probabilidad de tipo normal. La mejor estimación obtenida de Y , es decir, el valor obtenido por medición de Y , es representado por y , la cual está comprendida dentro del intervalo de tolerancia. La región sombreada de la figura 1 representa los valores no conformes con la especificación, así como las probabilidades de los mismos de no cumplir con la especificación (2), (24).

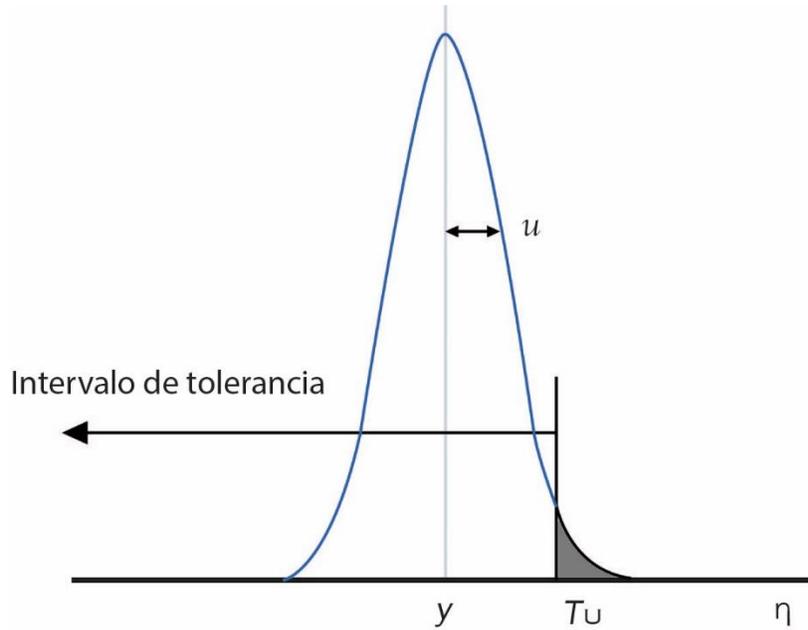


Figura 1. El intervalo de tolerancia superior unilateral está representado por T_U . El conocimiento del mensurando después de haber hecho la medición del mismo, está representado por la función de distribución de probabilidad mostrada en la parte de arriba. La mejor estimación del mensurando está representada por y y la incertidumbre típica de esta estimación está caracterizada por u . Los valores conformes del mensurando están comprendidos de $\eta \leq T_U$. Imagen tomada de (2).

Como se mencionó, una medición siempre tendrá una duda asociada, por lo que nunca se podrá obtener una estimación del valor medido 100% confiable; al ocurrir esto, tampoco se puede realizar una evaluación de la conformidad 100% confiable. Es por ello que en dicha evaluación se incluye un llamado nivel de riesgo, el cual básicamente es la probabilidad de que se tome una decisión errónea a la hora de decidir si un elemento es conforme o no de acuerdo con su especificación (riesgo específico del fabricante o del consumidor). (2)

Así que la probabilidad de conformidad para el caso que muestra la figura 1 puede ser calculada de la siguiente manera:

$$P_c = \Phi(z) \quad (3)$$

De donde z se calcula de la siguiente forma:

$$z = \frac{T_U - y}{u} \quad (4)$$

Por lo que al evaluar P_c sobre algún valor obtenido de z , se obtiene la probabilidad de conformidad de que la propiedad sujeta a medición de algún elemento sea conforme de acuerdo con su especificación. La obtención de P_c a partir de z se puede llevar a cabo usando tablas, cuya función es asignar a cada valor de z un valor de probabilidad dado; es importante elegir las tablas que estén asignadas para el tipo de función de distribución de probabilidad a la cual se ajustan los resultados obtenidos. También hay otra metodología para calcular la P_c , que se basa en el uso de programas de cómputo, los cuales resuelven la integral, por lo que lo único que el analista debe hacer es plantear los límites de integración de ésta (2).

Una prueba de hipótesis se puede realizar para determinar si un elemento sujeta a una evaluación de conformidad es conforme o no de acuerdo con una especificación dada por una norma (25), (26), (27).

Una prueba de hipótesis de una cola es un tipo de prueba de hipótesis estadística en la cual el área crítica (α) de dicha distribución se encuentra sólo de un lado de la misma. A continuación, la figura 2 muestra una imagen que ejemplifica este tipo de prueba de hipótesis (15).

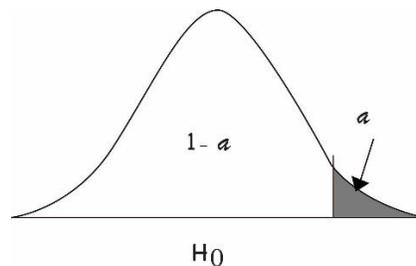


Figura 2. FDP de tipo normal sobre la cual se hace una prueba de hipótesis de una cola con un límite de tolerancia unilateral superior (28).

Para el caso de este trabajo, sólo se ejemplificará y se usará la prueba estadística de tipo z , ya que la función de distribución de probabilidad que mejor se adapta a este tipo de estimaciones es una función de distribución de probabilidad de tipo normal.

En seguida, se muestra un ejemplo de cómo determinar si un elemento cumple o no con un requisito especificado al realizar una regla de decisión para un límite de tolerancia unilateral superior con $\omega = 0$.

Se supone que se tiene que realizar una medición para evaluar si algún elemento en cuestión cumple o no con una Norma Oficial establecida; dicha Norma solo tiene un límite de tolerancia superior, el

cual se denota por T_U ; la estimación del mensurando del elemento sujeto a evaluación es representado por y y su incertidumbre estándar es representada por $u(y)$.

Para este ejemplo, lo que se quiere es determinar una probabilidad de que el elemento sujeto a evaluación sea conforme de acuerdo a su especificación; esto es una P_C . El procedimiento para calcular la P_C es el que se muestra en las ecuaciones (3) y (4); pero eso no es todo, ya que también se quiere tomar una decisión acerca de si el elemento analizado cumple o no con la especificación dada por la Norma; es por ello que se realiza una prueba de hipótesis de la siguiente manera.

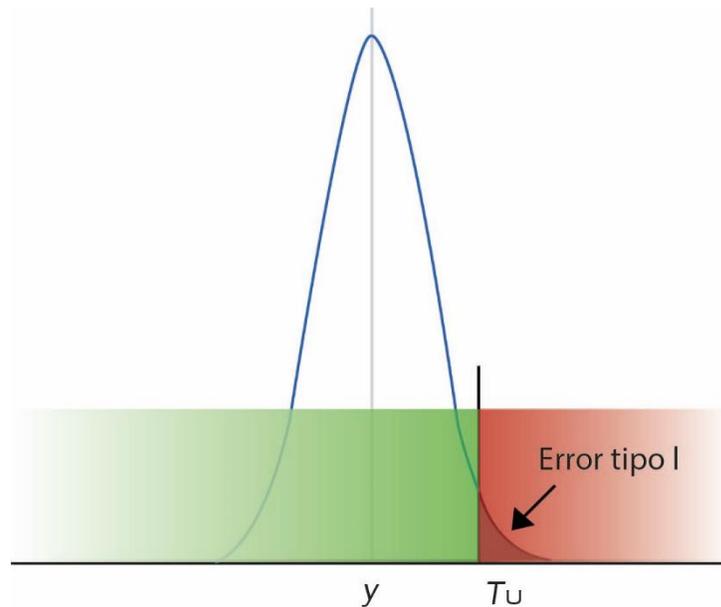


Figura 3. Prueba de hipótesis para el ejemplo descrito anteriormente. Imagen modificada de (25).

Lo que se hace aquí es modelar el mensurando como una función de distribución de tipo normal, y se realiza la prueba de hipótesis en este tipo de función. En la Figura 3 se muestra que la zona que está en rojo de la función de distribución de probabilidad (FDP), es el intervalo donde el elemento a analizar no es conforme de acuerdo con su especificación, mientras que la parte que está en verde representa al intervalo de valores dentro de los cuales se acepta al elemento como conforme de acuerdo con su especificación.

Por lo que la hipótesis nula se formula de la siguiente manera:

$$H_0: P(Y \leq T_U) \geq (1 - \alpha) \quad (5)$$

Donde:

$P(Y \leq T_U)$ Representa la probabilidad de que la estimación del mensurando sea menor que el límite dado por la norma.

$(1 - \alpha)$ Representa el intervalo de confianza elegido a partir de α .

α representa el nivel de significancia, el cual es el riesgo específico del consumidor (15).

Para una FDP, la cual se maneja con un intervalo de confianza del 95%, el valor de α es de 5%. El intervalo de confianza se puede ver como un criterio de conformidad que el analista establece para usarlo como referencia y con ello compararlo con el valor calculado de probabilidad de que la estimación del mensurando sea menor que el límite dado por la norma; si la hipótesis nula es cierta, entonces el elemento siendo analizado es conforme de acuerdo con su especificación.

Por el otro lado, si la hipótesis nula no fuera cierta, esto se traduciría en la siguiente consecuencia.

$$H_1: P(Y \leq T_U) < (1 - \alpha) \quad (6)$$

Lo cual define a la hipótesis alternativa, la cual ocurre cuando la hipótesis nula se rechaza; al ser verdadera o tomada como válida la hipótesis alternativa, entonces el elemento sujeto a medición se acepta como no conforme (o se rechaza como conforme) de acuerdo con su especificación (25).

3.5.2 Regla de decisión basada en zonas de seguridad

La regla de decisión basada en zonas de seguridad es utilizada cuando es difícil aceptar o rechazar un elemento; esto ocurre cuando el valor medido de su propiedad de interés está cerca de un límite de tolerancia. Al ocurrir esto, se puede dar el caso de que en la evaluación de la conformidad se tome una decisión incorrecta con consecuencias indeseadas (2).

Este tipo de regla de decisión consiste en elegir unos elementos o parámetros llamados límites de aceptación, los cuales son límites que están desplazados con respecto a los límites de tolerancia; la manera de hacer esto es generar las llamadas zonas de seguridad, las cuales logran el desplazamiento descrito con anterioridad; a continuación se muestra un ejemplo donde se sugiere el uso de la regla de decisión basada en zonas de seguridad (2).

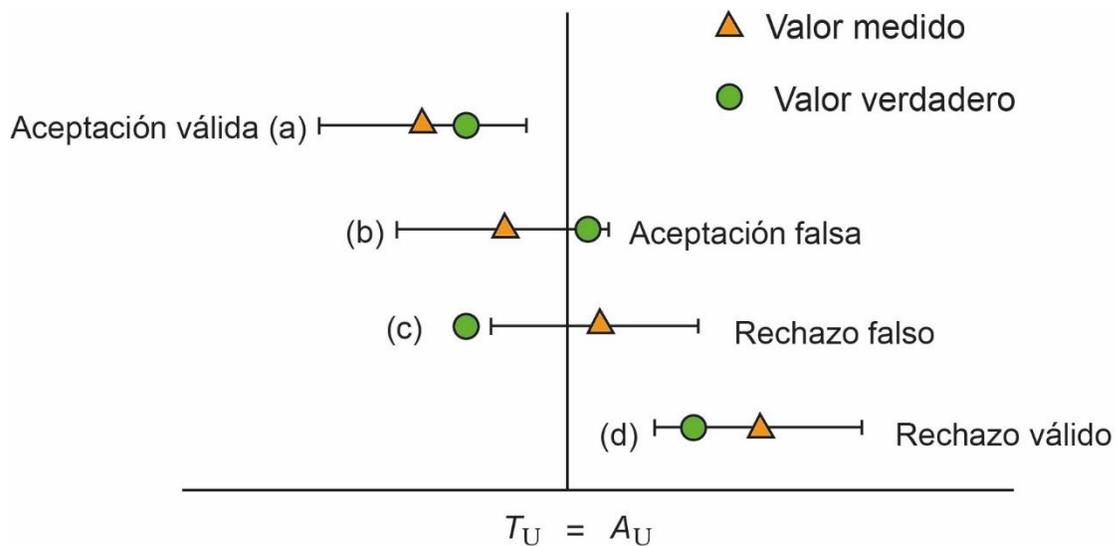


Figura 4. Regla de decisión de aceptación simple. Imagen tomada de (2).

La figura 4 ejemplifica una regla de decisión basada en aceptación simple. En este caso, es importante notar que las cuatro estimaciones del mensurando tienen el mismo intervalo de confianza; los puntos verdes de cada estimación representan el valor verdadero del mensurando, el cual no puede ser conocido, mientras que los triángulos amarillos representan el valor medido, es decir, la estimación obtenida del mensurando. Dicho lo anterior, es por ello que la decisión de aceptar o rechazar elementos como conformes o no conformes de acuerdo con su especificación, se basa en el valor medido del mensurando, debido a que éste es el que se conoce, y no en el valor verdadero del mensurando, ya que éste no es posible conocerlo (29).

Al analizar la figura 4, se observa que en el inciso a y en el d ocurre una aceptación válida y un rechazo válido respectivamente, esto debido a que tanto el valor verdadero así como el valor medido del mensurando para ambos incisos son menores o mayores al límite de tolerancia establecido por la norma en cuestión; pero ocurre algo distinto para el caso de los incisos b y c; por ejemplo, en el inciso b lo que ocurre es que el valor medido del mensurando que se obtiene es menor que el límite de tolerancia, pero el valor verdadero es mayor que dicho límite, por lo que al llevar a cabo la evaluación de la conformidad, puede llegar a ocurrir que por la evidencia que se tiene, se acepte el elemento en cuestión como conforme, cuando en realidad éste no lo sea; para el caso del inciso c, el valor verdadero del mensurando es menor que el límite de tolerancia, pero el valor medido del mensurando es mayor a dicho límite, por lo que al llevar a cabo la evaluación de la conformidad se puede dar el caso de que el elemento se rechace como no conforme, cuando en

realidad éste sí es conforme de acuerdo con su especificación. Para el tipo de casos como los que ocurrieron en los incisos b y c es que se lleva a cabo la regla de decisión basada en zonas de seguridad; a continuación se explican los dos tipos de regla de decisión basado en la aplicación de zonas de seguridad (2).

3.5.2.1 Aceptación conservadora

El objetivo de este tipo de regla de decisión es reducir el riesgo de aceptar como conforme un elemento que no lo es. Esto se hace estableciendo un límite de aceptación el cual va a estar contenido en el intervalo de tolerancia. Esto se muestra en la figura 5:

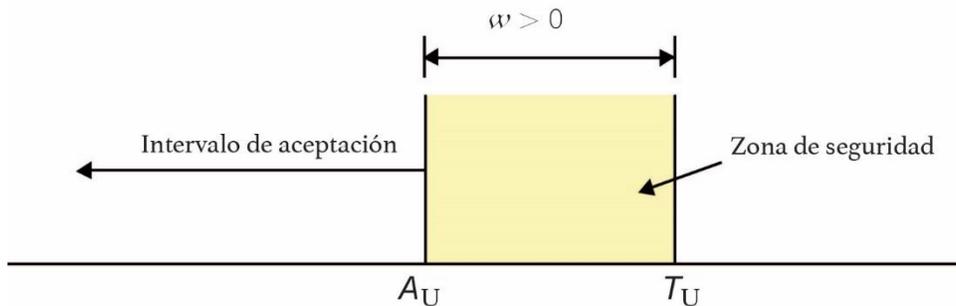


Figura 5. Regla de decisión basada en la aceptación conservadora. Imagen tomada de (2).

El intervalo comprendido entre T_U y A_U es conocido como zona de seguridad, la cual se define como ω :

$$\omega = T_U - A_U \quad (7)$$

Por lo que $\omega > 0$. También es claro que al aplicar esta regla, el intervalo de aceptación se acorta, logrando con ello que se reduzca la probabilidad de aceptar un elemento como conforme cuando en realidad éste no lo es (29).

Generalmente por convención y para muchas aplicaciones, el parámetro ω se toma como un múltiplo r de la incertidumbre expandida U para un factor de cobertura $k = 2$, $U = 2u$. Por lo que ω adopta la siguiente forma:

$$\omega = rU \quad (8)$$

Una elección habitual es $r = 1$, lo que genera $\omega = U$ (29).

3.5.2.2 Rechazo conservador

Para este tipo de regla de decisión, lo que se hace es generar un límite de aceptación superior al límite de tolerancia que dicta la norma; al realizar esto, la consecuencia es que se reduce la probabilidad de rechazar un elemento que no es conforme, cuando en realidad éste sí lo es. Esta regla de decisión es efectuada cuando se quiere obtener una clara evidencia de que se ha excedido un límite, antes de emprender una acción negativa a causa de ello. A continuación se muestra una imagen que ejemplifica este tipo de regla de decisión (29).

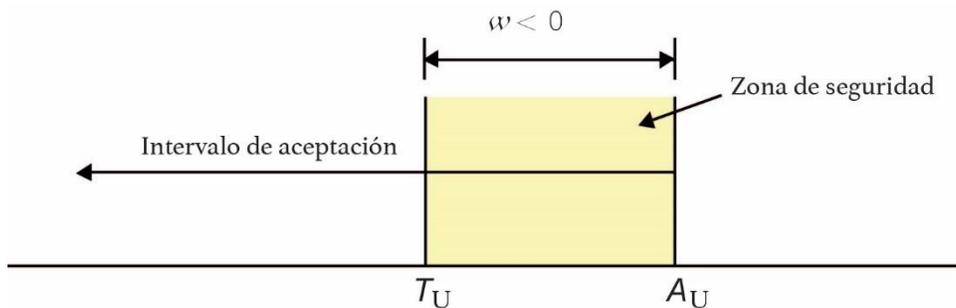


Figura 6. Regla de decisión basada en rechazo conservador. Imagen tomada de (2).

Al observar la Figura 6, es claro que al efectuar dicha regla de decisión lo que ocurre es que el intervalo de aceptación se alarga, haciendo menos probable rechazar un elemento como no conforme cuando en realidad éste sí es conforme. Para este caso $\omega < 0$, debido a que $\omega = A_U - T_U$. La asignación de ω es igual que para el método de aceptación conservadora; lo único que cambia es que ω es negativa a causa de lo descrito (25).

Al efectuar una regla de decisión binaria (es decir, de aceptación o de rechazo) para poder llevar a cabo una evaluación de la conformidad, se pueden obtener cuatro posibles resultados, los cuales son (29):

- Aceptación válida: el elemento sujeto a medición se acepta y es a la vez conforme con la especificación. Cabe diferenciar entre la aceptación y la conformidad, ya que un elemento puede ser aceptado, es decir, que el valor medido del mensurando esté dentro del intervalo de tolerancia, por lo que éste podría pasar inadvertidamente como conforme; pero en

realidad, el valor verdadero del mensurando esté fuera del intervalo de tolerancia, por lo que ese elemento sería no conforme de acuerdo a la especificación (29)

- Aceptación falsa o errónea: el elemento es aceptado como conforme de acuerdo a su especificación, pero en realidad éste no lo es. Este ejemplo es el que se describió anteriormente, en donde se hace la diferenciación entre la aceptación y la conformidad. Lo que está pasando en este caso, es que se está llevando a cabo una decisión equivocada, y la probabilidad de que esto ocurra se le llama riesgo específico del consumidor, el cual se representa por R_C . Dicha probabilidad se obtiene de la siguiente manera (29)

$$R_C = 1 - P_c \quad (9)$$

- Rechazo válido: para este caso, el elemento se rechaza y no es conforme con la especificación (29)
- Rechazo erróneo: lo que sucede en esta situación es que el elemento se rechaza creyendo que no es conforme con la especificación, cuando en realidad sí lo es; al igual que en la aceptación falsa, esta decisión es errónea. A la probabilidad de cometer dicha decisión errónea se le denomina riesgo específico del fabricante, el cual se denota por R_p ; dicha probabilidad de cometer esta decisión incorrecta se calcula de la siguiente manera (29):

$$R_p = P_c \quad (10)$$

3.5.3 Regla de decisión de aceptación simple

La denominada regla de decisión de aceptación simple, o de riesgo compartido, es una regla de decisión en la cual el fabricante y el usuario del resultado de medición acuerdan, ya sea de manera implícita o explícita, aceptar como conforme o, si es el caso contrario, rechazar un elemento cuya propiedad tenga el valor medido dentro o fuera del intervalo de tolerancia. (2)

Tal como está especificado en el nombre de la regla de decisión, tanto el fabricante como el usuario comparten las consecuencias de decisiones erróneas; sin embargo, para que la posibilidad de cometer dichas decisiones se encuentre dentro de niveles aceptables, lo que se hace es que se considera y se juzga la incertidumbre de la medición como aceptable para el fin previsto; esto se puede hacer, por ejemplo, exigiendo que la incertidumbre expandida asociada a la estimación de la

medición de una magnitud no sea mayor a una incertidumbre máxima establecida, la cual fue acordada mutuamente tanto por el usuario y por el fabricante; esto es: $U \leq U_{Max}$ siendo U_{Max} la incertidumbre máxima establecida y acordada por el usuario y el fabricante. (2)

3.5.4 Regla de decisión por método de exactitud

Otra regla de decisión de aceptación práctica es la llamada regla de decisión por método de exactitud, la cual consiste en utilizar un método de ensayo bien caracterizado, en el cual las fuentes de incertidumbre se minimizan mediante el uso de: instrumentos de medición con errores máximos permitidos dentro de límites especificados, el control de las influencias ambientales como la temperatura y la humedad relativa dentro de límites especificados y sin fluctuaciones en los mismos, el control bien documentado de los procedimientos del laboratorio y la competencia bien documentada del personal que ejecuta las mediciones; si se realiza lo anterior, se asume que la incertidumbre de la medición asociada a la estimación de un mensurando es despreciable, por lo que no se evalúa en forma explícita y no desempeña ningún papel en la decisión de aceptación/rechazo. (2)

3.6 Concepto de medición

Una medición se define como un conjunto de operaciones cuyo objetivo es determinar el valor de un mensurando, el cual se define como el atributo sujeto a medición de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser distinguido cualitativamente y determinado cuantitativamente. (9)

Es importante hacer notar que el resultado de una medición no es más que una aproximación o una estimación del valor del mensurando, por lo que dicha estimación está completa al reportar una declaración de la incertidumbre de esa estimación; cabe resaltar que en algunos casos, el resultado de una medición es determinado con base en series de observaciones obtenidas bajo condiciones de repetibilidad; como es de esperarse, los resultados obtenidos para dicha medición no van a ser exactamente los mismos; aunque éstos se pueden asemejar entre sí, es muy improbable que los resultados den el mismo valor para todas las determinaciones realizadas [38]. Estas variaciones obtenidas debido a las repeticiones del valor del mensurando se asume que surgen debido a

cantidades de influencia, las cuales se definen como una cantidad aparte del mensurando que influyen o afectan sobre el resultado de una medición; al surgir estas cantidades de influencia, se provoca que los valores obtenidos del mensurando bajo condiciones de repetibilidad no se mantengan constantes (3), (9).

3.6.1 Modelo físico de la medición

Ahora se hablará del modelo físico de la medición, el cual consiste en el conjunto de suposiciones sobre el propio mensurando y las variables físicas o químicas relevantes para la medición. Estas suposiciones usualmente incluyen (9):

- a) Existencia de relaciones fenomenológicas entre variables.
- b) Consideraciones sobre el fenómeno como: conservación de cantidades, comportamiento temporal, comportamiento espacial, entre otros.
- c) Consideraciones sobre propiedades de la sustancia, como homogeneidad e isotropía.

3.6.2 Errores en la determinación del resultado de una medición

Una medición realizada nunca se ejecuta de manera perfecta, lo cual da lugar a un error en el resultado de una medición. Tradicionalmente se considera que un error tiene dos componentes, uno de ellos es el componente aleatorio y el otro es un componente sistemático (4), (10).

El error aleatorio surge de variaciones imprevisibles o de variaciones estocásticas temporales y espaciales de cantidades de influencia, las cuales son cantidades que no son el mensurando, pero que afectan el resultado de una medición; a los efectos de aquellas variaciones se les denomina como efectos aleatorios, los cuales generan variaciones en los resultados obtenidos a partir de mediciones repetidas del mismo mensurando; a pesar de que no es posible compensar el error aleatorio sobre el resultado de una medición, éste generalmente puede ser reducido incrementando el número de observaciones (3).

El error sistemático usualmente proviene de los instrumentos de medición. Esto puede llegar a ocurrir, entre muchas otras cuestiones, debido a que hay presente algo defectuoso en el

funcionamiento del instrumento o también porque no sea utilizado de manera correcta por el analista; al igual que el error aleatorio, el error sistemático no puede ser eliminado, pero sí puede ser reducido. El error sistemático surge de un efecto que puede identificarse o reconocerse de una cantidad de influencia sobre el resultado de una medición (a dicho efecto se le denomina efecto sistemático) (4).

3.7 Incertidumbre en la medición

Para que el resultado de una medición sea significativo, dicho resultado no puede reportarse solamente con el valor obtenido mediante una medición; el resultado de cualquier medición física tiene dos componentes esenciales:

- Un valor numérico (dado por un sistema de unidades especificado), el cual representa la mejor estimación posible de la cantidad medida.
- La incertidumbre asociada con ese valor estimado.

Para hablar de incertidumbre de una medición, es muy importante hablar del mensurando, el cual de acuerdo con el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) es el atributo sujeto a medición de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser distinguido cualitativamente y determinado cuantitativamente. La imperfección natural en la realización de las mediciones hace imposible conocer con certeza absoluta el valor verdadero de una magnitud, por lo que se sabe que toda medición lleva implícita una incertidumbre asociada; de acuerdo con el VIM, la definición para incertidumbre es que se trata de un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos razonablemente al mensurando (9).

La incertidumbre del resultado de una medición refleja la falta de conocimiento del valor del mensurando; en un sentido más general, la palabra incertidumbre significa duda y, por lo tanto, en su sentido más amplio, "incertidumbre de una medición" significa duda sobre la validez del resultado de una medición (9).

Es por ello que el resultado de una medición incluye la mejor estimación del valor del mensurando y una estimación de la incertidumbre sobre ese valor (9), (11).

La incertidumbre es un parámetro que caracteriza el intervalo de valores dentro de los cuales se puede decir que el valor verdadero del mensurando se encuentra con un nivel específico de confianza (4).

Una estimación de incertidumbre debe englobar el error de todos los efectos posibles (tanto sistemáticos como aleatorios). La incertidumbre está compuesta de contribuciones de diversas fuentes, algunas de ellas descritas por las magnitudes de entrada respectivas. Las magnitudes de entrada se definen como las variables de las que depende el mensurando (11), (30).

Algunas contribuciones son inevitables por la definición del propio mensurando, mientras otras pueden depender del principio de medición, del método y del procedimiento seleccionados para la medición (9).

A continuación se enlistan algunas definiciones convenientes:

- Principio de medición. Es el fundamento científico usado para realizar dicha medición (9)
- Método de medición y el procedimiento de medición. Son descripciones de la manera de llevar a cabo la medición; la primera es general, mientras que la segunda es específica (9)

Es evidente que tanto el principio como el método y el procedimiento de medición son imprescindibles en el valor de la incertidumbre de la medición, por lo que un conocimiento insuficiente de éstos conducirá muy probablemente a una estimación equivocada o incompleta de la incertidumbre de la medición (9).

3.7.1 Modelo matemático de la incertidumbre en la medición

El modelo físico expuesto anteriormente se representa con un modelo descrito en lenguaje matemático; dicho modelo supone aproximaciones originadas por la representación imperfecta o limitada de las relaciones entre las variables involucradas (9)

Considerando a la medición como un proceso, el conjunto de magnitudes de entrada se representa como un número de i variables de la siguiente manera (9)

$$\{X_i\}$$

(11)

De donde i toma valores desde 1 hasta el número máximo de magnitudes de entrada N .

La relación entre el mensurando Y (siendo éste la magnitud de salida) y las magnitudes de entrada se representa como una función multivariable (ecuación 12), donde se nota con claridad la dependencia del mensurando con las magnitudes de entrada (9)

$$Y = f(\{X_i\}) = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (12)$$

Para el caso de la mejor estimación de la magnitud de entrada, éste se denota por:

$$x_i \quad (13)$$

Los valores de las magnitudes de entrada pueden ser resultados de mediciones recientes realizadas por el analista, o tomados de fuentes como certificados, literatura, manuales, etc. El mejor estimado del valor del mensurando, el cual se representa por y , es el resultado de calcular el valor de la función f evaluada en el mejor estimado de cada magnitud de entrada x_i (9):

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (14)$$

En algunas ocasiones, se toma el mejor estimado de Y como el promedio de varios valores y_j del mensurando obtenidos a partir de diversos conjuntos de valores $\{X_i\}_j$ de las magnitudes de entrada (9).

3.7.2 Identificación de fuentes de incertidumbre

Una vez determinados el mensurando, el principio, el método y el procedimiento de medición, se identifican las posibles fuentes de incertidumbre, las cuales provienen de los diversos factores involucrados en la medición; por ejemplo (11):

- La incertidumbre asociada a la calibración del instrumento
- La incertidumbre del patrón o del material de referencia
- La repetibilidad de las lecturas
- La reproducibilidad de las mediciones por cambio de observadores, instrumentos u otros elementos
- Características del propio instrumento, como su resolución

- Variaciones de las condiciones ambientales
- La definición del propio mensurando
- El modelo particular de la medición

No se debe subestimar o desechar algunas de las fuentes de incertidumbre por la suposición de que éstas son poco significativas, sin antes haber realizado una cuantificación previa de su contribución; es preferible tomar un “exceso de fuentes de incertidumbre”, que ignorar algunas de éstas; sin embargo, siempre estarán presentes efectos que la experiencia, conocimientos y actitud crítica del metrologo permitirán calificar como irrelevantes después de las debidas consideraciones (9).

3.7.3 Incertidumbres estándar

Una incertidumbre estándar es la desviación estándar estimada del resultado de una medición (10). Ésta se representa como:

$$u(x_i) \tag{15}$$

Es importante señalar que al realizar la combinación de estas incertidumbres, éstas se deben expresar en términos similares antes de combinarse; por lo tanto, todas las incertidumbres deben darse en las mismas unidades y al mismo nivel de confianza; por ello es necesario representar los valores de las incertidumbres originales como incertidumbres estándar, y para hacer esto se tiene que determinar la desviación estándar de la distribución asignada a cada fuente (3).

Para el caso de los resultados que sigan una distribución de tipo normal, la incertidumbre estándar se obtiene directamente de la desviación estándar experimental de la media obtenida a partir de los resultados que siguen este tipo de distribución. Cuando se dispone de valores de una incertidumbre expandida, y la distribución del mensurando es o se supone normal, pero se requiere la incertidumbre estándar, lo que se hace es lo siguiente (3):

$$u(x_i) = \frac{U}{k} \tag{16}$$

Donde:

$u(x_i)$ es la incertidumbre estándar experimental de la media calculada a partir de los resultados de una medición repetida.

U es la incertidumbre expandida.

k es el factor de cobertura obtenido, ya sea directamente o a partir de un nivel de confianza dado.

En la guía JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology) (3) se distinguen dos métodos principales para clasificar las fuentes de incertidumbre: el *Método de Evaluación Tipo A*, el cual está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones, mientras que el *Método de Evaluación Tipo B* comprende todas las demás maneras de estimar la incertidumbre.

Es importante señalar que esta clasificación entre ambos tipos de incertidumbres no quiere decir que existe diferencia entre la naturaleza de los componentes de las mismas, ya que ambas están basadas en distribuciones de probabilidad; la única diferencia es que en una evaluación tipo A se estima esta distribución basándose en mediciones repetidas obtenidas del mismo proceso de medición, mientras que en el caso de la evaluación de la incertidumbre tipo B, se supone una distribución con base en experiencia o información externa al metrologo (3), (11).

3.7.3.1 Evaluación de la incertidumbre tipo A

Si la magnitud de entrada X_i se determina realizando n mediciones de dicha magnitud, la incertidumbre de dicha magnitud se determina con base en la dispersión de los resultados individuales de dicha magnitud; por lo tanto, si X_i se determina midiéndola n veces (o sea, n mediciones independientes), cada valor de la magnitud independiente individual se representa por q_1, q_2, \dots, q_n . Entonces, el promedio \bar{q} representa la mejor estimación x_i de la magnitud de entrada X_i (9).

$$x_i = \bar{q} = \frac{1}{n} * \sum_{j=1}^n q_j \quad (17)$$

La dispersión de los resultados de las mediciones q_1, q_2, \dots, q_n para la magnitud de entrada X_i se expresa por su desviación estándar experimental $s(q)$ (9):

$$s(q) = \sqrt{\frac{1}{n-1} * \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad (18)$$

La incertidumbre estándar $u(x_i)$ de la magnitud de entrada X_i se obtiene finalmente mediante el cálculo de la desviación estándar experimental de la media:

$$u(x_i) = s(\bar{q}) = \frac{s(q)}{\sqrt{n}} \quad (19)$$

Lo cual es lo mismo que:

$$u(x_i) = \frac{1}{\sqrt{n}} * \sqrt{\frac{1}{n-1} * \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2} \quad (20)$$

No se puede dar una recomendación general para el número ideal de las repeticiones n , ya que éste depende de las condiciones y exigencias de cada medición específica (9).

Hay que considerar que (9):

- Aumentar el número de repeticiones resulta en una reducción de la incertidumbre por repetibilidad, la cual es proporcional a $\frac{1}{\sqrt{n}}$.
- Un número grande de repeticiones aumenta el tiempo de medición; lo que puede ser contraproducente si las condiciones ambientales u otras magnitudes de entrada no se mantienen constantes en este tiempo.

3.7.3.2 Evaluación de incertidumbre tipo B

En una evaluación tipo B de la incertidumbre de una magnitud de entrada, se usa información externa u obtenida por experiencia. Las fuentes de información pueden ser (3), (9).

- Certificados de calibración.
- Manuales del instrumento de medición o especificaciones del instrumento.
- Normas o literatura.
- Valores de mediciones anteriores.
- Conocimiento sobre las características o el comportamiento del sistema de medición.

3.7.3.3 Combinación de las incertidumbres estándar

Al resultado de la combinación de las contribuciones de todas las fuentes de incertidumbre se le denomina incertidumbre estándar combinada, la cual se expresa como $u_c(y)$ (3).

La contribución $u_i(y)$ de cada fuente a la incertidumbre combinada depende de la incertidumbre estándar $u(x_i)$ de la propia fuente, así como también del impacto de la fuente sobre el mensurando; es por ello que las incertidumbres estándar individuales calculadas por las evaluaciones de Tipo A o Tipo B se pueden combinar de manera válida mediante una raíz de la suma de los cuadrados. El resultado de esto se llama incertidumbre estándar combinada. La combinación de incertidumbre generalmente se hace de estas dos formas (3), (11).

- Suma en cuadratura para sumar y restar: el caso más simple es donde el resultado proviene de una suma de una serie de valores medidos; para este caso, la incertidumbre estándar combinada se calcula elevando al cuadrado las incertidumbres, para posteriormente sumarlas y después tomar la raíz cuadrada del resultado de dicha suma. Esta combinación tiene la siguiente forma (11):

$$u_c(y) = \sqrt{u_a^2 + u_b^2 + u_c^2} \quad (21)$$

Donde u_a, u_b, u_c representan cada componente de incertidumbre.

- Suma en cuadratura para multiplicaciones y divisiones: en este caso, el resultado de la medición viene de valores los cuales tuvieron que ser multiplicados para llegar al resultado obtenido. Lo que se hace es usar incertidumbres relativas, las cuales se definen como un cociente de la incertidumbre estándar del resultado de la medición sobre el valor informado de dicho resultado de la medición. Este se expresa de la siguiente manera (11):

$$\frac{u_c(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{u(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u(B)}{B}\right)^2} \quad (22)$$

Donde $u(A)$ y $u(B)$ representan las fuentes de incertidumbre de los componentes A y B que afectan a la estimación del resultado de la medición (11).

A y B representan las magnitudes de los componentes A y B que afectan a la estimación del resultado de la medición (11).

3.8 Identificación de las fuentes de incertidumbre involucradas en la medición de la concentración de algún elemento químico mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

A continuación, se muestra un diagrama causa-efecto (Figura 7) que muestra las magnitudes de entrada que afectan a la estimación de la medición de la concentración de algún elemento químico mediante el método de medición de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (31).

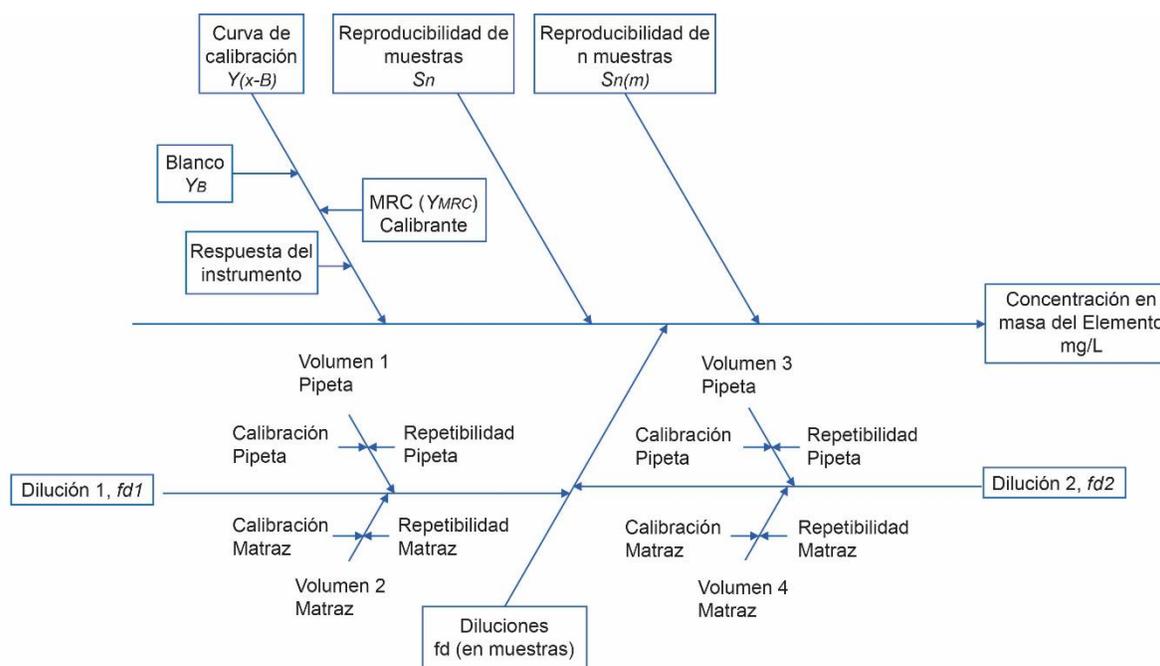


Figura 7. Magnitudes de entrada que afectan a la medición de la concentración de algún elemento químico mediante el método de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. Imagen tomada de (30).

Para poder realizar la estimación de cada una de las fuentes de incertidumbre que componen la incertidumbre asociada a la medición de la concentración de algún elemento químico mediante el método de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, favor de remitirse a (31), en particular a las páginas 55 a 64.

A continuación se muestra la validación del método “Determinación de metales en suelos y matrices ambientales por ICP”, el cual es el que se efectúa para llevar a cabo la determinación de la concentración de As, Cd y Tl en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial.

3.9 Validación del método “Determinación de metales en suelos y matrices ambientales por ICP”

El Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) tiene la acreditación R-0593-031/14 para la determinación de As, Cd y Tl por ICP-OES.

En seguida se muestran los parámetros evaluados en la validación del método “Determinación de metales en suelos y matrices ambientales por ICP”; cabe resaltar que la validación no se realizó para fines exclusivos de este trabajo, más bien ésta fue realizada con anterioridad y por otras personas, las cuales pertenecen al grupo de trabajo del LABQA. Los resultados de la validación para el método se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de desempeño evaluados.

Parámetros de desempeño							
	Elemento	As	Cd	Cd	Tl	Tl	Criterio aceptación
Parámetro	λ (nm)	193.696	214.439	226.502	190.794	351.923	NA
	IL (mg/L)	0.01-10	0.01-10	0.01-10	0.01-10	0.01-10	NA
	r	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.995
	Sensibilidad (intervalo)	168.8-183.0	2780.7-3073.0	6019.2-6652.8	103.74-114.7	229-3-245.3	NA
	LD (mg/L)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	NOM
	LC (mg/L)	0.003	0.003	0.005	0.003	0.010	NA
	Repetibilidad (DER)	1.62	1.39	1.21	1.63	2.03	DER \leq 3%
	Precisión intermedia (DER)	1.80	0.94	0.90	2.99	2.99	DER \leq 3%
	Recobro (%)	107.8	113.6	111.5	108.3	100.1	%Recobro 100 \pm 20%
	U expandida k=2 para una concentración 0.1 mg/L	0.021	0.032	0.026	0.049	0.050	NA

Simbología utilizada:

NA: No aplica.

NOM: El criterio de aceptación está referido en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Criterio de aceptación LD: As 193.696 nm: 0.053 mg/L; Cd 226.502 nm: 0.004 mg/L

Tl 190.794 nm: 0.040 mg/L

De la validación, se concluyó que el método es adecuado para el uso previsto ya que cumple con los criterios de aceptación. Cabe resaltar que se evaluaron los parámetros de desempeño para esta validación usando disoluciones estándar, las cuales fueron preparadas a partir de un estándar multielemental de 100 mg/L.

4. Metodología experimental

4.1 Reactivos y materiales

La Tabla 3 es la lista de equipos, instrumentos y materiales usados para el desarrollo experimental.

Tabla 3. Equipos, instrumentos y material empleados en la realización de la parte experimental.

Equipo/Instrumento	Especificaciones	Marca
Balanza analítica	Resolución de 0.1 mg	Ohaus
Espectrómetro de emisión atómica ICP-OES	Modelo 5100	Agilent Technologies
Automuestreador	SPS 4	Agilent Technologies
Horno de microondas	Posee rotor SK-15 de alta presión	Milestone Ethos Easy (HMOMEE)
Sensor de temperatura y presión del liner control	No Aplica ---	Milestone Ethos Easy
Equipo pequeño y materiales	Especificaciones	Marca
Micropipeta con puntas desechables	L-1000 XSL 100-1000 µL	Mettler Toledo
Matraces volumétricos de 10 mL, 50 mL y 1000 mL.	Clase A	Pyrex
Dispensador de botella	1-10 mL	Brand
Papel Filtro 42 R.U.	Filtro con gran capacidad de retención (2,5 µm) para partículas muy finas.	Whatman

En la Tabla 4 se muestran los materiales de referencia certificados (MRC) empleados en la curva de calibración, así como los materiales utilizados para la preparación de las muestras control y para la preparación de los controles de calidad, y también los empleados en la preparación de las disoluciones para las pruebas de desempeño técnico (PDTs).

Tabla 4. Materiales de referencia certificados empleados en la realización de la parte experimental.

Reactivo	Especificaciones	Marca/Lote	Uso
MRC empleados en curvas de calibración y PDTs.			
Material de referencia certificado (MRC) multi-elemental de 26 elementos	QCS-26 $\mu\text{g/mL}$ en 4% HNO_3 + TrHF Cat. #QCS-26 50 mg/L de Si, 100 mg/L de Al, B, Cu, Mo, Ag, Zn, Sb, Cd, Fe, Ni, Na, As, Ca, Pb, Tl, Ba, Cr, Mg, Se, Ti, Be, Co, Mn, V y 1000 mg/L de K	High Purity Standards	Curva de calibración. Reactivo utilizado para las pruebas de desempeño técnico (PDTs)
MRC empleados en la preparación de las muestras control y controles de calidad.			
Material de referencia certificado monoelemental de As	N° de producto: 100 3-1 As 100 $\mu\text{g/mL}$ en 2 % (v/v) HNO_3	High Purity Standards N° de lote: 1903513	Preparación de muestras control para determinar el factor de corrección (FC) y preparación de controles de calidad.
Material de referencia certificado monoelemental de Cd	N° de producto: 100 8-1-100 Cd 100 $\mu\text{g/mL}$ en 2 % HNO_3	High Purity Standards N° de lote: 1914817	Preparación de muestras control para determinar el factor de corrección (FC) y preparación de controles de calidad.
Material de referencia certificado monoelemental de Tl	N° de producto: 100 58-1 Tl 100 $\mu\text{g/mL}$ en 2 % (v/v) HNO_3	High Purity Standards N° de lote: 1821107	Preparación de muestras control para determinar el factor de corrección (FC) y preparación de controles de calidad.

En la Tabla 5 se muestran los reactivos de uso general empleados en la parte experimental.

Tabla 5. Reactivos de uso general empleados para la realización de la parte experimental

Reactivo	Especificaciones	Marca/Lote	Uso
Reactivos de uso general			
Argón	Pureza 99.998 % 4.8 inductor plasma Cilindro tipo "T" 2640 psig 9.37 m ³ , 21°C, 1 atm	Praxair	Purgar el instrumento ICP-OES, así como producir el plasma en el ICP-OES
Agua grado reactivo	Tipo I Conductividad de 0.056 $\mu\text{S/cm}$	Se obtiene de un equipo NANOpure Barnstead Mod D4741	Se preparan blancos, blancos de curva de calibración y controles de calidad, preparando HNO_3 al 2%.
Ácido nítrico	Concentrado 70 %, grado A.C.S.	Meyer	

4.2 Determinación de la concentración de As, Cd y Tl mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)

En esta tesis, se siguió el método indicado por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Una vez preparadas las disoluciones estándar y tratadas las muestras problema, las determinaciones de las concentraciones se realizan por la técnica analítica de ICP-OES con base al método del apéndice B.4 que indica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

El análisis cuantitativo de elementos químicos presentes en una muestra problema por el método de espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) se realiza primero encendiendo el equipo 20 minutos para que se estabilice, comprobando su estabilidad con la lectura de dos blancos (agua destilada acidificada al 2 % con HNO₃), si la línea base entre ambos es similar se puede iniciar con el análisis del lote de muestras. Antes de iniciar el análisis de lote de muestras, primero se tiene que leer una curva de calibración, el instrumento reporta para cada curva el coeficiente de determinación (r^2), siendo el criterio de aceptación una $r \geq 0.995$, es decir $r^2 = 0.99$. Se verifica la curva y se procede a introducir un blanco, los controles de calidad y la disolución de interferencias. Una vez que estas disoluciones cumplen con el criterio de aceptación (± 10 % de recobro), se continúa con el análisis. Cada 10 muestras se introducen los estándares de verificación (controles de calidad), con los que se confirma que la respuesta del equipo es proporcional a la concentración del analito. El criterio de aceptación establecido es del ± 10 % de recobro.

4.3 Pruebas de desempeño técnico (PDTs) a 1 mg/L

Las pruebas de desempeño técnico (PDTs) sirven para evaluar la calidad de las actividades desarrolladas por el analista; éstas permiten hacer un diagnóstico del desarrollo de determinados ensayos o calibraciones, así como también brindan un aporte para el mejoramiento continuo del analista (32). Dentro de las PDTs se evalúan la linealidad, repetibilidad y el recobro.

En la Tabla 6 se indican los parámetros de desempeño evaluados en las PDTs a concentración de 1 mg/L, junto con sus criterios de aceptación establecidos en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) para la medición por espectrometría de emisión atómica ICP-OES, así como una breve descripción del procedimiento para obtener dichos parámetros de desempeño.

Tabla 6. Resumen del plan de trabajo para la realización de las PDTs a 1 mg/L.

Parámetro	Procedimiento	Obtención del parámetro	Criterio de aceptación
Linealidad y Sensibilidad	Se preparó una curva de calibración con el MRC QCS 26, con 10 niveles de concentración	Ajuste por mínimos cuadrados, se obtiene el coeficiente de correlación de Pearson (r), junto con la pendiente (m) de la recta obtenida por dicho ajuste.	$r \geq 0.995$ Sensibilidad As 193.69 nm m: 168.8-183.0 Cd 214.439 nm m: 2780.7-3073.0 Tl 190.794 nm m: 103.74-114.7
Repetibilidad	Se prepararon 9 disoluciones independientes de 1 mg/L para las PDTs a partir del MRC (QCS-26).	Desviación estándar relativa. $DER = \frac{s}{\bar{C}} * 100$ s: Desviación estándar de las concentraciones de las disoluciones. \bar{C} : Promedio de las concentraciones	$DER \leq 3 \%$
Recobro	Se prepararon 9 disoluciones independientes de 1 mg/L para las PDTs a partir del MRC (QCS-26).	$\% Rec = \frac{C_{obtenida}}{C_{esperada}} * 100$ C obtenida: Media de las concentraciones obtenidas de las repeticiones C esperada: Concentración que se desea preparar a partir del MRC.	$\% Recobro = 100 \pm 20 \%$

Preparación de la curva de calibración para los parámetros de desempeño (PDTs) de linealidad y sensibilidad

Se preparan 10 mL de las concentraciones empleadas en la curva de calibración de 10 niveles 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 y 10 mg/L. La disolución con la cual se aforan las disoluciones de 10 mL utilizando matraces volumétricos calibrados o verificados, es una disolución de ácido nítrico al 2 %.

Preparación de las disoluciones para evaluar los parámetros de desempeño de recobro y repetibilidad

Como se indica en la Tabla 5, lo que se hizo para evaluar las PDTs fue preparar 9 disoluciones independientes a concentraciones de 1 mg/L, esto utilizando micropipetas verificadas. Para preparar estas disoluciones, se partió de una dilución 1 a 10 del MRC multielemental (QCS-26) de 100 mg/L. Se emplearon matraces volumétricos de 10 mL verificados y se completó el aforo con HNO₃ al 2 %.

4.4 Procedimiento experimental para la estimación de la incertidumbre asociada a la medición por ICP-OES de las concentraciones en los límites máximos permisibles (LMP) de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 de As, Cd y Tl en muestras de suelos tipo agrícola/residencial/comercial

La Tabla 7 muestra el plan de trabajo para la estimación de la incertidumbre asociada a la medición de las concentraciones de As, Cd y Tl en los LMP's de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 en muestras de suelos de uso agrícola/residencial/comercial por la técnica de ICP-OES.

Tabla 7. Resumen del plan de trabajo para la estimación de la incertidumbre asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl en los LMP's de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 en muestras de suelos de uso agrícola/residencial/comercial por el método de ICP-OES.

Fuente de incertidumbre	Procedimiento de estimación	Cálculo para la estimación
<p>Incertidumbre debida a la medición de la concentración (mg/L) de algún elemento químico obtenida tanto de la preparación, así como de la lectura de la curva de calibración ($u_{Y(x-B)}$)</p>	<p>Incertidumbre de la curva de calibración: Preparar 3 curvas de calibración a partir del MRC multielemental para cada elemento sujeto a estudio.</p> <p>Incertidumbre debida al blanco: Preparar mínimo 4 disoluciones de blanco.</p> <p>Incertidumbre debida a los factores de dilución: Pesar 10 veces los volúmenes de aforo y alícuotas empleados para preparar el punto más bajo de la curva. Medir la temperatura del agua empleada para realizar estas pruebas.</p>	$u_{Y(x)} = \frac{s}{b_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(Y_{(x)i} - \bar{Y}_{MRC})^2}{S_{xx}}}$ $\frac{u_{Y_{dilMRC_E}}}{Y_{dilMRC_E}} = \sqrt{\left(\frac{u_{Y_{MRC}}}{Y_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{fd_1}}{fd_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u_{fd_n}}{fd_n}\right)^2}$ $u_{Y_B} = \frac{S_B}{\sqrt{n}}$ $u_{Y(x-B)} = \sqrt{(u_{Y(x)}^2) + (u_{Y_B}^2) + (u_{Y_{dilMRC_E}}^2)}$
<p>Incertidumbre debida al factor de corrección (u_{f_c})</p>	<p>Incertidumbre debida al factor de corrección: Preparar mínimo 10 muestras de suelo control a partir de un suelo de referencia interno (MRI LABQA) y adicionando el MRC monoelemental marca High Purity del elemento sujeto a estudio, de tal manera que la concentración de la muestra control sea igual a la concentración de la muestra problema. Estas muestras control pasan por el mismo proceso de digestión ácida asistida por microondas por el que pasan las muestras problema.</p>	$\frac{u_{f_c}}{f_c} = \sqrt{\left(\frac{u_{Y_{MRC\ prep}}}{Y_{MRC\ prep}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Y_{exp}}}{Y_{exp}}\right)^2}$ $\frac{u_{Y_{MRC\ prep}}}{Y_{MRC\ prep}} = \sqrt{\left(\frac{u_{Y_{MRC}}}{Y_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{fd_1}}{fd_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u_{fd_n}}{fd_n}\right)^2}$

Fuente de incertidumbre	Procedimiento de estimación	Cálculo para la estimación
Incertidumbre debida a los factores de dilución (u_{fdn})	Dependiendo de qué tanto se quiera diluir la muestra (claro, si este paso es necesario), se debe pesar 10 veces en la balanza analítica los volúmenes tomados tanto con la micropipeta, así como con los matraces volumétricos, los cuales fueron necesarios para diluir la muestra; también para estas mediciones se debe tomar la temperatura a la cual se están realizando dichas mediciones.	$\frac{u_{fdn}}{fd_n} = \sqrt{\left(\frac{u_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_2}}{V_2}\right)^2}$ $\frac{u_{Vn}}{V_n} = \sqrt{\left(\frac{u_R}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta T}}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{u_{tol}}{V_n}\right)^2}$
Desviación estándar de las n repeticiones de la muestra para estimar γ_{Ei} $(S_{repetibilidad})$	Se toman mínimo 10 muestras del mismo suelo sujeto a análisis y posteriormente a estas 10 o más repeticiones se les hace el mismo tratamiento de muestra (digestión ácida asistida por microondas) y el mismo análisis cuantitativo utilizando la técnica de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.	$S_{repetibilidad}$

En la Tabla 7 se observa que la incertidumbre está compuesta de diferentes fuentes que afectan o influyen a la estimación del mensurando. A continuación, se describen con mayor detalle los procedimientos experimentales necesarios para estimar cada una de estas fuentes de incertidumbre.

4.4.1 Procedimiento experimental para la estimación de $u_{\gamma(x-B)}$

La estimación de la incertidumbre asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl y cualquier elemento analizado por ICP-OES obtenida tanto de la preparación, así como de la lectura

de la curva de calibración ($u_{Y(x-B)}$), incluye como fuentes de la incertidumbre la preparación de las curvas de calibración, la incertidumbre asociada a la medición de blancos y, por último, la incertidumbre asociada a los factores de dilución empleados para preparar el punto más bajo de la curva de calibración.

A continuación, se describe la metodología realizada; vale la pena resaltar que esta parte no describe cómo estimar las distintas fuentes de incertidumbre que conforman la incertidumbre asociada a la estimación del mensurando, ya que esa descripción está contenida en la Sección 3.8 del presente documento.

Preparación de las curvas de calibración para la determinación de la concentración de As, Cd y Tl en concentraciones de los LMP's de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para suelos del tipo agrícola/residencial/comercial

Se prepararon 3 curvas de calibración independientes para cada elemento usando el MRC QCS-26. Las curvas se prepararon en concentraciones dentro del intervalo de trabajo del instrumento validado para cada elemento. Las concentraciones preparadas se muestran en las tablas 8, 9 y 10 para As, Tl y Cd, respectivamente. La disolución con la cual se aforan los matraces es una disolución de ácido nítrico al 2%.

Tabla 8. Niveles de concentración de las 3 curvas de calibración para la estimación de la incertidumbre en la determinación de la concentración de As en muestras de suelos de uso agrícola, residencial o comercial por la técnica de ICP-OES

Número de matraz	Concentración final (mg/L)
1	0
2	0.05
3	0.1
4	0.25
5	0.5
6	0.75
7	1
8	2.5
9	5
10	7.5
11	10

Tabla 9. Niveles de concentración de las 3 curvas de calibración para la estimación de la incertidumbre en la determinación de la concentración de Tl en muestras de suelos de uso agrícola, residencial o comercial por la técnica de ICP-OES.

Número de matraz	Concentración final (mg/L)
1	0
2	0.04
3	0.06
4	0.08
5	0.1
6	0.25
7	0.5
8	1
9	2.5
10	5
11	7.5
12	10

Tabla 10. Niveles de concentración de las 3 curvas de calibración para la estimación de la incertidumbre en la determinación de la concentración de Cd en muestras de suelos de uso agrícola, residencial o comercial por la técnica de ICP-OES.

Número de matraz	Concentración final (ppm)
1	0
2	0.01
3	0.05
4	0.1
5	0.25
6	0.5
7	1.0
8	2.5
9	5
10	7.5
11	10

Las disoluciones de blancos son únicamente disoluciones de ácido nítrico al 2%.

Incertidumbre asociada a los factores de dilución empleados en la preparación del nivel de concentración más bajo de la curva de calibración

Es necesario realizar una estimación de la incertidumbre debida a la preparación del punto más bajo de la curva de calibración a partir de la dilución del MRC, esto para cada elemento $(u_{Y_{dilMRC_E}})$. Para

ello se repitieron 10 pesajes del volumen de alícuota necesarios para preparar los puntos más bajos de las curvas de calibración para cada elemento y los cuales fueron dispensados con una micropipeta. Los volúmenes de aforo fueron de 10 mL para los tres elementos; éstos fueron pesados en una balanza analítica verificada. Se registran las masas medidas.

En la estimación de la incertidumbre asociada a los factores de dilución, se debe evaluar la incertidumbre de la medición de un volumen debido a la variación de la temperatura del agua con respecto a la temperatura de calibración del material volumétrico. El procedimiento experimental para lograr lo anterior se muestra a continuación.

Medición de la temperatura del agua para la estimación de la incertidumbre de la medición de un volumen debido a la variación de la temperatura del agua con respecto a la temperatura de calibración del material volumétrico ($u_{\Delta T}$)

Se vertió un poco de agua grado reactivo en un vaso de precipitado de 100 mL. Posteriormente, se dejó que se estabilizara el agua; una vez que se estabilizó, se midió con un termómetro la temperatura del agua; esta agua fue la que se utilizó para hacer las mediciones de la masa de agua contenida tanto en los volúmenes de aforo y pipeteo.

4.4.2 Experimentación para la estimación de u_{fc}

La estimación de la incertidumbre debida al factor de corrección (u_{fc}) depende de dos componentes, los cuales son la preparación de la muestra control ($u_{\gamma_{MRC\ prep}}$) y la repetibilidad de las repeticiones de las muestras control ($u_{\gamma_{exp}}$). Para el caso de la estimación de $u_{\gamma_{MRC\ prep}}$, la metodología experimental es muy parecida a la que se empleó para obtener la estimación de la preparación del punto más bajo de la curva de calibración ($u_{\gamma_{dilMRC_E}}$). El factor de corrección se obtiene del cociente de la concentración a la cual se desea preparar la muestra control y de la concentración real obtenida de la muestra control. La metodología para preparar la muestra control es la siguiente:

Preparación de la muestra control

La muestra control debe cumplir ciertos requisitos; a continuación, se enlistan algunos de éstos:

- La concentración del analito de la muestra control se debe preparar a la misma concentración de analito presente en la muestra sujeta a análisis.
- La muestra control debe ser preparada a partir de un suelo de referencia; dicho suelo de referencia no debe contener al analito.
- La muestra control recibe el mismo tipo de tratamiento de muestra que la muestra problema.
- Adicionar una alícuota del MRC monoelemental del analito, de tal manera que al aforar a 50 mL la disolución de la muestra control, ésta quede a una concentración final del analito igual a la concentración de analito presente en la muestra problema.

Preparación y tratamiento de la muestra control para la estimación del factor de corrección de As, Cd y Tl

El tratamiento de la muestra control se realizó siguiendo el método indicado en el apéndice B.2.1 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Se prepararon al menos 10 repeticiones del suelo de referencia, pesando en una charola de pesado (0.4 ± 0.0005) g del suelo de referencia.

Posteriormente, se inició el proceso de digestión ácida asistida en microondas. Se limpiaron los liners para eliminar los contaminantes que podrían reaccionar violentamente dentro del horno de microondas. Se encendió el horno de microondas por lo menos 20 minutos antes de iniciar la digestión. Se trasvasó cuantitativamente en cada liner las repeticiones del suelo de referencia que fueron previamente pesadas. Se agregaron 10 mL de ácido nítrico concentrado. Después se agrega la alícuota de 900 μ L de As proveniente de una disolución de 10 mg/L preparada a partir del MRC monoelemental de ese elemento. Se colocó el rotor en el horno de microondas, se colocó el sensor de temperatura, se colocaron los *liners* en el rotor y se corrió el programa de calentamiento del horno de microondas con una rampa de 10 minutos a llegar a 175° C y un mantenimiento de 5 minutos. Una vez que terminó el calentamiento, se dejó enfriar el sistema. Los *liners* se colocaron en la campana de extracción para que se enfriaran. La muestra digerida se filtra con papel filtro Whatman 42 R.U y se aforan a 50 mL con ácido nítrico al 2% usando matraces volumétricos verificados.

Las muestras filtradas se analizan por espectrometría de emisión atómica ICP-OES (equipo 5100 AGILENT TECHNOLOGIES).

La metodología que se realizó para preparar la muestra control de Tl fue exactamente la misma que se utilizó para preparar la muestra control de As; sin embargo se adicionó una alícuota de 200 μL de MRC monoelemental de Tl de concentración 10 mg/L a las muestras de suelo de referencia junto con el ácido nítrico concentrado. El MRC a concentración 10 mg/L fue preparado por una dilución del MRC monoelemental del elemento en cuestión. Se hizo prácticamente lo mismo para preparar la muestra control de Cd; sin embargo para esta muestra se adicionó una alícuota de 145 μL de MRC de Cd de concentración 100 mg/L a las muestras de suelo de referencia junto con el ácido nítrico concentrado.

Descripción de la metodología experimental empleada para la obtención de los parámetros necesarios para la estimación de $u_{\gamma\text{MRC prep}}$

La metodología experimental empleada para la estimación de la preparación de la muestra control $u_{\gamma\text{MRC prep}}$ es prácticamente la misma metodología que se siguió para la obtención de los parámetros necesarios para la estimación de $u_{\gamma\text{dilMRC}_E}$; es decir, también fue necesario realizar la medición de la masa de agua contenida tanto en los volúmenes de aforo y pipeteo necesarios para diluir el MRC al nivel de concentración al cual se quiere que esté preparada la muestra control. Para el caso de la preparación de la muestra control de As, se realizó la medición de la masa de agua contenida en volúmenes de alícuotas de 1 mL y 900 μL y en volúmenes de aforo de 10 y 50 mL. En el caso de la preparación de la muestra control de Tl, los volúmenes de alícuotas fueron 1 mL y 200 μL y en volúmenes de aforo de 10 y 50 mL. Por último, para el caso de la preparación de la muestra control de Cd, el volumen de alícuota utilizado fue 145 μL y se aforó a un volumen de 50 mL. También, tal como se hizo para realizar la estimación de $u_{\gamma\text{dilMRC}_E}$, es necesario llevar a cabo la medición de la temperatura del agua para la estimación de la incertidumbre de la medición de un volumen debido a la variación de la temperatura del agua con respecto a la temperatura de calibración del material volumétrico ($u_{\Delta T}$); esta metodología experimental fue explicada a detalle en la sección 4.4.1 del presente trabajo.

4.4.3 Experimentación para la estimación de u_{fd_n}

Para el caso de estas muestras problema sujetas a análisis, no fue necesario diluirlas para que la concentración de éstas entrara al intervalo de trabajo instrumental. Si se requiriera diluir la muestra problema, es necesario hacer una estimación de la incertidumbre debida a la dilución de la muestra. La metodología experimental que se llevaría a cabo para la obtención de dichos parámetros es la misma metodología que se realizó para la obtención de los parámetros necesarios para la estimación de $u_{\gamma_{MRC\ prep}}$ y de $u_{\gamma_{dilMRC_E}}$, aunque claramente, lo único que cambiaría entre estas metodologías sería los volúmenes de pipeteo y de aforo necesarios para lograr que la concentración del analito se encuentre dentro del intervalo de trabajo del instrumento.

4.4.4 Experimentación para la estimación de la incertidumbre tipo A

La metodología experimental para la estimación de la incertidumbre tipo A fue la misma que la realizada para la obtención de $u_{\gamma_{exp}}$. Las muestras control también desempeñaron el papel de muestras problema debido a que se quería tener una muestra problema la cual tuviera una concentración de analito cercana al límite de tolerancia dado por la Norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Se tomó como un ejemplo para la aplicación de la regla de decisión elegida, una muestra problema que tuviera la concentración de analito cercana al límite de tolerancia dado por la Norma, esto debido a que a este nivel de concentración cercano al límite de tolerancia, es donde hay mayor dificultad a la hora de determinar si un elemento es conforme o no de acuerdo con su especificación. A pesar de que para este trabajo se eligió un caso de concentración de analito cercano al límite de tolerancia dado por la Norma en cuestión, la aplicación de la regla de decisión elegida se puede hacer para cualquier concentración cercana o lejana al límite de tolerancia dado por la Norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. En caso de que se trabaje con muestras problema, éstas se tratan y se cuantifican de la misma manera que las muestras control; para el caso de la estimación de la incertidumbre tipo A para este tipo de muestras, la evaluación de ésta es mediante la desviación estándar de la concentración de las repeticiones de la muestra problema.

4.5 Descripción de la preparación de las muestras utilizadas para el control de calidad

Preparación de la disolución de interferencias

Se usó la misma disolución de interferencias para el control de calidad de As y de Tl; se preparó a partir de la disolución INFCS High Purity certificada de interferencias de concentración 100 mg/L. Se tomó 1 mL de concentración 100 mg/L y posteriormente esta alícuota fue vertida en un matraz volumétrico de 10 mL, el cual posteriormente fue llevado hasta su volumen de aforo empleando una disolución de ácido nítrico al 2%.

Preparación de las disoluciones de blancos iniciales y blancos continuos

Las disoluciones de blancos iniciales y continuos son disoluciones de ácido nítrico al 2 %.

Preparación de las disoluciones de As y Tl a una concentración 2 mg/L (verificaciones iniciales y continuas)

Las disoluciones de As y Tl a una concentración de 2 mg/L fueron preparadas a partir de un MRC monoelemental de As y Tl, respectivamente. Se tomó una alícuota de 200 μ L y se aforó a 10 mL con ácido nítrico al 2 %.

Preparación de las disoluciones de Cd a una concentración 0.5 mg/L (Verificaciones iniciales y continuas)

Las disoluciones de Cd a una concentración de 0.5 mg/L fueron preparadas a partir de un MRC monoelemental de Cd. Se tomó una alícuota de 1 mL del MRC monoelemental de Cd y se aforó a 10 mL con ácido nítrico al 2 %. Al realizar lo anterior, se obtuvo una disolución de Cd 10 mg/L; de esta disolución se tomó una alícuota de 500 μ L y se aforó a 10 mL utilizando una disolución de ácido nítrico al 2 %.

Disoluciones a 10 mg/L para As, Cd y Tl

En el caso de las disoluciones a concentraciones 10 mg/L para la verificación de la curva de calibración, fueron las mismas que se utilizaron para preparar la curva de calibración; es decir, lo que se hace para el control de calidad usando estas disoluciones, es simplemente volver a leerlas. La Tabla 11 muestra los criterios de aceptación para los controles de calidad.

Tabla 11. Parámetros de aceptación para los controles de calidad para medición de elementos por ICP-OES. (LABQA-PIII-ICP-01)

¿Cuándo se aplica?	Tipo de muestra empleada para control de calidad	Criterio de aceptación
Cada que se mide una curva de calibración	Verificación inicial de 2 mg/L (As y Tl) y 0.5 mg/L (para Cd)	Recobro: $100 \pm 10 \%$
	Blanco inicial	Concentración menor al LD
	MRC monoelemental 10 mg/L	Desviación estándar relativa menor o igual al 5 %.
	Disolución de interferencias	Recobro: $100 \pm 20 \%$
Cada 10 muestras	Verificación continua de 2 mg/L (As y Tl) y 0.5 mg/L (para Cd)	Recobro: $100 \pm 10 \%$
	Blanco continuo	Concentración menor al LD

5. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las PDTs. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos para la estimación de la incertidumbre asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl en muestras de suelos en las concentraciones de los límites máximos permisibles (LMP's) de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para suelos de tipo agrícola, residencial o comercial por la técnica de ICP-OES. Por último, se presenta la aplicación de la regla de decisión para realizar la evaluación de la conformidad de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para muestras con concentraciones en los LMP's de la presente norma, esto para suelos de tipo agrícola/residencial/comercial.

5.1 Pruebas de desempeño técnico (PDTs)

La linealidad se define como la capacidad que tiene un método analítico para obtener resultados de prueba que sean proporcionales, ya sea directamente, o por medio de una transformación matemática bien definida, a la concentración de analito en muestras en un intervalo dado de concentraciones; la sensibilidad de la curva de calibración es el cambio en la respuesta producida por una unidad de variación de concentración de analito, este parámetro de desempeño se representa por la pendiente (m) de la curva de calibración (13).

El recobro se define como un valor que indica la capacidad de un método analítico para obtener resultados lo más próximos posibles al valor verdadero; la repetibilidad se define como la variación en las mediciones obtenidas cuando una persona mide la misma unidad con el mismo equipo de medición, el resultado de este parámetro de desempeño viene dado por la desviación estándar relativa (DER) (13).

En la Tabla 12 se muestran los resultados de los parámetros de desempeño evaluados en las pruebas de desempeño técnico (PDTs) junto con sus criterios de aceptación de dichos parámetros.

Tabla 12. Parámetros de desempeño evaluados en las PDTs.

Elemento	As	Cd	Cd	Tl	Tl
λ (nm)	193.696	214.439	226.502	190.794	351.923
IL (mg/L)	0.01-10	0.01-10	0.01-10	0.01-10	0.01-10
r	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
m	173.58	2853.53	6151.92	109.66	235.03
DER	1.85	0.689	0.664	2.28	2.59
% Recobro	102.4	107.1	106.5	104.8	104.7

Criterios de aceptación:

$r = 0.995$

$DER \leq 3 \%$

$\% \text{ Recobro } (80 \% \leq \% \text{ Recobro } \leq 120 \%)$

Para el caso de As, Cd y Tl, para todas las longitudes de onda de emisión evaluadas de estos elementos, los resultados del coeficiente de correlación de Pearson (r) de las curvas de calibración fueron superiores al criterio de aceptación de $r = 0.995$, el cual es establecido en la validación; esto indica que los puntos experimentales se ajustan a una línea recta y que por lo tanto a ese intervalo de concentraciones la curva de calibración es lineal. Para el caso de la sensibilidad, el equipo fue más sensible a las mediciones de Cd a la longitud de onda de 226.502 nm. Al cumplir con los criterios de aceptación en repetibilidad y recobro para las líneas de emisión de los elementos As, Cd y Tl, se concluye que el analista es competente para realizar el método de espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado, mientras que al cumplirse los criterios de aceptación para linealidad y sensibilidad, se concluye que el equipo sigue respondiendo de la misma manera que cuando se realizó la validación, la cual fue mostrada en la sección 3.9. Los resultados del resto de los elementos analizados se muestran en el Anexo C.

5.2 Estimación de la incertidumbre asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl en los LMP's de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial por la técnica de ICP-OES

En esta sección se discuten los resultados obtenidos para la concentración de As, Cd y Tl, así como la estimación de la incertidumbre asociada a la medición de la concentración de dichos elementos

en los LMP's de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, esto para muestras de suelos de tipo agrícola, residencial o comercial; es importante señalar que estos cálculos se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.8 del presente documento. Las longitudes de onda elegidas para realizar la estimación fueron seleccionadas con base en los mejores resultados obtenidos de los parámetros de desempeño de las longitudes de onda evaluadas en la validación del método "Determinación de metales en suelos y matrices ambientales por ICP", así como también de las longitudes de onda sugeridas por el instrumento ICP-OES.

5.2.1 Estimación de la incertidumbre asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl obtenida a partir de la respuesta instrumental del equipo

Las tablas 13, 14 y 15 muestran los resultados de intensidad para 3 curvas de calibración de As, Cd y Tl, respectivamente.

Tabla 13. Datos obtenidos para las curvas de calibración de As a la longitud de onda de 193.696 nm hechas a partir de un estándar multielemental de 100 mg/L.

Nivel	mg/L	Curva 1	Curva 2	Curva 3
1	0.05	18.34	19.71	23.08
2	0.1	35.08	33.63	31.22
3	0.25	72.72	69.25	73.17
4	0.5	139.3	138.52	131.84
5	0.75	201.41	206.26	196.59
6	1	269.62	269.8	264.65
7	2.5	646.05	669.86	652.52
8	5	1319.16	1301.23	1267
9	7.5	1981.03	1958.08	1933.85
10	10	2670.02	2616.6	2668.78

Tabla 14. Datos obtenidos para las curvas de calibración de Cd a la longitud de onda de 214.439 nm hechas a partir de un estándar multielemental de 100 mg/L.

Nivel	mg/L	Curva 1	Curva 2	Curva 3
1	0.01	33.84	32.28	31.68
2	0.05	146.86	149.28	148.47
3	0.1	295.45	296.54	302.96
4	0.25	749.85	750.17	751.67
5	0.5	1501.83	1507.56	1500.8
6	1	2981.84	3134.65	2978.44
7	2.5	7378.31	7652.99	7485.15
8	5	14736.8	14802.99	14787.28
9	7.5	22009.43	22224.38	22110.97
10	10	29231.54	28946.2	29278.18

Tabla 15. Datos obtenidos para las curvas de calibración de Tl a la longitud de onda de 190.794 nm hechas a partir de un estándar multielemental de 100 mg/L.

Nivel	mg/L	Curva 1	Curva 2	Curva 3
1	0.04	23.47	18.29	23.81
2	0.06	25.83	33.22	30.12
3	0.08	42.92	42.14	38.63
4	0.1	44.8	52.74	45.7
5	0.25	114.48	120.12	115.54
6	0.5	227.77	236.24	234.93
7	1	467.55	467.08	457.67
8	2.5	1144.54	1166.71	1136
9	5	2274.61	2301.05	2281.45
10	7.5	3470.14	3469.14	3457.37
11	10	4591.69	4659.96	4693.35

A partir de las curvas de calibración para cada elemento, se calcularon los parámetros de la regresión lineal para cada elemento. En la Tabla 16 se muestran los parámetros de la regresión lineal obtenidos para As en la línea de emisión de 193.696 nm; los obtenidos para Cd en la línea de emisión de 214.439 nm; por último, los obtenidos para Tl en la línea de emisión de 190.794 nm. En las figuras 8, 9 y 10 se muestran las 3 curvas de calibración para cada elemento, y se observa que la lectura de intensidad es repetible, lo que indica la estabilidad del equipo ICP-OES. Es importante mencionar que el criterio de aceptación para la linealidad en la determinación de los elementos por ICP-OES establecido en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 es de $r = 0.995$.

Tabla 16. Parámetros de la regresión lineal obtenida a partir de las curvas de calibración de As, Cd y Tl.

Elemento	As	Cd	Tl
Pendiente (b_1)	262.7	2925.9	463.0
Ordenada al origen (b_0)	2.9936	57.7570	-0.9920
Coefficiente de correlación de Pearson (r)	0.9998	0.9999	0.9999
Réplicas de la muestra de estudio (p)	12	10	11
Concentración (mg/L) (Media de las mediciones repetidas)	0.14	0.26	0.04
$\gamma_{(x)i}$			

Las réplicas de la muestra de estudio (p) son las repeticiones que se prepararon y trataron de la muestra problema de suelo adicionado.

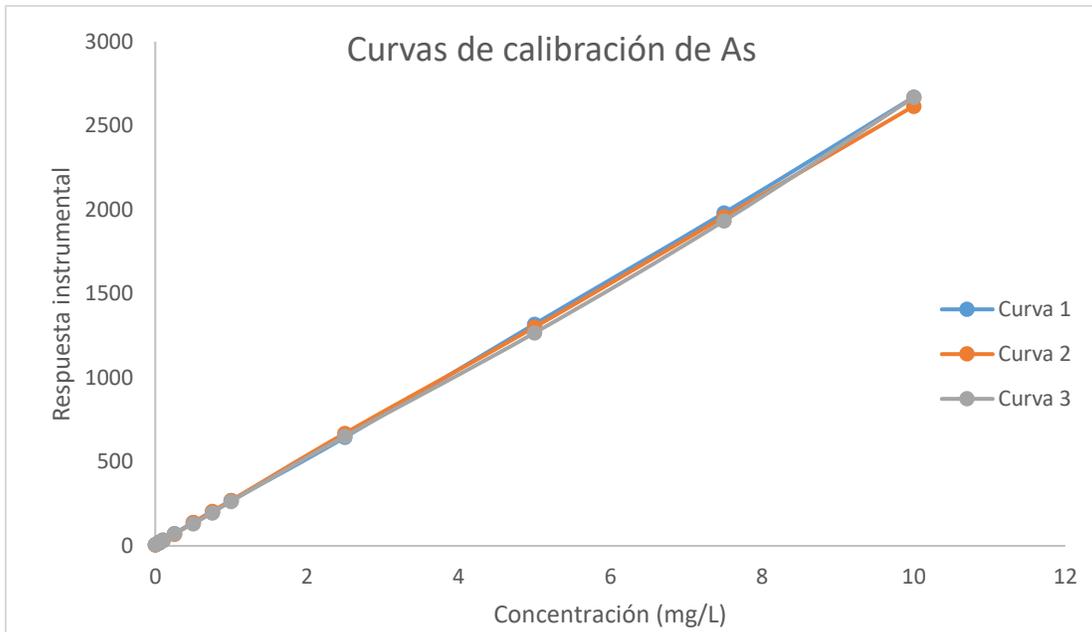


Figura 8. Curvas de calibración de As

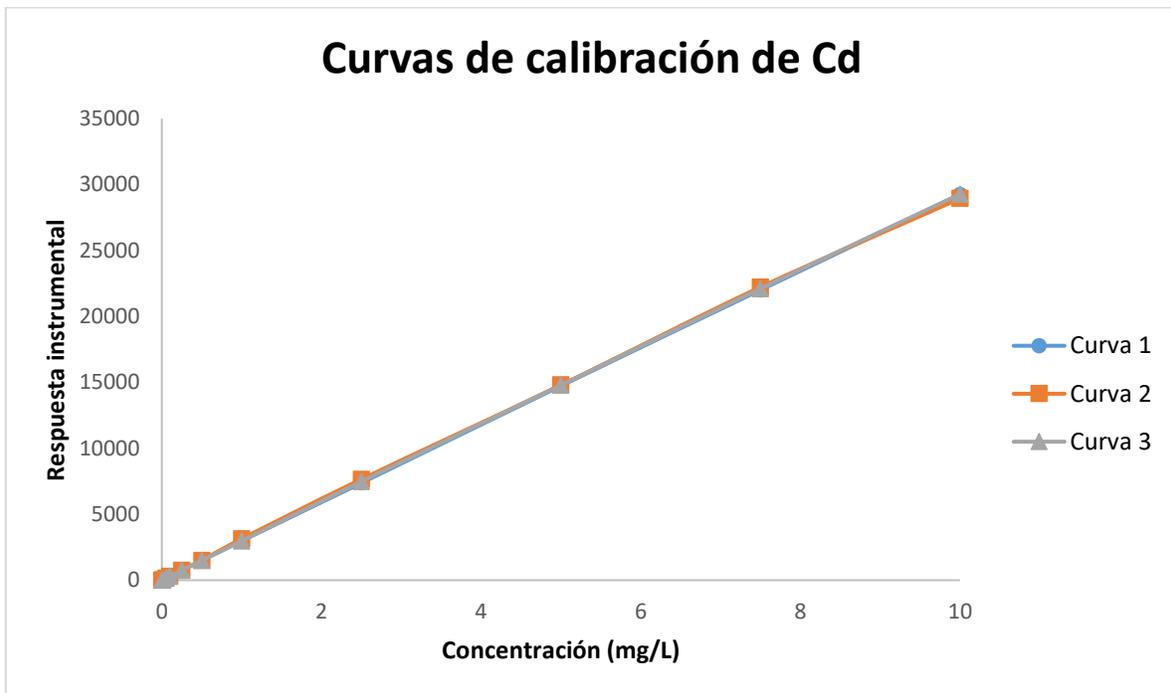


Figura 9. Curvas de calibración de Cd.

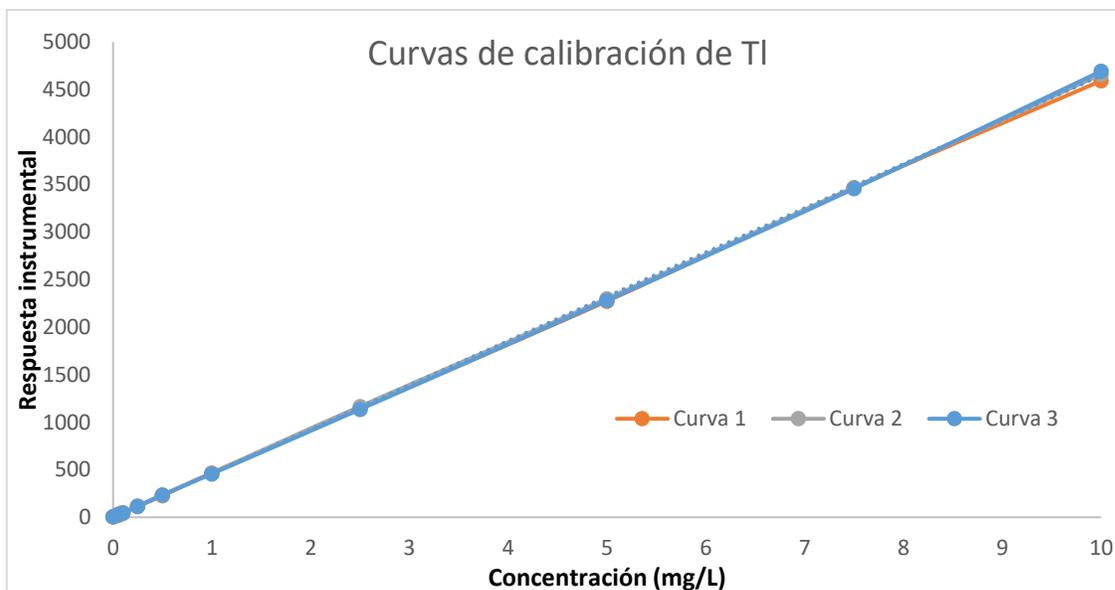


Figura 10. Curvas de calibración de TI.

El valor que se obtuvo del coeficiente de correlación de Pearson (r) al realizar el ajuste lineal para las curvas de calibración de As, Cd y de TI es muy cercano al criterio de aceptación establecido en la validación, el cual tiene un valor de 0.995; esto quiere decir que hay una relación estrechamente lineal entre la concentración de los analitos (As, Cd y TI) presentes en las disoluciones estándar preparadas y la respuesta instrumental del equipo generada por la presencia de los analitos en dichas disoluciones. Gracias a que existe la relación lineal descrita anteriormente, se usan los parámetros de las rectas obtenidas al realizar el ajuste lineal para calcular las concentraciones de As, Cd y TI presentes en muestras problema de suelos. Es importante señalar que las disoluciones que representan los puntos de las curvas de calibración son preparadas a partir de un estándar multielemental; esto se hace así debido a que al realizar las curvas con dicho estándar, sus parámetros engloban la posible interferencia que podría existir entre los elementos presentes en una muestra problema con el analito; mientras que si los puntos de las curvas de calibración fueran preparados con un estándar monoelemental de los analitos, los parámetros obtenidos del ajuste lineal de dichas curvas no contendrían estas posibles interferencias que es muy probable que existan en una muestra problema real.

Una vez obtenidos los parámetros de regresión lineal a partir de las curvas de calibración, se estimó la incertidumbre asociada a la medición de la concentración de As, Cd y TI obtenida a partir de la

respuesta instrumental, esto usando la ecuación (23); los resultados de los parámetros se muestran en la Tabla 17 para As, Cd y Tl, respectivamente.

$$u_{\gamma(x)} = \frac{s}{b_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\gamma(x)_i - \overline{\gamma_{MRC}})^2}{s_{xx}}} \quad (23)$$

Tabla 17. Parámetros obtenidos para la estimación de la incertidumbre de la medición de la concentración de As, Cd y Tl obtenida por la respuesta instrumental del equipo.

Elemento		As	Cd	Tl
$u_{\gamma(x)}$	Incertidumbre del mensurando obtenida por la respuesta instrumental del equipo	0.03	0.02	0.02
s	Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal	17.38	116.39	18.48
b_1	Pendiente de la línea recta	262.67	2925.87	462.96
p	Número de réplicas de la muestra estudio	12	10	11
n	Número disoluciones (puntos) empleados en las curvas de calibración multiplicando por el número de réplicas (lecturas) de cada disolución (punto)	30	30	33
$\gamma(x)_i$	Concentración (mg/L) del elemento químico en estudio	0.14	0.26	0.04
$\overline{\gamma_{MRC}}$	Promedio de las concentraciones (mg/L) de las disoluciones empleadas en las curvas de calibración	2.77	2.69	2.46
s_{xx}	Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones de las disoluciones empleadas en las curvas de calibración	113.57	116.41	122.88

Como se observa en la Tabla 17, la incertidumbre del mensurando dada por la respuesta instrumental es prácticamente la misma para los tres elementos. El que las incertidumbres tengan

valores muy parecidos, podría indicar que los errores sistemáticos englobados en la incertidumbre sean los mismos para estos elementos, y que estos errores sean debidos al instrumento (ICP-OES) con que se realiza la medición. Esto indicaría una “automatización” del error, el cual proviene del instrumento, ya que el instrumento es el que realiza sus funciones de manera regular, a diferencia del analista, quien no comete uniformemente esos errores, es decir, los errores del analista no son constantes.

5.2.2 Estimación de la incertidumbre debida a la medición del blanco $u_{\gamma B}$

Otra de las fuentes de incertidumbre identificadas, es la incertidumbre asociada a la medición del blanco. El cálculo se realiza a partir de determinaciones repetidas de blancos para cada elemento y se estima con la ecuación (24).

$$u_{\gamma B} = \frac{s_B}{\sqrt{n}} \quad (24)$$

Las estimaciones de la incertidumbre asociada a la medición del blanco se muestran en la Tabla 18, para As, Cd y Tl, respectivamente.

Tabla 18. Resultados obtenidos para la estimación de la incertidumbre de medición debida al blanco en el caso del estudio de As, Cd y Tl.

Elemento		As	Cd	Tl
$u_{\gamma B}$	Incertidumbre de medición debida al blanco	0.002	0.0004	0.001
s_B	Desviación estándar de las lecturas en concentración (mg/L) de los blancos	0.005	0.0008	0.004
n	Número de repeticiones de blancos	7	4	11

Es importante la estimación de la incertidumbre asociada a la medición del blanco, ya que ésta es usada para el cálculo de la incertidumbre asociada a la preparación $u_{\gamma(x-B)}$.

5.2.3 Estimación de la incertidumbre debida a la preparación de las curvas de calibración de As, Cd y Tl

Otra fuente de incertidumbre identificada es la de la preparación de las curvas de calibración a partir del material de referencia certificado, esto según la ecuación (27)

$$\frac{u_{\gamma_{dilMRC_E}}}{\gamma_{dilMRC_E}} = \sqrt{\left(\frac{u_{\gamma_{MRC}}}{\gamma_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{fd_1}}{fd_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u_{fd_n}}{fd_n}\right)^2} \quad (27)$$

A continuación, la Tabla 19 muestra los parámetros obtenidos para la estimación de la incertidumbre debida a la preparación de las curvas de calibración de As, Cd y Tl.

Tabla 19. Parámetros obtenidos para la estimación de la incertidumbre debida a la preparación de las curvas de calibración de As, Cd y Tl.

Elemento	As	Cd	Tl
$\frac{u_{\gamma_{MRC}}}{\gamma_{MRC}}$	0.003	0.003	0.003
$\frac{u_{fd_1}}{fd_1}$	0.0012	0.0012	0.0012
$\frac{u_{fd_2}}{fd_2}$	0.0012	0.0012	0.0012
$\frac{u_{fd_3}}{fd_3}$	0.0018	0.0012	0.0067
$\frac{u_{fd_4}}{fd_4}$	No aplica	0.0012	No aplica
$\frac{u_{\gamma_{dilMRC_E}}}{\gamma_{dilMRC_E}}$	0.004	0.004	0.008
$u_{\gamma_{dilMRC_E}}$	0.0002	0.00004	0.0002

En la Tabla 19 se observa que las incertidumbres debidas a la preparación del punto más bajo de las curvas de calibración para As, Cd y Tl tienen casi los mismos valores. Para el caso de As y Tl, esto se

debe a que prácticamente los factores de dilución empleados sobre el estándar multielemental para preparar los niveles de concentración más bajos para las curvas de calibración de As y Tl son casi los mismos, lo cual genera que se tengan las mismas incertidumbres asociadas a las diluciones del estándar multielemental; para el caso de Cd, este elemento tuvo una menor incertidumbre asociada a la dilución del MRC. A pesar de que Cd tiene un factor de dilución más con respecto a los otros dos elementos, el volumen de alícuota tomado en Cd para realizar el último factor de dilución, es mayor que el de los otros dos elementos. Al usarse mayores volúmenes de alícuota para realizar los factores de dilución, la incertidumbre asociada a la preparación de los puntos más bajos de las curvas decrecerá; esto no quiere decir que la cantidad de factores de dilución no influya a que aumente la incertidumbre asociada a la preparación del punto más bajo de las curvas de calibración; más bien ambos factores, tanto el uso de volúmenes de alícuota bajos, así como una gran cantidad de factores de dilución, influyen a que la incertidumbre asociada a la preparación de los puntos más bajos de las curvas de calibración aumente de manera considerable.

5.2.4 Estimación de la incertidumbre debida al factor de corrección

Otra fuente de incertidumbre evaluada es la debida al factor de corrección. El factor de corrección viene dado por la ecuación (28):

$$f_c = \frac{Y_{MRC}}{Y_{n\ exp}} \quad (28)$$

La estimación del factor de corrección, junto con su incertidumbre, se muestra en la Tabla 20 para As, Cd y Tl, respectivamente.

Tabla 20. Parámetros obtenidos para la estimación de la incertidumbre debida al factor de corrección para As, Cd y Tl.

Elemento	As	Cd	Tl
$\frac{u_{\gamma MRC\ prep}}{\gamma_{MRC\ prep}}$	0.005	0.006	0.009
$\frac{u_{\gamma exp}}{\gamma_{exp}}$	0.09	0.02	0.15
$\frac{u_{fc}}{fc}$	0.09	0.02	0.15
$fc = \frac{\gamma_{MRC\ prep}}{\gamma_{n\ exp}}$	1.32	1.11	1.13
u_{fc}	0.12	0.03	0.17
$u_{\gamma\ MRC\ prep}$	0.001	0.002	0.0003
$u_{\gamma\ exp}$	0.01	0.01	0.005

El factor de corrección en ninguno de estos tres elementos es 1, lo cual indica que hubo un sesgo sobre el valor del mensurando debido al tratamiento de la muestra, o a interferencias entre el mensurando con alguna otra especie química. Lo anterior se explica porque en todo tratamiento de muestra es inherente la existencia de errores; para el caso del tratamiento de muestra de digestión ácida asistida por microondas, existe la posibilidad de que la pérdida del mensurando ocurra en el proceso de la digestión ácida asistida por microondas.

5.2.5 Estimación de la incertidumbre tipo A asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial

La incertidumbre tipo A se evalúa con la desviación estándar de las concentraciones de los analitos presentes en las muestras. Para realizar la evaluación de la incertidumbre tipo A, ésta se debe hacer utilizando muestras problema de suelos de tipo agrícola, residencial o comercial; pero para este caso, las muestras control usadas para la estimación de la incertidumbre asociada al factor de corrección fueron utilizadas también para la estimación de la incertidumbre tipo A; el porqué de esta elección se explicó a detalle en la sección 4.4.4 del presente trabajo. Los resultados de cada determinación se muestran en la Tabla 21 para As, Cd y Tl, respectivamente.

Tabla 21. Parámetros necesarios para la estimación de la incertidumbre tipo A de As, Cd y Tl.

Elemento	As	Cd	Tl
	Concentración obtenida (mg/L)	Concentración obtenida (mg/L)	Concentración obtenida (mg/L)
	0.14	0.27	0.03
	0.11	0.25	0.03
	0.14	0.26	0.03
	0.14	0.26	0.04
	0.14	0.26	0.04
	0.15	0.26	0.04
	0.13	0.26	0.03
	0.15	0.27	0.04
	0.14	0.26	0.04
	0.12	0.27	0.03
	0.15	-	0.04
	0.13	-	-
Promedio (\bar{X})	0.14	0.26	0.04
Desviación estándar (s)	0.012	0.006	0.005
Desviación estándar relativa (% DER)	9.01 %	2.30 %	14.86 %

Para el caso de As, se obtuvo una DER del 9.01 %; esto probablemente se haya debido a la falta de precisión que existe inherentemente al realizar el tratamiento de la muestra. Como se mencionó en la sección anterior, la principal magnitud de entrada es el tratamiento de la muestra, es decir, la digestión ácida asistida por microondas.

Para Cd se obtuvo una DER menor a la de los otros dos elementos analizados, es decir, se obtuvo una DER de 2.30 %. A pesar de que Cd, al igual que As y Tl, pasan por el mismo tratamiento de muestra, la desviación estándar en Cd es mayor que en Tl, más no su DER. El comportamiento anterior es así debido a que el elemento Cd se encuentra a mayor concentración en las muestras problema con respecto a los otros dos elementos; es importante resaltar esto, ya que, al trabajar a concentraciones más bajas, las desviaciones de concentraciones con respecto al valor medio de concentración tendrán un mayor impacto sobre la DER de las mediciones.

Tl es el elemento que está a menor concentración, y para este elemento, la precisión en la determinación fue menor (mayor DER).

5.2.6 Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl presentes en muestras de suelo en concentraciones de los LMP para suelos de tipo agrícola/residencial/comercial por la técnica de ICP-OES

En la Tabla 22 se muestran los parámetros necesarios para la estimación de la incertidumbre combinada asociada a la medición de la concentración de analito presente en muestras de suelo con concentraciones en los LMP's para suelos del tipo agrícola/residencial/comercial por la técnica de ICP-OES.

Tabla 22. Parámetros necesarios para la estimación de la incertidumbre combinada asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl presentes en muestras de suelo de tipo agrícola/residencial/comercial por la técnica de ICP-OES.

Elemento	As	Cd	Tl
$u_{\gamma(x)}$	0.03	0.02	0.02
$u_{\gamma B}$	0.002	0.0003	0.001
$u_{\gamma dilMRC_E}$	0.0002	0.00004	0.0003
$u_{\gamma(x-B)}$	0.03	0.02	0.02
$\frac{u_{fc}}{fc}$	0.09	0.02	0.15
$\frac{u_{\gamma(x-B)}}{\gamma(x-B)}$	0.20	0.07	0.46
$\gamma(x-B)$	0.14	0.26	0.04
γ_{Ei}	0.18	0.29	0.04
$\frac{u_{\gamma_{Ei}}}{\gamma_{Ei}}$	0.22	0.06	0.49
$\frac{\beta_{\gamma_{Ei}}}{\gamma_{Ei}}$	0.24	0.07	0.51
$\beta_{\gamma_{Ei}}$	0.04	0.02	0.02

A continuación, se muestran unas tablas que contienen todas las magnitudes de entrada que influyen en la determinación de la concentración de los analitos presentes en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial utilizando la técnica de ICP-OES para As, Cd y Tl.

Tabla 23. Magnitudes de entrada que influyen en la determinación de la concentración (mg/L) de As presente en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial, junto con sus correspondientes incertidumbres, así como el porcentaje de contribución a la incertidumbre del mensurando.

Magnitud de entrada	Valor estimado	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre estándar de la medición	Incertidumbre relativa de la medición	Contribución a la incertidumbre del mensurando
$\gamma_{(x-B)}$	0.14	mg/L	Mediciones repetidas y preparaciones gravimétricas y volumétricas	0.03	0.20	5.18%
$\gamma_{(x)i}$	0.14	mg/L	Mediciones repetidas	0.03	0.20	
γ_B	0.02	mg/L	Mediciones repetidas	0.002	0.12	
γ_{dilMRC_E}	0.05	mg/L	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.0002	0.004	
γ_{MRC}	100	mg/L	Certificado del material	0.6000	0.003	
fd_1	0.1	---	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.0001	0.001	
fd_2	0.1	---	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.0001	0.001	
fd_3	0.05	---	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.0001	0.002	
fc	1.32	---	Mediciones repetidas y preparaciones gravimétricas y volumétricas.	0.12	0.09	93.81%
$\gamma_{MRC\ prep}$	0.18	mg/L	Preparaciones gravimétricas y volumétricas	0.001	0.005	
γ_{exp}	0.14	mg/L	Mediciones repetidas	0.01	0.09	
Repetibilidad	0.14	mg/L	Mediciones repetidas	0.01	0.09	1.01%

Tabla 24. Magnitudes de entrada que influyen en la determinación de la concentración (mg/L) de Cd en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial, junto con sus correspondientes incertidumbres, así como el porcentaje de contribución a la incertidumbre del mensurando.

Magnitud de entrada	Valor estimado	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre estándar de la medición	Incertidumbre relativa de la medición	Contribución a la incertidumbre del mensurando
$Y_{(x-B)}$	0.26	mg/L	Mediciones repetidas y preparaciones gravimétricas y volumétricas	0.02	0.06	23.6%
$Y_{(x)i}$	0.26	mg/L	Mediciones repetidas	0.02	0.06	
Y_B	0.001	mg/L	Mediciones repetidas	0.0004	0.27	
Y_{dilMRC_E}	0.01	mg/L	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.00004	0.004	
Y_{MRC}	100	mg/L	Certificado del material	0.3000	0.003	
fd_1	0.1	---	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.0001	0.001	
fd_2	0.1	---	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.0001	0.001	
fd_3	0.1	---	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.0001	0.001	
fd_4	0.1	---	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.0001	0.001	
fc	1.11	---	Mediciones repetidas y preparaciones gravimétricas y volumétricas	0.03	0.02	72.9%
$Y_{MRC\ prep}$	0.29	mg/L	Preparaciones gravimétricas y volumétricas	0.002	0.006	
Y_{exp}	0.26	mg/L	Mediciones repetidas	0.006	0.02	
Repetibilidad	0.26	mg/L	Mediciones repetidas	0.006	0.02	3.5%

Tabla 25. Magnitudes de entrada que influyen en la determinación de la concentración (mg/L) de TI en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial, junto con sus correspondientes incertidumbres, así como el porcentaje de contribución a la incertidumbre del mensurando.

Magnitud de entrada	Valor estimado	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre estándar de la medición	Incertidumbre relativa de la medición	Contribución a la incertidumbre del mensurando
$\gamma_{(x-B)}$	0.04	mg/L	Mediciones repetidas y preparaciones gravimétricas y volumétricas	0.02	0.464	0.967 %
$\gamma_{(x)i}$	0.04	mg/L	Mediciones repetidas	0.02	0.4627	
γ_B	0.01	mg/L	Mediciones repetidas	0.001	0.1079	
γ_{dilMRC_E}	0.04	mg/L	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.0003	0.0067	
γ_{MRC}	100	mg/L	Certificado del material	0.6000	0.0030	
fd_1	0.1	---	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.0001	0.0012	
fd_2	0.1	---	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.0001	0.0012	
fd_3	0.04	---	Preparación gravimétrica y volumétrica	0.0002	0.0057	
fc	1.13	---	Mediciones repetidas y preparaciones gravimétricas y volumétricas	0.17	0.1475	98.936 %
$\gamma_{MRC prep}$	0.04	mg/L	Preparaciones gravimétricas y volumétricas	0.0003	0.009	
γ_{exp}	0.04	mg/L	Mediciones repetidas	0.0052	0.1473	
Repetibilidad	0.04	mg/L	Mediciones repetidas	0.0052	0.1473	0.097%

Como se observa, en las tablas 23, 24 y 25 se engloban algunos datos importantes de las magnitudes de entrada que pueden estar afectando a la estimación del mensurando; estos datos son los valores estimados de dichas magnitudes de entrada, así como sus incertidumbres estándar y relativas respectivas. También estas tablas contienen las contribuciones a la incertidumbre final asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl en la muestra problema de suelo. La contribución de cada magnitud de entrada a la incertidumbre final de la determinación de la concentración de As, Cd y Tl en la muestra de suelo problema, fue calculada a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{ Contribución} = \frac{u_{(x_i)}^2}{\sum_{i=1}^n u_{(x_i)}^2}$$

Como se mostró en las anteriores tablas, hay cuatro magnitudes de entrada que afectan a la estimación del mensurando, de las cuales para este tipo de muestra sólo se toman en cuenta dos magnitudes de entrada, ya que no hay factor de dilución realizado sobre estas muestras. Es importante observar que si sólo se tomaran este tipo de magnitudes de entrada, únicamente se tomarían en cuenta contribuciones de la incertidumbre tipo B a la incertidumbre final de la estimación del mensurando, por lo que faltaría la contribución de la incertidumbre Tipo A a dicha estimación. Por lo dicho anteriormente, es que se toman en cuenta las dos incertidumbres de las magnitudes de entrada, más la incertidumbre tipo A, esto para saber las contribuciones de cada incertidumbre a la incertidumbre final de la estimación del mensurando. Al realizar el cálculo de las contribuciones de cada magnitud de entrada a la incertidumbre final, es claro que para As, Cd y Tl, la magnitud de entrada que más contribuye a la incertidumbre final de la estimación del mensurando es la incertidumbre asociada al factor de corrección.

A continuación, la Tabla 26 muestra los parámetros necesarios para lograr la estimación de la incertidumbre asociada a la medición de la concentración tanto de As como de Cd y Tl, los cuales están presentes en una muestra de un suelo, esto mediante la técnica de ICP-OES.

También a partir de estos parámetros, se puede aplicar una regla de decisión para determinar si As, Cd y Tl son conformes o no, de acuerdo con lo que especifica la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Como se explicó en la sección 3.3 del presente trabajo, esta regla de decisión aplica para las concentraciones de referencia totales establecidas en la Tabla 1 de la sección 3.3.

Tabla 26. Parámetros necesarios para la estimación de la incertidumbre final asociada a la medición de la concentración de As, Cd y Tl presentes en una muestra problema de suelo, por la técnica de ICP-OES.

Elemento	As	Cd	Tl
$\frac{u_{\gamma_{Ei}}}{\gamma_{Ei}}$	0.22	0.06	0.49
γ_{Ei}	0.18	0.29	0.04
$u_{\gamma_{Ei}}$	0.04	0.02	0.02
$\frac{\beta_{\gamma_{Ei}}}{\gamma_{Ei}}$	0.24	0.07	0.51
$\beta_{\gamma_{Ei}}$	0.04	0.02	0.02

5.3 Aplicación de la regla de decisión para realizar la evaluación de la conformidad de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial

A continuación, la Tabla 27 resume las consideraciones tanto prácticas como teóricas de las reglas de decisión mostradas en la Sección 3.5 del presente trabajo.

Tabla 27. Consideraciones teóricas y prácticas de algunos tipos de regla de decisión.

Regla de decisión	Consideraciones teóricas	Consideraciones prácticas
Regla de decisión basada en zonas de seguridad (aceptación y rechazo conservador)	<ul style="list-style-type: none"> Se utiliza generalmente cuando el resultado de la propiedad medida se encuentra cerca del límite de tolerancia. La incertidumbre asociada a la estimación del mensurando debe ser prácticamente la misma para el mismo tipo de muestra sujeta a estudio. 	<ul style="list-style-type: none"> Es útil para procesos de producción en serie, en los cuales los instrumentos u objetos del mismo tipo, al ser producidos en serie, tienen la misma incertidumbre.

Regla de decisión	Consideraciones teóricas	Consideraciones prácticas
Regla de decisión de aceptación simple	<ul style="list-style-type: none"> • Se necesita una incertidumbre máxima establecida, la cual es acordada tanto por el fabricante (o analista) como por el usuario (o cliente). 	<ul style="list-style-type: none"> • Se necesitan muestras que tengan las mismas características para con ello poder establecer una incertidumbre máxima para este tipo de muestras.
Regla de decisión por el método de exactitud	<ul style="list-style-type: none"> • Minimización de las fuentes de incertidumbre para con ello poder despreñar la incertidumbre asociada a la estimación del mensurando. 	<ul style="list-style-type: none"> • Presencia de magnitudes de entrada que sea posible minimizarlas.
Regla de decisión para un límite de tolerancia unilateral superior	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere realizar una prueba de hipótesis para declarar la conformidad o no conformidad con una Norma. 	<ul style="list-style-type: none"> • Útil para muestras sujetas a análisis que a pesar de ser del mismo tipo, difieren en sus características.

Una propuesta de regla de decisión para saber si las concentraciones totales de As, Cd y Tl presentes en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial son conformes de acuerdo con lo que especifica la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para las concentraciones de referencia totales, es la regla de decisión para un límite de tolerancia unilateral superior, para la cual se usa una prueba de hipótesis para determinar la conformidad o no conformidad de acuerdo con la especificación para las concentraciones de referencia totales dadas por la Norma.

Otra opción es la regla de decisión basada en zonas de seguridad (aceptación o rechazo conservador), ya que este tipo de regla de decisión disminuye el riesgo de una aceptación errónea o rechazo erróneo del elemento sujeto a evaluación; para este tipo de regla de decisión, diversas fuentes bibliográficas como (25) y (29) indican o sugieren que es necesario que el mensurando tenga una incertidumbre fija o una incertidumbre que no varíe tanto y que se pueda establecer. Esta regla de decisión para este tipo de muestras sí es aplicable, ya que al efectuar la digestión se elimina la matriz de la muestra, lo que hace que ésta quede uniforme y por lo tanto provoca que su incertidumbre no varíe demasiado.

En cuanto a la utilización de la regla de decisión de aceptación simple, se debe considerar y juzgar la incertidumbre de la medición como aceptable para el fin previsto, esto mediante el establecimiento de una incertidumbre máxima establecida, la cual es acordada tanto por el usuario o cliente, así como por el fabricante o analista; sin embargo, al ser necesaria la participación del cliente, este tipo de regla de decisión no es tan adecuada aplicarla para realizar la evaluación de la conformidad de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para muestras de suelos de tipo agrícola, residencial o comercial. Tampoco es adecuado aplicar la regla de decisión por el método de exactitud, debido a que no es posible despreciar la incertidumbre de la medición, ya que hay magnitudes de entrada que no se pueden controlar y/o minimizar, las cuales influyen o afectan en demasía sobre la estimación del mensurando, por ejemplo, la digestión ácida asistida por microondas.

A continuación, se muestra una propuesta de regla de decisión para realizar la evaluación de la conformidad de la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 utilizando como límites de tolerancia superior los valores de concentración dados en la Tabla 1 de la sección 3.3 del presente trabajo, así como también se ejemplifica la aplicación de la misma para evaluar al elemento Cd.

5.3.1 Aplicación de la regla de decisión basada en la prueba de hipótesis para un límite de tolerancia unilateral superior para Cd

Para el caso de Cd, la concentración (mg/L) de Cd en la muestra problema de suelo se expresaría de la siguiente manera:

$$\text{Concentración de Cd en la muestra problema: } (0.29 \pm 0.04) \frac{mg}{L}$$

Esto, claramente tomando en cuenta que se expandió la incertidumbre con un factor de cobertura (k=2).

Se debe hacer la conversión para que la concentración de Cd que contiene la muestra se presente en las unidades expresadas en la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

$$\left(0.29 \frac{mg}{L}\right) * \left(\frac{1 L}{1000 mL}\right) * \left(\frac{50 mL}{0.4 g}\right) * \left(\frac{1000 g}{1 kg}\right) = 36.25 \frac{mg}{kg}$$

Por lo que la concentración total de Cd presente en la muestra de suelo queda expresada de la siguiente manera:

$$\text{Concentración de Cd en la muestra problema: } (36.25 \pm 5.0) \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$$

Para saber si la concentración de Cd presente en la muestra problema de suelo es conforme o no de acuerdo con lo que especifica la Norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para las concentraciones de referencia totales establecidas en la Tabla 1 (37 mg/kg de Cd), se procede a aplicar la regla de decisión; para ello se necesita conocer Y_{Cd} , u_{Cd} y T_{Cd} ; dichos valores se muestran a continuación:

$$Y_{Cd}: 36.25 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$$

$$u_{Cd}: 2.5 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$$

$$T_{Cd}: 37.0 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$$

Ahora se procede a calcular el valor de z para posteriormente calcular la P_c , esto se hace de la siguiente manera:

$$z = \frac{36.25 - 37}{2.5}$$

$$z = -0.3$$

Por lo que a continuación se evalúa la P_c en el valor de z obtenido, lo cual es:

$$P_c = \Phi(-0.3)$$

$$P_c = 61.79 \% = P(Y_{Cd} \leq T_{Cd})$$

Ahora, se procede a hacer la prueba de hipótesis, la cual consta de las dos siguientes hipótesis:

$$H_0: P(Y \leq T_U) \geq (1 - \alpha)$$

$$H_1: P(Y \leq T_U) < (1 - \alpha)$$

Siendo $\alpha = 0.05$; lo que quiere decir una probabilidad del 5 % de cometer un error.

Como $61.79\% < 95\%$, entonces $H_1: P(Y \leq T_U) < (1 - \alpha)$ es cierta, lo que quiere decir que se puede declarar que el elemento Cd no es conforme en esta muestra de suelo, de acuerdo con lo que especifica la Norma NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 para las concentraciones de referencia totales establecidas en la presente norma.

Para este caso de regla de decisión, la hipótesis nula contiene una condición que dice que el valor de la probabilidad de conformidad obtenido debe ser mayor o igual a 95%. Este criterio de aceptación de la hipótesis nula es un criterio elegido por el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA), y el cual pareció adecuado debido a que deja una probabilidad del 5% de cometer una aceptación falsa; sin embargo, cabe resaltar que otro valor de probabilidad de conformidad más alto o más bajo puede ser elegido como criterio de aceptación para la evaluación de la conformidad, esto dependiendo de qué tan estricta queremos que sea la decisión de conformidad o no conformidad, la cual puede tener un importante impacto en la aceptación y en el rechazo de muestras.

A continuación, se presenta la aplicación de la regla de decisión basada en zonas de seguridad por rechazo conservador para los elementos As, Cd y Tl.

5.3.2 Aplicación de la regla de decisión basada en zonas de seguridad por rechazo conservador.

Como se vio en la sección 3.5.2 del presente trabajo, la regla de decisión basada en zonas de seguridad consiste en establecer un límite de aceptación, el cual es un límite que está desplazado con respecto al límite de tolerancia. Para el caso de la regla de decisión basada en zonas de seguridad por rechazo conservador, la cual se aplicará en este caso, se hace una modificación a la misma, es decir, se establecerá la zona de seguridad de la siguiente manera:

$$\omega = A_{sup} - A_{inf}$$

$$A_{sup} = T + g$$

$$A_{inf} = T - g$$

Donde:

A_{sup} : Límite de aceptación superior.

A_{inf} : Límite de aceptación inferior.

T : Límite de tolerancia.

g : Intervalo de confianza.

Por lo que g se establece de la siguiente manera:

$$g = t_{0.05,n} * u_N$$

Donde:

$t_{0.05,n}$: Valor t de la distribución t de student para $\alpha = 0.05$ con n grados de libertad.

u_N : Incertidumbre combinada asociada a la medición de la concentración de cualquier elemento químico N .

A continuación, se muestra la Tabla 28, la cual contiene los parámetros necesarios para la obtención de A_{sup} y A_{inf} .

Tabla 28. Parámetros necesarios para el establecimiento de los límites de aceptación para As, Cd y Tl.

Elemento	T_U	n	$G.L.$	α	u	$t_{0.05,n}$	g	A_{sup}	A_{inf}
As	22	12	11	0.05	5.0	1.80	9.0	30.98	13.02
Cd	37	10	9	0.05	2.5	1.83	4.6	41.58	32.42
Tl	5.2	11	10	0.05	2.5	1.81	4.5	9.73	0.67

Donde:

T_U : Límite de tolerancia unilateral superior.

n : Número de muestras sujetas a análisis.

$G.L.$ Grados de libertad.

Al final los límites de aceptación superior para cada elemento normado son:

$$As = 30.98 \frac{mg}{kg}$$

$$Cd = 41.58 \frac{mg}{kg}$$

$$Tl = 9.73 \frac{mg}{kg}$$

Y los límites de aceptación inferiores son:

$$As = 13.02 \frac{mg}{kg}$$

$$Cd = 32.42 \frac{mg}{kg}$$

$$Tl = 0.67 \frac{mg}{kg}$$

Esto quiere decir que en muestras de suelos donde las concentraciones totales obtenidas se encuentren dentro de este intervalo de concentración, se considerará al elemento sujeto a evaluación como posiblemente no conforme de acuerdo con lo que señala la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial, lo que indica que se deben buscar alternativas analíticas que permitan de manera confiable evaluar su conformidad.

Las concentraciones que superen los límites de aceptación máximos son confiablemente no conformes, es decir superan los LMP's establecidos por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, por lo que los suelos contaminados deben ser sujetos de remediación. Las concentraciones menores a los límites de aceptación mínimos se pueden considerar conformes sin ninguna duda.

5.4 Procedimiento teórico-práctico para la aplicación de la regla de decisión

A continuación, se presenta un procedimiento teórico-práctico para la aplicación de la regla de decisión para la evaluación de la conformidad de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para las concentraciones de referencia totales presentadas en esta Norma.

Procedimiento teórico-práctico para la aplicación de la regla de decisión para la evaluación de la conformidad de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para las concentraciones de referencia totales presentadas en esta Norma.

Propósito

El propósito de este procedimiento es mostrar la forma de aplicar la regla de decisión para evaluar la conformidad de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, así como mostrar las bases teóricas de la regla de decisión aplicada. Además, este procedimiento muestra los requerimientos experimentales necesarios para poder efectuar y aplicar la regla de decisión.

Alcance

Aplicar la regla de decisión para la evaluación de la conformidad de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 en la determinación de concentraciones totales de los elementos normados, con base en los métodos analítico B.4 “Determinación de metales y metaloides por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado”, y siguiendo el procedimiento de preparación de muestra B.2.1 “Digestión ácida por microondas”.

Documentos de referencia

1. **CENAM.** *Guía Técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.* México : Entidad Mexicana de Acreditación, 2008.
2. **Working Group 1 of the Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM/WG 1).** Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. *JCGM 100:2008.* 2008.
3. **METRyCAL.** La Regla de Decisión en Evaluaciones de la Conformidad. [En línea] [Citado el: 13 de 02 de 2020.] www.metrycal.com.
4. **Norma Internacional ISO/IEC 17025:2017.** Ginebra, Suiza : s.n., 11 de 2017.

5. Álvaro Silva Ribeiro, Manfred Gölze. *Technical Report No. 01/ 2017. Decision rules applied to conformity assessment*. Bruselas, Bélgica. : EUROLAB General Secretariat, 2017.

Definiciones y abreviaturas

Evaluación de la conformidad: Es una actividad que se emprende para determinar directa o indirectamente si un producto, proceso, sistema, persona u organismo obedece las normas que le corresponden y cumple con los requisitos que se le especifican.

Regla de decisión: Es una regla documentada la cual describe cómo estimar la incertidumbre de una medición, para así aceptar o rechazar un elemento, considerando un requisito especificado y el resultado de una medición.

Descripción

El orden metodológico que se debe llevar a cabo para la aplicación de la regla de decisión es el siguiente:

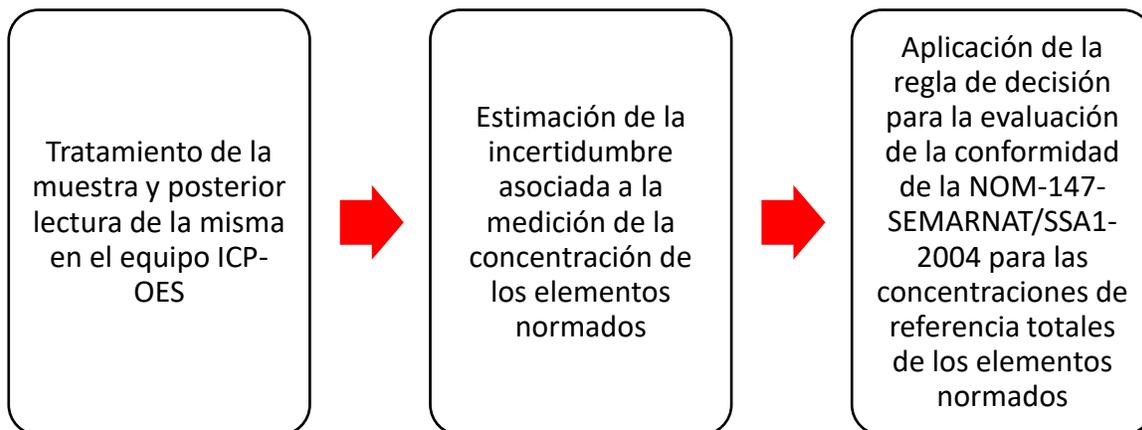


Figura 11. Metodología para la aplicación de la regla de decisión.

Tratamiento y lectura de muestra

El tratamiento de la muestra se realiza usando el método de preparación de digestión ácida asistida por microondas (numeral B.2.1 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004), mientras que las determinaciones de las concentraciones de los elementos normados se llevan a cabo con la técnica analítica de ICP-OES con base en el método del apéndice B.4 que indica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Tabla 29. Procedimiento experimental para la estimación de la incertidumbre asociada a la medición por ICP-OES de las concentraciones totales de los elementos normados en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 en muestras de suelos tipo agrícola/residencial/comercial

Fuente de incertidumbre	Procedimiento de estimación
Incertidumbre debida a la medición de la concentración (mg/L) de algún elemento químico obtenida tanto de la preparación, así como de la lectura de la curva de calibración ($u_{\gamma(x-B)}$)	<p>Incertidumbre de la curva de calibración: Preparar 3 curvas de calibración.</p> <p>Incertidumbre debida al blanco: Preparar mínimo 3 disoluciones de blanco.</p> <p>Incertidumbre debida a los factores de dilución: Pesar 10 veces los volúmenes de aforo y alícuotas empleados para preparar el punto más bajo de la curva. Medir la temperatura del agua empleada para realizar estas pruebas.</p>
Incertidumbre debida al factor de corrección (u_{fc})	<p>Incertidumbre debida al factor de corrección: Preparar mínimo 10 repeticiones de la muestra control de laboratorio que contenga el analito sujeto a estudio. Estas muestras control pasan por el mismo proceso de digestión ácida asistida por microondas por el que pasan las muestras problema.</p>
Incertidumbre debida a los factores de dilución (u_{fdn})	Pesar 10 veces en la balanza analítica los volúmenes tomados con la micropipeta, así como los volúmenes de aforo de los matraces volumétricos; también para estas mediciones se debe tomar la temperatura a la cual se están realizando dichas mediciones.
Desviación estándar de las n repeticiones de la muestra para estimar γ_{Ei} ($S_{repetibilidad}$)	Preparar mínimo 10 repeticiones de la muestra del mismo suelo sujeto a análisis y efectuar el tratamiento de muestra (digestión ácida asistida por microondas) y el análisis cuantitativo utilizando la técnica de espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.

A continuación, se presenta la aplicación de dos tipos de regla de decisión; cabe mencionar que no importa qué tipo de regla de decisión se aplique, ya que no cambiará el tratamiento de la muestra

ni tampoco el procedimiento experimental para la estimación de la incertidumbre asociada a la medición de la concentración de los elementos normados.

Aplicación de la regla de decisión basada en la prueba de hipótesis para la evaluación de la conformidad de los elementos normados en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para las concentraciones de referencia totales de dichos elementos.

En seguida, se presenta un caso en el cual se aplica la regla de decisión para evaluar la conformidad de Ba para la concentración de referencia total establecida en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para este elemento, que establece un Límite Máximo Permisible (LMP) de 5400 mg/kg.

Se determinó que la concentración de Ba presente en una muestra de suelo digerida es de 42.8 mg/L; posteriormente se estimó que la incertidumbre asociada a esta determinación tiene un valor de 0.16 mg/L. Con estos datos se desea saber si el elemento Ba es conforme o no de acuerdo con lo que especifica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para la concentración de referencia total para este elemento.

Antes de determinar la conformidad o no conformidad de este elemento, primero se realiza una conversión de unidades a mg/Kg de la concentración de Ba, así como de la incertidumbre asociada a dicha concentración:

$$\left(42.8 \frac{mg}{L}\right) * \left(\frac{1 L}{1000 mL}\right) * \left(\frac{50 mL}{0.4 g}\right) * \left(\frac{1000 g}{1 kg}\right) = 5350 \frac{mg}{kg}$$

$$\left(0.16 \frac{mg}{L}\right) * \left(\frac{1 L}{1000 mL}\right) * \left(\frac{50 mL}{0.4 g}\right) * \left(\frac{1000 g}{1 kg}\right) = 20 \frac{mg}{kg}$$

Una vez que se tienen estos datos, se calculará una probabilidad de conformidad, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$P_c = P(Y_{Ba} \leq T_{Ba})$$

Lo cual representa la probabilidad de que la concentración del elemento normado sea menor que el límite de tolerancia dado para la concentración de referencia total de este elemento.

Para calcular P_c se necesita saber el valor de z , el cual se calcula de la siguiente manera:

$$z = \frac{T_{Ba} - Y_{Ba}}{u_{Ba}}$$

T_{Ba} : Límite de tolerancia de la concentración de referencia total de Ba dado por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Y_{Ba} : Concentración de Ba presente en la muestra de suelo.

u_{Ba} : Incertidumbre asociada a la estimación de la concentración de Ba presente en la muestra de suelo.

Con estos datos, se obtiene el valor de z:

$$z = 2.5$$

Con ello se calcula la P_c

$$P_c = \Phi(2.5)$$

Evaluando la P_c en el valor de z obtenido, se obtiene una $P_c = 99.37 \%$.

Posteriormente se realiza la prueba de hipótesis, la cual consta de las siguientes hipótesis:

$$H_0: P(Y \leq T_U) \geq (1 - \alpha)$$

$$H_1: P(Y \leq T_U) < (1 - \alpha)$$

Siendo $\alpha = 0.05$; lo que quiere decir una probabilidad del 5 % de cometer un riesgo específico del consumidor.

Al ser cierta la hipótesis nula, es decir H_0 , se acepta al elemento Ba como conforme de acuerdo con lo que especifica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para la concentración de referencia total de este elemento. Mientras que al ser la hipótesis alternativa cierta (es decir H_1 verdadera), se rechaza al elemento Ba como conforme de acuerdo con lo que especifica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para la concentración de referencia total de este elemento.

$$P(Y \leq T_U) = 99.37 \%$$

$$(1 - \alpha) = 95 \%$$

$$99.37 \geq 95 \%$$

Entonces:

$H_0: P(Y \leq T_U) \geq (1 - \alpha)$ es verdadera, por lo que se puede aceptar que el elemento Ba es conforme con lo que especifica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para la concentración de referencia total de este elemento.

Aplicación de la regla de decisión basada en zonas de seguridad por rechazo conservador para la evaluación de la conformidad de los elementos normados en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para las concentraciones de referencia totales de dichos elementos.

Se va a utilizar el mismo ejemplo que se utilizó anteriormente para exponer el caso de Ba, lo único que cambiará es el tipo de regla de decisión aplicada. A continuación, se muestra el caso de la aplicación de la regla de decisión basada en zonas de seguridad por rechazo conservador para la evaluación de la conformidad de Ba.

Se determinó que la concentración de Ba presente en una muestra de suelo digerida es de 42.8 mg/L; posteriormente se estimó que la incertidumbre asociada a esta determinación tiene un valor de 0.16 mg/L. Con estos datos se desea saber si el elemento Ba es conforme o no de acuerdo con lo que especifica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para la concentración de referencia total para este elemento.

Del ejemplo anterior se sabe que la concentración de Ba presente en una muestra de suelo de tipo agrícola, residencial o comercial queda de la siguiente manera.

Concentración de Ba en la muestra problema: $(5350 \pm 40) \frac{mg}{kg}$

El límite de tolerancia unilateral superior para Ba (el cual es tomado de la Tabla 1) es $5400 \frac{mg}{kg}$

Lo que se hace a continuación es obtener los siguientes parámetros:

$$A_{Ba\ sup} = T_{Ba} + g$$

$$A_{Ba\ inf} = T_{Ba} - g$$

Donde:

$A_{Ba\ sup}$: Límite de aceptación superior para Ba.

$A_{Ba\ inf}$: Límite de aceptación inferior para Ba.

T_{Ba} : Límite de tolerancia para Ba según lo que establece la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

g : Intervalo de confianza.

El parámetro g se establece de la siguiente manera:

$$g = t_{0.05,n} * u_N$$

Donde:

$t_{0.05,n}$: Valor t de la distribución t de student para $\alpha = 0.05$ con n grados de libertad.

u_{Ba} : Incertidumbre combinada asociada a la medición de la concentración de Ba presente en una muestra de suelo de tipo agrícola, residencial o comercial.

A continuación, se muestra una tabla que contiene los parámetros necesarios para la obtención de $A_{Ba\ sup}$ y $A_{Ba\ inf}$.

Tabla 30. Parámetros necesarios para establecer los límites de aceptación de Ba.

Elemento	T_{Ba}	n	$G. L.$	α	u	$t_{0.05,n}$	g	$A_{Ba\ sup}$	$A_{Ba\ inf}$
Ba	5400	12	11	0.05	20	1.80	35.9	5435.92	5364.08

Donde:

T_{Ba} : Límite de tolerancia unilateral superior para Ba según lo establecido en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

n : Número de muestras sujetas a análisis.

$G. L.$ Grados de libertad.

El límite de aceptación superior obtenido para el elemento Ba es:

$$Ba = 5435.92 \frac{mg}{kg}$$

El límite de aceptación inferior obtenido para Ba es:

$$Ba = 5364.08 \frac{mg}{kg}$$

El valor del límite de aceptación superior es un indicativo de que al sobrepasarse dicho valor de concentración, se considerará al elemento Ba como no conforme de acuerdo con lo que indica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial. El intervalo de concentraciones entre el límite de aceptación superior e inferior es un intervalo de concentraciones que indica que el elemento sujeto a evaluación es posiblemente no conforme de acuerdo con lo que indica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial; por lo que lo anterior se traduce como que se debe buscar alternativas analíticas que permitan de forma confiable evaluar su conformidad. Mientras que un valor al estar debajo del límite de aceptación inferior, se considerará como conforme de acuerdo con lo que especifica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para muestras de suelos de tipo agrícola, residencial o comercial.

El valor experimental de Ba indica que es conforme con lo que especifica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para la concentración de referencia total de este elemento.

Conclusión

Este procedimiento es aplicable a las concentraciones de referencia totales de todos los elementos normados en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, ya que la determinación de la concentración de estos elementos pasa por el mismo tratamiento de muestra de digestión ácida asistida por microondas, así como la lectura de las muestras se realiza por la misma técnica, es decir por ICP-OES.

6. Conclusiones

Se logró estimar la incertidumbre asociada a la medición de las concentraciones totales de As, Cd y Tl en suelos, las cuales tuvieron valores de 0.04, 0.02 y 0.04 mg/L, respectivamente, esto a los niveles de concentración de los LMP's de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial; lo anterior se realizó por el método propuesto en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 numeral B.4, correspondiente a la técnica de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente; no obstante, como se observó para Tl, no es confiable realizar análisis cuantitativo para este elemento a concentraciones cercanas o iguales a 0.04 mg/L, ya que se obtienen incertidumbres muy altas.

Tanto para As como para Cd y Tl, la magnitud de entrada que más contribuye a la incertidumbre asociada a la estimación del mensurando es el factor de corrección, ya que se obtuvo un porcentaje de contribución a la incertidumbre de 93.81 %, 72.9 % y 98.936 % para As, Cd y Tl, respectivamente, lo anterior debido a todas las posibles fuentes de error que esta magnitud de entrada contiene.

De entre todas las reglas de decisión que se muestran en la sección 3.5. del presente proyecto, se estableció que las reglas de decisión más adecuadas para la evaluación de la conformidad de la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 para las concentraciones de referencia totales de As, Cd y Tl presentes en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial, utilizando como método de medición el sugerido en el numeral B.4 de la norma mencionada, correspondiente al método de medición por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, son la regla de decisión basada en la prueba de hipótesis para un límite de tolerancia unilateral único superior y la regla de decisión basada en zonas de seguridad por rechazo conservador.

Se elaboró un procedimiento (teórico-práctico) para la aplicación de la regla de decisión para la evaluación de la conformidad con la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 de las concentraciones totales de los elementos normados.

Anexos

A. Espectro de emisión atómico

Los electrones en un átomo tienden a estar de tal manera que la energía del átomo sea la más baja posible; a esta energía se le llama estado basal del átomo. Cuando se les da energía a los electrones del átomo en estado basal, éstos la absorben y gracias a ello pasan a un nivel de energía más alto que el anterior; dicha energía puede estar en forma de calor, luz, electricidad, etc. Estos niveles de energía de los electrones en los átomos están cuantizados, lo que quiere decir que el electrón ocupa distintos niveles de energía de manera discreta, en lugar de continuamente (5).

Un estado excitado de un átomo se define como un estado el cual tiene una mayor energía potencial que el estado basal, por lo que un átomo que se encuentra en un estado excitado no está estable, y por lo tanto buscará regresar a su estado de menor energía; para lograr regresar a su estado basal, se desprende del exceso de energía, liberándola en forma de radiación electromagnética (6)

Un modelo que ayuda a entender lo que ocurre cuando hay absorción o emisión de energía en un átomo, es el modelo de Bohr, el cual se explica a continuación.

Un átomo está formado por un núcleo que contiene cargas positivas (protones) y especies sin carga (neutrones), los cuales coexisten en el núcleo; dicho núcleo está rodeado por una nube de cargas negativas, mejor conocida como nube electrónica. Se considera que los electrones que conforman dicha nube existen en capas, o niveles de energía, a distancias discretas del núcleo, por lo que, en condiciones normales, los electrones se encuentran en un nivel de energía más bajo, o como mejor se le conoce, en su estado basal de energía. Como se explicó antes, al darle energía a un átomo, éste pasa a un estado excitado, por lo que para volver a su estado basal tiene que desprenderse de la energía absorbida, la cual emite en forma de fotón (5). En la imagen se muestra, mediante el modelo de Bohr, la representación de un átomo que se encuentra en su estado basal de energía.

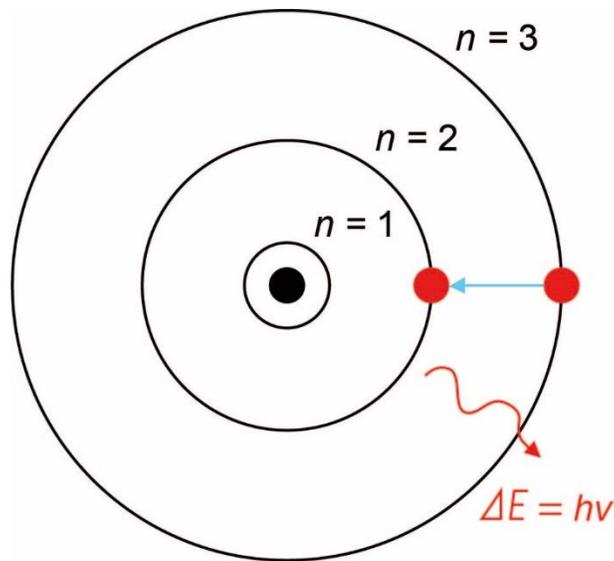


Figura 12. Esquema del modelo de Bohr para ilustrar las transiciones entre niveles energéticos electrónicos (6)

El punto rosa representa al electrón en estudio. Lo que ocurre en este caso es que al átomo se le da cierta energía para que el electrón en estudio pase de su estado basal a un estado excitado; una vez que ocurre esto, la flecha azul indica que dicho electrón vuelve a su estado de menor energía (estado basal), pero para ello se desprende del exceso de energía en forma de radiación electromagnética (o en forma de fotón) (6)

La transición entre los estados electrónicos de un estado E_2 a un estado E_1 da lugar a la emisión de un fotón. La energía que contiene este fotón está dada por la siguiente expresión (6):

$$\Delta E = h\nu \tag{23}$$

De donde ΔE es la diferencia de energía entre el estado energético E_2 con respecto al estado energético E_1 , h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón emitido (6).

Como se sabe, la frecuencia y la longitud de onda de una onda electromagnética están relacionadas por la siguiente expresión (6):

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \tag{24}$$

De donde, si se inserta esta ecuación en (23), ésta queda de la siguiente manera (6):

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \tag{25}$$

Donde c representa la velocidad de la luz y λ representa la longitud de onda de la radiación electromagnética (6).

Lo explicado en la Figura 12 ocurre particularmente para cada elemento; es decir, que cada elemento tendrá sus propias transiciones electrónicas y por lo tanto también tendrá sus propias líneas de emisión (6).

A continuación, se muestran unas figuras que ilustran este comportamiento:

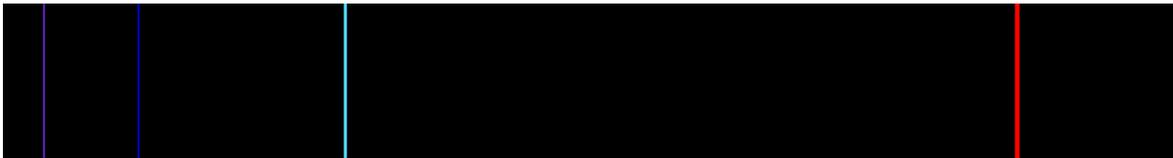


Figura 13. Espectro de líneas de emisión para Hidrógeno (6).

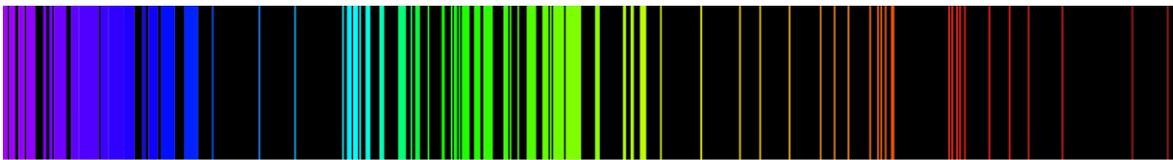


Figura 14. Espectro de líneas de emisión para Hierro (6).

Como puede apreciarse, las Figuras 13 y 14 muestran las emisiones de radiación electromagnética sólo en la región del visible.

Un espectro de emisión se puede definir como el espectro de frecuencias de radiación electromagnética emitido debido a la transición de un átomo o molécula de un estado excitado a un estado de más baja energía (estado basal) (5).

Claramente, a ciertas longitudes de onda hay involucrados distintos cambios energéticos; a continuación, en la Tabla 31 se muestran de manera directa estos cambios involucrados.

Tabla 31. El espectro electromagnético, así como los cambios energéticos que involucra cada tipo de radiación. Tabla reproducida de (1).

	0.1 nm	20	200	380	780	0.04 cm	25	
Región de la longitud de onda (nm)	Rayos Gamma	Rayos X	Ultravioleta-vacío	Ultravioleta cercano	Visible	Infrarrojo	Microondas	Ondas de radio
Cambios energéticos involucrados	Nuclear	Electrones de capa interna	Ionización de átomos y moléculas	Electrones de la capa de valencia		Vibraciones moleculares	En el espín de los electrones	En el espín del núcleo.

El intervalo de longitudes de onda en el que se trabaja para la espectroscopía de emisión atómica se encuentra entre 170 a 780 nm; es decir, este rango abarca parte del ultravioleta-vacío, pasando también por el ultravioleta y hasta llegar al visible. En los intervalos de longitud de onda mencionados anteriormente se logra la excitación de los átomos, haciéndolos pasar de un estado basal a un estado excitado (1).

Tomando en cuenta las ecuaciones anteriores, es posible realizar un análisis cuantitativo de las especies presentes en una muestra problema; esto se hace mediante la siguiente ecuación (5):

$$I = k * N^* \quad (26)$$

Donde:

I : Intensidad de la línea de emisión atómica.

k : Es una constante que cuantifica la eficiencia de la transición.

N^* : Número de átomos poblando el estado excitado.

Dicha ecuación establece una relación directamente proporcional entre la intensidad de la línea de emisión atómica y el número de átomos poblando el estado excitado (5).

Vale la pena sacar a colación otra ecuación, la cual establece una relación (esto para la mayoría de los elementos a temperaturas inferiores a 5000 K) entre el número de átomos en el estado excitado con respecto al número de átomos totales; dicha ecuación es la siguiente (5):

$$N^* = N * \frac{g_i}{g_0} * e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (27)$$

Donde:

N es el número total de átomos.

g_i y g_0 son factores estadísticos que explican la cantidad de niveles de energía equivalentes para el estado excitado y el estado fundamental.

E_i Energía del estado excitado.

k es la constante de Boltzmann.

T es la temperatura en grados Kelvin.

Las condiciones para las cuales se cumple esta ecuación, es cuando el sistema de átomos está en equilibrio térmico.

Las ecuaciones (26) y (27) indican que a partir de la intensidad de la línea de emisión de un elemento en particular, es posible establecer una relación directamente proporcional entre la intensidad de esta línea con el número de átomos de ese mismo elemento presente en una muestra problema; a continuación, se explica cómo se realiza este análisis cuantitativo utilizando un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, el cual se basa en el fundamento teórico descrito con anterioridad.

B. Instrumentación del equipo ICP-OES

Como se sabe, hay distintas maneras de hacer análisis cuantitativo; por ejemplo, están los métodos gravimétricos, volumétricos, electroanalíticos y los métodos ópticos; dentro de los métodos ópticos se encuentra la espectroscopía de emisión atómica, la cual es la que se usa en este trabajo para hacer el análisis cuantitativo de elementos presentes en muestras de suelos de tipo agrícola/residencial/comercial (1). Anteriormente se explicó el fundamento teórico en el que se basa la espectroscopía de emisión atómica; ahora, en esta sección se explica con cierto detalle la instrumentación para lograr el análisis cuantitativo usando un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.

En la siguiente figura se muestran los pasos que ocurren para obtener resultados analíticos en una muestra a partir del uso de un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.

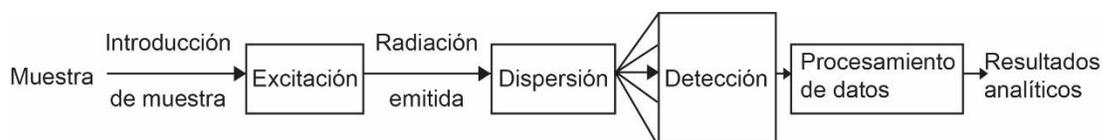


Figura 15. Esquema del funcionamiento de un espectrómetro de emisión atómica. Imagen tomada (1).

Como se observa en la Figura 15, lo primero que se hace es introducir la muestra al equipo, pero es importante saber que la muestra no se puede transportar al plasma en forma líquida, ya que ésta extinguiría al plasma previamente formado; por ello, antes de introducir la muestra, ésta debe transformarse en aerosol, el cual sí es tolerado por el plasma (1).

Un aerosol es un coloide de partículas sólidas o líquidas las cuales se encuentran en suspensión en un gas; para formar el aerosol es necesario un nebulizador que genera una niebla de gotas sumamente finas que pasan a la llamada cámara de nebulización, donde interactúan con el gas argón y con ello producen el aerosol, el cual viaja hacia el plasma donde éste sufrirá la desolvatación, atomización y posterior excitación (1).

Es importante que las gotas formadas por el nebulizador sean muy pequeñas, ya que éstas son las que se transportan de manera más eficiente hacia el plasma, a diferencia de las gotas de mayor tamaño, en las cuales la eficiencia en el transporte disminuye (1).

En la Figura 16 se muestra una imagen del nebulizador que se usa en el equipo ICP-OES 5100 Agilent Technologies.



Figura 16. Nebulizador de un equipo ICP-OES-5100 AGILENT TECHNOLOGIES (33)

Una vez que la muestra a analizar se introduce al equipo, a continuación pasa por el nebulizador y luego por el plasma para posteriormente ser atomizada y excitada. La naturaleza de la fuente de excitación es de fundamental importancia para la técnica de espectroscopía de emisión atómica; una fuente de excitación debe ser capaz (si es necesario) de eliminar el agua (u otro disolvente) de una muestra líquida (desolvatación), romper las partículas de la muestra en moléculas (vaporización, disociación), romper las moléculas en átomos (atomización) y agregar energía a los átomos (excitación) (6), (14).

La fuente de excitación usada en este equipo es el plasma acoplado inductivamente, el cual se forma básicamente cuando se transfiere energía a un gas mediante una bobina de inducción (6), (14). En general, las antorchas que forman el plasma acoplado inductivamente están conformadas de la siguiente manera:

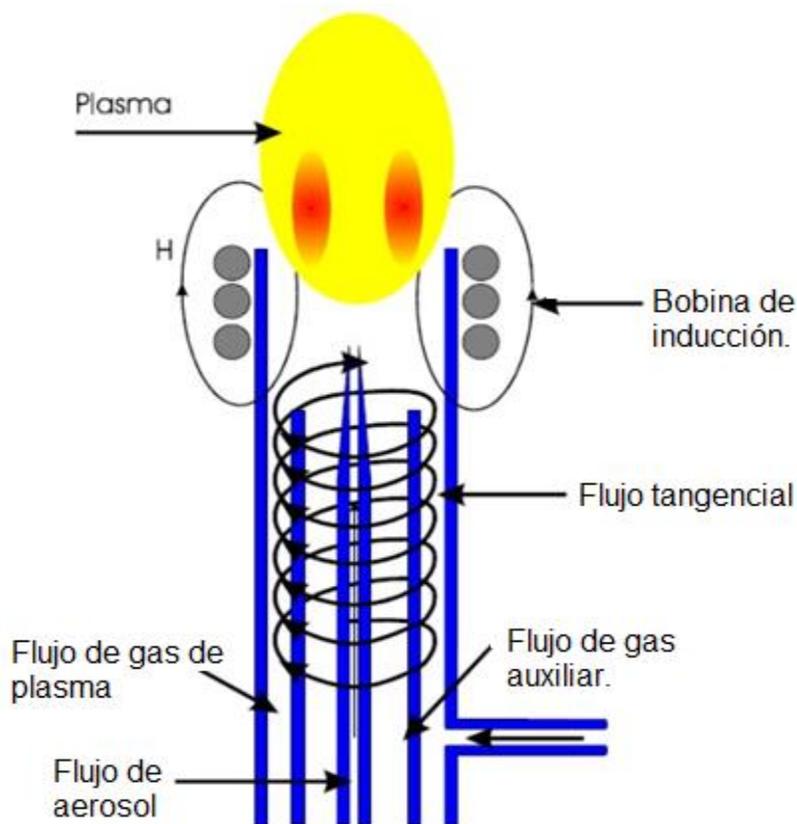


Figura 17. Esquema de una antorcha que forma el plasma acoplado inductivamente (34).

La antorcha está conformada de tres tubos concéntricos coaxiales hechos generalmente de cuarzo; lo que sucede en la antorcha es que se hace fluir un gas a través de uno de sus tubos concéntricos,

y simultáneamente se hacen pasar radiofrecuencias provenientes de un generador de radiofrecuencias a través de la bobina de inducción, esto para generar un campo magnético de alta intensidad, el cual va a interactuar con el gas para así generar el plasma. El plasma se puede definir como un volumen de gas a altas temperaturas, que se encuentra ionizado; contiene iones y electrones, interacciona con el campo magnético fluctuante generado; al interactuar el campo con estas especies cargadas, lo que ocurre es que estas partículas son aceleradas, provocando colisiones entre ellas; dado que el plasma está a presión atmosférica y la trayectoria libre media de las partículas es pequeña, la tasa de colisión es alta, causando un alto grado de excitación (calentamiento) y de ionización (14).

Finalmente, para formar el plasma tal como se ve en la Figura 17, lo que se hace es proveer al sistema de una fuente de electrones proveniente de una chispa de alto voltaje; esto genera una descarga de plasma a muy alta temperatura (unos 10000 K aproximadamente) en el extremo abierto del tubo, y con ello se forma el plasma como se muestra en la Figura 17. Así, el plasma alcanza temperaturas sumamente altas que podrían causar la fundición del tubo de cuarzo más próximo al plasma. Para impedir que esto ocurra es necesario proveer un gas auxiliar (también llamado gas intermedio) entre los dos tubos concéntricos más externos; dicho gas, que es introducido tangencialmente y en espiral en un vórtice entre el tubo interior y exterior de cuarzo concéntrico, aísla térmicamente las paredes de cuarzo de la antorcha, evitando así que éstas se fundan debido a las altas temperaturas generadas por el plasma (14), (36).

Por último, el tubo concéntrico más interno tiene la función de inyectar gas al plasma previamente formado, para hacer un orificio a través de la base de la flama de plasma, cambiando la forma de la flama de este plasma a una forma de anillo; de esta manera, el aerosol que contiene la muestra pasa por el orificio generado en el plasma, el cual más bien tiene una forma de túnel dentro del plasma; en este túnel, el analito es calentado para posteriormente provocar la atomización, disociación y excitación de los átomos del analito; posteriormente, los átomos excitados del analito así como los iones emergen hacia la punta de la flama de plasma ya formada. Después de que los elementos presentes en esta muestra son excitados, éstos liberan la energía que absorbieron en forma de radiación electromagnética, la cual es recolectada por espejos cóncavos y lentes convexas; ocurrido lo anterior, estos espejos enfocan esta radiación para después hacerla pasar por un dispositivo de dispersión de longitudes de onda, el cual logra separar las diferentes longitudes de onda para que con ello puedan ser cuantificados los elementos presentes en la muestra en cuestión (1), (14).

La Figura 18 representa un arreglo de un sistema óptico que tiene un diseño echelle, el cual es el dispositivo de dispersión de longitudes de onda usado en el equipo ICP-OES-5100 Agilent Technologies.

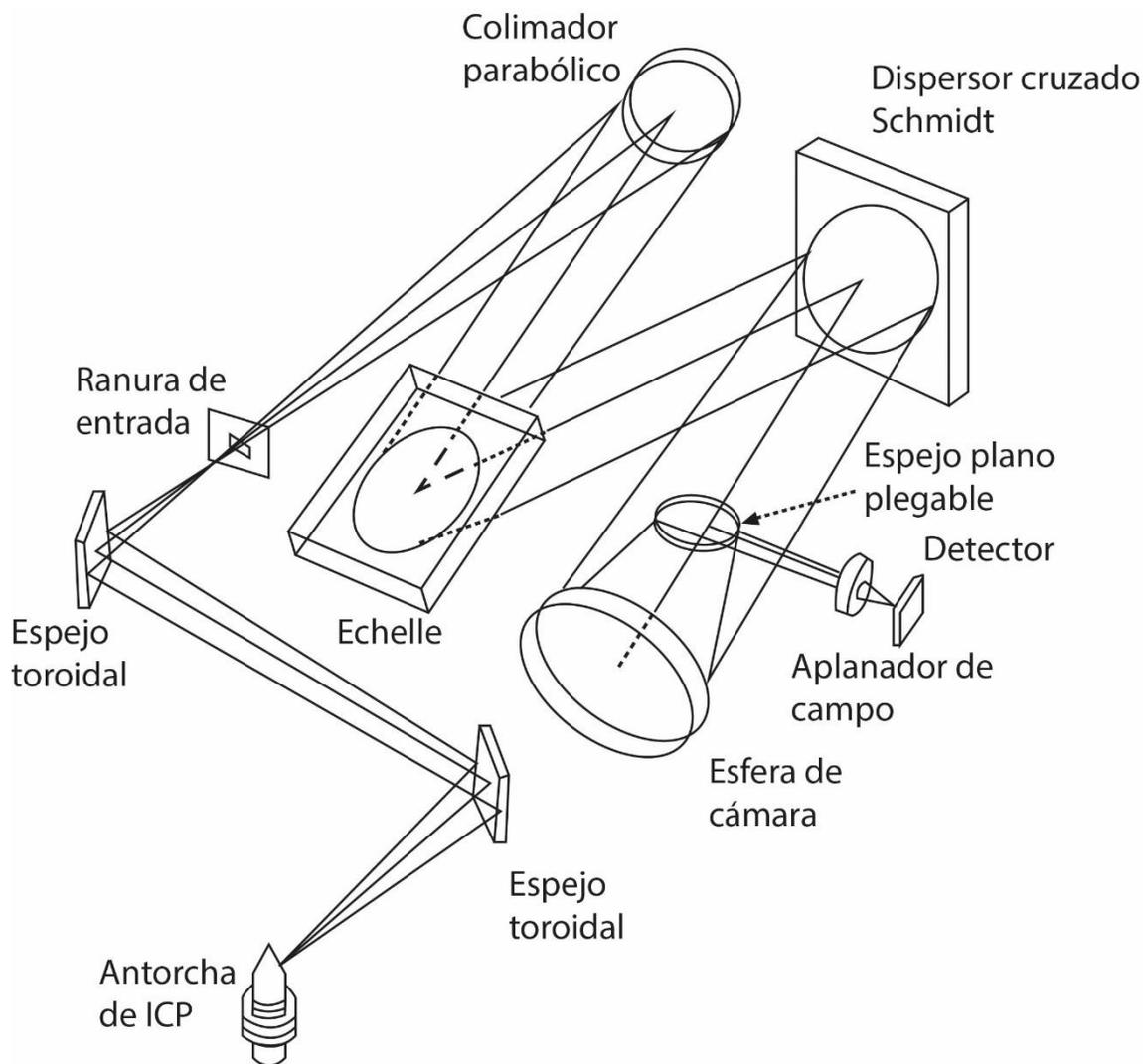


Figura 18. Arreglo óptico de tipo echelle (36).

Una vez que las radiaciones de distintas longitudes de onda fueron separadas, lo que sigue es que este cúmulo de radiaciones previamente separadas deben ser detectadas; esto se hace con detectores que no son otra cosa que dispositivos fotosensibles que absorben fotones y los convierten en electrones con una cierta eficiencia; estos fotoelectrones pueden ser medidos para indicar la intensidad de la radiación liberada por la muestra y con ello determinar la cantidad de cada elemento presente en la muestra problema (36).

Hay distintos tipos de detectores, los cuales generalmente están basados en tubos fotomultiplicadores o en arreglos de fotodiodos (36). El detector con el que cuenta el equipo ICP-OES-5100 AGILENT TECHNOLOGIES es un detector de dispositivo de carga de estado sólido Vista Chip II, el cual tiene cobertura de longitudes de onda de 167-785 nm (37). Dicho dispositivo se muestra en la Figura 19.

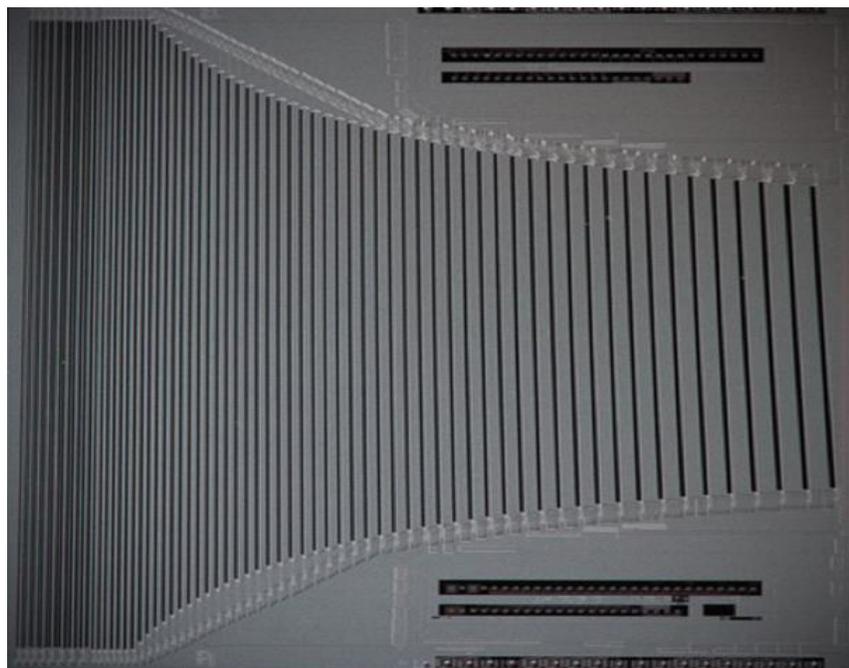


Figura 19. Detector de CCD de estado sólido Vista Chip II (37).

Posteriormente, la adquisición, procesamiento y edición de resultados se realiza en forma electrónica; el equipo realiza el procesamiento de los datos de análisis a través de un software determinado, en este caso el software con el que cuenta el equipo ICP-OES-5100 AGILENT TECHNOLOGIES es el denominado ICP Expert con el cual se realizan las operaciones anteriores (38). A continuación, se muestra una figura de la interfaz de este equipo.



Figura 20. Interfaz del software del equipo ICP-OES-5100 AGILENT TECHNOLOGIES (38).

C. Pruebas de desempeño técnico (PDTs) a 1 mg/L de los demás elementos presentes en el estándar multielemental QCS-26

A continuación, se presentan las PDTs a concentraciones de 1 mg/L para los demás elementos presentes en el estándar multielemental QCS-26, es decir, aparecen todos los elementos presentes en este estándar, los únicos elementos que a pesar de estar presentes en dicho estándar no aparecen, son los elementos normados.

Linealidad y sensibilidad

Tabla 32. Valores de linealidad y sensibilidad para Ag, Al, Ba y Be.

Elemento	Ag	Ag	Al	Al	Ba	Ba	Be	Be
λ (nm)	328.068	338.289	308.215	396.152	233.527	455.403	313.042	313.107
m	7813.23	972.90	657.18	3594.34	9648.82	280378.44	587819.84	295053.20
r	0.999973	0.999974	0.999979	0.999996	0.999972	0.999969	0.999945	0.999938

Tabla 33. Valores de linealidad y sensibilidad para Ca, Co, Cr y Cu.

Elemento	Ca	Ca	Co	Co	Cr	Cr	Cu	Cu
λ (nm)	317.933	396.847	228.615	238.892	205.560	267.716	324.754	327.395
m	3973.52	489936.37	1818.62	1223.75	1126.97	6996.67	6932.10	5520.81
r	0.99997	0.99995	0.99995	0.99998	0.99996	0.99999	0.99994	0.99993

Tabla 34. Valores de linealidad y sensibilidad para Fe, K, Mg y Mn.

Elemento	Fe	Fe	K	Mg	Mg	Mn	Mn
λ (nm)	238.204	259.940	766.491	279.553	280.270	257.610	259.372
m	3866.86	2701.29	11556.59	97362.68	24535.66	28136.53	18618.59
r	0.99999	0.99999	0.99998	0.99976	0.99998	0.99996	0.99996

Tabla 35. Valores de linealidad y sensibilidad para Mo, Ni, Pb, Sb y Se.

Elemento	Mo	Mo	Ni	Ni	Pb	Sb	Sb	Se
λ (nm)	202.032	204.598	216.555	231.604	220.353	206.834	217.582	196.026
m	1633.43	648.67	1317.85	531.06	229.25	264.19	160.08	179.99
r	0.99999	0.99997	0.99996	0.99997	0.99998	0.99982	0.99966	0.99996

Tabla 36. Valores de linealidad y sensibilidad para Ti, V y Zn.

Elemento	Ti	Ti	V	V	Zn	Zn
λ (nm)	334.941	336.122	292.401	311.837	202.548	213.857
m	56304.98	27022.58	6572.91	8909.32	3985.93	5105.88
r	0.99996	0.99998	0.99994	0.99991	0.99993	0.99992

Recobro y repetibilidad

Tabla 37. Concentraciones de las repeticiones 1.00 mg/L: DER y % Recobro para los elementos Ag, Al, Ba y Be.

Elemento	Ag	Ag	Al	Al	Ba	Ba	Be	Be
mg/L / λ (nm)	328.068	338.289	308.215	396.152	233.527	455.403	313.042	313.107
1.00	1.05	1.04	1.6	1.55	2.78	2.69	1.05	1.05
1.00	1.06	1.05	1.07	1.05	1.07	1.04	1.07	1.06
1.00	1.06	1.05	1.06	1.05	1.06	1.03	1.04	1.04
1.00	1.06	1.05	1.08	1.05	1.1	1.08	1.05	1.05
1.00	1.04	1.03	1.05	1.04	1.69	1.63	1.03	1.03
1.00	1.05	1.05	1.07	1.05	1.11	1.09	1.05	1.05
1.00	1.05	1.04	1.06	1.05	1.06	1.03	1.04	1.04
1.00	1.06	1.04	1.07	1.05	1.06	1.03	1.05	1.05
1.00	1.06	1.04	1.07	1.05	1.06	1.04	1.06	1.06
1.00	1.06	1.04	1.07	1.05	1.06	1.03	1.04	1.04
\bar{X}	1.055	1.043	1.12	1.099	1.305	1.269	1.048	1.047
s	0.007	0.007	0.17	0.16	0.554	0.532	0.01	0.01
DER	0.67	0.65	15.08	14.42	42.43	41.95	1.08	0.91
% Recobro	105.5	104.3	112	109.9	130.5	126.9	104.8	104.7

Tabla 38. Concentraciones de las repeticiones 1.00 mg/L: DER y % Recobro para los elementos Ca, Co, Cr y Cu.

Elemento	Ca	Ca	Co	Co	Cr	Cr	Cu	Cu
mg/L / λ (nm)	317.933	396.847	228.615	238.892	205.560	267.716	324.754	327.395
1.00	1.19	1.24	1.06	1.07	1.09	1.08	1.13	1.12
1.00	1.07	1.12	1.07	1.08	1.06	1.06	1.07	1.07
1.00	1.06	1.09	1.06	1.07	1.06	1.06	1.05	1.05
1.00	1.05	1.08	1.06	1.08	1.06	1.06	1.05	1.05
1.00	1.04	1.09	1.04	1.06	1.04	1.04	1.05	1.05
1.00	1.04	1.07	1.05	1.08	1.05	1.05	1.05	1.05
1.00	1.04	1.07	1.06	1.08	1.05	1.06	1.05	1.05
1.00	1.06	1.1	1.06	1.08	1.06	1.06	1.06	1.05
1.00	1.06	1.1	1.07	1.08	1.07	1.07	1.06	1.05
1.00	1.06	1.1	1.06	1.08	1.07	1.06	1.06	1.05
\bar{X}	1.067	1.106	1.059	1.076	1.061	1.06	1.063	1.059
s	0.04	0.05	0.009	0.007	0.01	0.01	0.02	0.02
DER	4.17	4.47	0.83	0.65	1.29	0.99	2.31	2.11
% Recobro	106.7	110.6	105.9	107.6	106.1	106	106.3	105.9

Tabla 39. Concentraciones de las repeticiones 1.00 mg/L: DER y % Recobro para los elementos Fe, K, Mg y Mn.

Elemento	Fe	Fe	K	Mg	Mg	Mn	Mn
mg/L / λ (nm)	238.204	259.940	766.491	279.553	280.270	257.610	259.372
1.00	1.38	1.42	10.15	2.33	2.28	1.08	1.09
1.00	1.05	1.08	10.19	1.06	1.05	1.06	1.07
1.00	1.05	1.08	10.05	1.06	1.04	1.05	1.06
1.00	1.06	1.08	10.49	1.06	1.05	1.06	1.06
1.00	1.13	1.15	10.68	1.04	1.04	1.04	1.05
1.00	1.05	1.07	10.02	1.03	1.04	1.06	1.06
1.00	1.04	1.07	10	1.05	1.03	1.04	1.05
1.00	1.05	1.07	10.05	1.05	1.05	1.06	1.06
1.00	1.05	1.08	10.1	1.07	1.05	1.07	1.06
1.00	1.04	1.07	10.1	1.04	1.04	1.06	1.05
\bar{X}	1.09	1.117	10.183	1.179	1.167	1.058	1.061
s	0.11	0.11	0.22	0.40	0.39	0.01	0.01
DER	9.65	9.77	2.20	34.32	33.52	1.16	1.13
% Recobro	109	111.7	1018.3	117.9	116.7	105.8	106.1

Tabla 40. Concentraciones de las repeticiones 1.00 mg/L: DER y % Recobro para los elementos Mo, Ni, Pb, Sb y Se.

Elemento	Mo	Mo	Ni	Ni	Pb	Sb	Sb	Se
mg/L / λ (nm)	202.032	204.598	216.555	231.604	220.353	206.834	217.582	196.026
1.00	1.06	1.05	1.08	1.07	1.08	1.01	0.97	1.04
1.00	1.09	1.09	1.09	1.06	1.08	1.08	1.08	1.04
1.00	1.08	1.07	1.09	1.07	1.07	1.08	1.1	1.06
1.00	1.09	1.08	1.09	1.06	1.06	1.1	1.1	1.06
1.00	1.06	1.06	1.07	1.06	1.07	1.07	1.03	1.04
1.00	1.07	1.07	1.07	1.06	1.06	1.06	1.07	1.07
1.00	1.08	1.09	1.09	1.06	1.06	1.09	1.08	1.02
1.00	1.08	1.08	1.09	1.07	1.07	1.1	1.07	1.07
1.00	1.09	1.09	1.09	1.07	1.06	1.11	1.05	1.05
1.00	1.09	1.09	1.09	1.06	1.06	1.12	1.07	1.04
\bar{X}	1.079	1.077	1.085	1.064	1.067	1.082	1.062	1.049
s	0.01	0.01	0.008	0.005	0.008	0.03	0.04	0.02
DER	1.11	1.32	0.78	0.49	0.77	2.88	3.63	1.52
% Recobro	107.9	107.7	108.5	106.4	106.7	108.2	106.2	104.9

Tabla 41. Concentraciones de las repeticiones 1.00 mg/L: DER y % Recobro para los elementos Ti, V y Zn.

Elemento	Ti	Ti	V	V	Zn	Zn
mg/L / λ (nm)	334.941	336.122	292.401	311.837	202.548	213.857
1.00	1.02	1.05	1.04	1.04	2.51	2.49
1.00	1.04	1.06	1.04	1.05	1.07	1.06
1.00	1.02	1.05	1.03	1.04	1.07	1.06
1.00	1.03	1.05	1.04	1.05	1.1	1.09
1.00	1.02	1.03	1.02	1.03	1.07	1.06
1.00	1.04	1.06	1.03	1.04	1.1	1.09
1.00	1.02	1.04	1.03	1.04	1.07	1.06
1.00	1.04	1.06	1.04	1.04	1.07	1.06
1.00	1.04	1.07	1.04	1.05	1.08	1.07
1.00	1.03	1.05	1.04	1.05	1.06	1.06
\bar{X}	1.03	1.052	1.035	1.043	1.22	1.21
s	0.009	0.01	0.007	0.007	0.45	0.45
DER	0.92	1.08	0.68	0.65	37.17	37.18
% Recobro	103	105.2	103.5	104.3	122	121

Controles de calidad

A continuación, se muestran los controles de calidad empleados en la parte experimental de este proyecto.

Control de calidad para As

Tabla 42. Control de calidad estándar 10 mg/L de As.

$\lambda = 193.696$ nm	As
Valor de ref	10.00
Std 10 mg/L	10.13
% DPR (Desviación porcentual relativa)	1.3
Criterio	se acepta

Tabla 43. Control de calidad disolución de interferencias

$\lambda= 193.696 \text{ nm}$	As
Valor de ref	10
Interf.	11.38
Interf.	11.51
% recobro	113.8
% recobro	115.1
Criterio	se acepta
Criterio	se acepta

Tabla 44. Controles de calidad disoluciones de blancos.

$\lambda= 193.696 \text{ nm}$	As
LD (mg/L)	0.01
LC (mg/L)	0.05
Blanco in.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta

Tabla 45. Controles de calidad disoluciones de verificación inicial y verificación continua.

As 193.696 nm	Valor de ref	2
Verif. Inicial	% recobro	103.00
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	103.50
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	103.50
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	101.00
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	98.50
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	100.00
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	101.50
	Criterio	se acepta

Control de calidad para Cd

Tabla 46. Control de calidad estándar 1 mg/L de Cd.

$\lambda = 214.439 \text{ nm}$	Cd
Valor de ref	1.00
Std 1 mg/L	1.00
% DPR	0
Criterio	se acepta

Tabla 47. Controles de calidad disoluciones de blancos.

$\lambda = 214.439 \text{ nm}$	Cd
LD (mg/L)	0.003
LC (mg/L)	0.01
Blanco in.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta

Tabla 48. Controles de calidad disoluciones de verificación inicial y verificación continua.

Cd 214.439 nm	Valor de ref	0.5
Verif. Inicial	% recobro	102.00
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	102.00
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	104.00
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	104.00
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	102.00
	Criterio	se acepta

Control de calidad para Tl

Tabla 49. Control de calidad estándar 10 mg/L de Tl.

$\lambda=190.794$ nm	Tl
Valor de ref	10.00
Std 10 mg/L	10.09
% DPR	0.9
Criterio	se acepta

Tabla 50. Control de calidad disolución de interferencias.

$\lambda=190.794$ nm	Tl
Valor de ref	10
Interf.	10.04
Interf.	10.53
% recobro	100.4
% recobro	105.3
Criterio	se acepta
Criterio	se acepta

Tabla 51. Controles de calidad disoluciones de blancos.

$\lambda=190.794$ nm	TI
LD (mg/L)	0.01
LC (mg/L)	0.04
Blanco in.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta
Blanco con.	<LD
Criterio	se acepta

Tabla 52. Controles de calidad disoluciones de verificación inicial y verificación continua.

TI 190.794 nm	Valor de ref	2
Verif. In.	% recobro	98.50
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	96.00
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	95.50
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	99.00
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	102.00
	Criterio	se acepta
Verif. Cont.	% recobro	100.50
	Criterio	se acepta

Referencias

1. **Moore, G. L.** *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. Amsterdam, Holanda : Elsevier, 1989.
2. **JCGM.** Evaluación de datos de medición. El papel de la incertidumbre de medida en la evaluación de la conformidad. [Online] Mayo 4, 2012.
<https://www.cem.es/sites/default/files/jcgm2015.pdf>.
3. **Working Group 1 of the Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM/WG 1).** Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. *JCGM 100:2008*. 2008.
4. **NDT Resource Center.** Accuracy, Error, Precision, and Uncertainty. *Accuracy, Error, Precision, and Uncertainty*. [Online] <https://www.nde-ed.org/GeneralResources/ErrorAnalysis/UncertaintyTerms.htm>.
5. **Harvey, David.** Chemistry Libre Texts. *Chemistry Libre Texts*. [Online] Enero 7, 2020.
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.1_\(Harvey\)/10%3A_Spectroscopic_Methods/10.07%3A_Atomic_Emission_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey)/10%3A_Spectroscopic_Methods/10.07%3A_Atomic_Emission_Spectroscopy).
6. **CK-12 Foundation by Sharon Bewick, Richard Parsons, Therese Forsythe, Shonna Robinson, and Jean Dupon.** Chemistry LibreTexts. *Chemistry LibreTexts*. [Online] 10 16, 2019.
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_\(CK-12\)/05%3A_Electrons_in_Atoms/5.05%3A_Atomic_Emission_Spectra](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_(CK-12)/05%3A_Electrons_in_Atoms/5.05%3A_Atomic_Emission_Spectra).
7. **METRYCAL.** La Regla de Decisión en Evaluaciones de la Conformidad. [Online] [Cited: 02 13, 2020.] www.metrycal.com.
8. **Mike Kramer, Perry Johnson.** Statements of conformity. *Statements of conformity*. s.l. : Perry Johnson Laboratory Accreditation, Inc., Mayo 22, 2018.
9. **Wolfgang A. Schmid, Ruben J. Lazos Martínez.** Guía para estimar la incertidumbre de la medición. El Marqués, Querétaro, México : CENAM, Febrero 2004.
10. **NIST.** The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty. *The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty*. [Online] <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Info/Constants/definitions.html>.
11. **Bell, Stephanie.** A Beginner's Guide to Uncertainty of Measurement. *A Beginner's Guide to Uncertainty of Measurement*. Teddington, Middlesex, Reino Unido : National Physical Laboratory, Agosto 1999.
12. *Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods.* **Shrivastava A, Gupta VB.** 2011, Chron Young Sci , pp. 2:21-5.
13. **INECC-CCA.** Guía para la implantación, validación y verificación del desempeño continuo de un método analítico. . 2010.

14. **Constantinos A. Georgiou, Georgios P. Danezis.** *Comprehensive Analytical Chemistry*. s.l. : Elsevier, 2015.
15. **Mahesh.** Medium. *Everything You Need To Know about Hypothesis Testing — Part I*. [Online] Septiembre 10, 2019. <https://towardsdatascience.com/everything-you-need-to-know-about-hypothesis-testing-part-i-4de9abebbc8a>.
16. **Alcocer, M. en I. Miguel Ángel Iribién.** Tecnologías de remediación de suelos contaminados más utilizadas. [Online] http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3946/1/2_tecnologias_de_remediacion_authorized-on-auditoria.pdf.
17. *Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados.* **Colaboradores, P.P. Morillas y.** 1era edición., España : Eurolab, 2016.
18. **ICSA.** Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.* [Online] <https://www.icsa.es/laboratorios-analiticos/consultoria-de-laboratorios/norma-iso-17025>.
19. **Norma Internacional ISO/IEC 17025:2017.** Ginebra, Suiza : s.n., 11 2017.
20. **Ley de Infraestructura de la Calidad.** México : s.n., 2020.
21. **La Guía Metas. Metas. Criterios para la declaración de la conformidad.** [Online] junio 2003.
22. **SEMARNAT. NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004.** Marzo 2, 2007.
23. **BERGHOF.** Theory of Sample Preparation Using Acid Digestion, Pressure Digestion and Microwave Digestion (Microwave Decomposition). *Theory of Sample Preparation Using Acid Digestion, Pressure Digestion and Microwave Digestion (Microwave Decomposition).*
24. *Risk calculations for conformity assessment in practice.* **Alexandre Allard, Nicolas Fischer, Ian Smith , Peter Harris ,and Leslie Pendrill.** s.l. : EDP Sciences., 2019. Risk calculations for conformity assessment in practice. pp. 1-8.
25. **Álvaro Silva Ribeiro, Manfred Gölze.** *Technical Report No. 01/ 2017. Decision rules applied to conformity assessment.* Bruselas, Bélgica. : EUROLAB General Secretariat, 2017.
26. **Gamba, Química Johanna Paola Abella.** INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN EN LA EVALUACIÓN DE LA CONFORMIDAD. *INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN EN LA EVALUACIÓN DE LA CONFORMIDAD.* s.l., Colombia : Instituto Nacional de Metrología de Colombia.
27. *The role of measurement uncertainty in conformity assessment-Decision Rule Application.* **Ibrahim, Sani.** 2019, 10.13140/RG.2.2.28933.09444, pp. 1-32.
28. **Universidad de Granada. Estadística.** Práctica 6. Constraste de hipótesis. [Online] 2018. [Cited: 11 11, 2019.] <http://wpd.ugr.es/~bioestad/guia-spss/practica-6/>.
29. **ILAC. Guidelines on Decision Rules and Statements of Conformity.** *Guidelines on Decision Rules and Statements of Conformity.* Silverwater, Australia : ILAC, Agosto 2019.

- 30. LABQA.** Estimación de incertidumbre de medida para la medición de elementos por espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente. *Estimación de incertidumbre de medida para la medición de elementos por espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente.* Ciudad de México, México : s.n., Septiembre 9, 2017.
- 31. CENAM.** *Guía Técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.* México : **Entidad Mexicana de Acreditación, 2008.**
- 32.** *Metodología para evaluar la competencia técnica utilizando rondas de comparación internas, un ejemplo para termometría.* **Vásquez, C.P.** 2009, Ingeniería, Revista de la Universidad de Costa Rica. , pp. Vol. 19, n° 1, pp: 79-85.
- 33. Agilent. Agilent | Chemical Analysis, Life Sciences and Diagnostics. Agilent | Chemical Analysis, Life Sciences and Diagnostics.** [Online] 2021. [Cited: 01 30, 2021.] [https://www.agilent.com/en-us/agilent404?s=www.agilent.com/Agilent404?s=https://www.agilent.com/en/products/icp-oes/icp-oes-supplies/nebulizers/icp-oes-nebulizers-accessories.](https://www.agilent.com/en-us/agilent404?s=www.agilent.com/Agilent404?s=https://www.agilent.com/en/products/icp-oes/icp-oes-supplies/nebulizers/icp-oes-nebulizers-accessories)
- 34. Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry. MANNING, T.J., GROW, W.R. 1–19, s.l. :** Chem. Educator, 1997, Vol. 2.
- 35. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. J. Manning, Thomas and R. Grow, Willian.** 1-19, s.l. : Chem. Educator, 1997, The Chemical Educator, Springer-Verlag New York, Inc., Vol. 2, p. 19.
- 36. Fredeen, Charles B. Boss and Kenneth J.** Concepts, Instrumentation and Techniques. *Concepts, Instrumentation and Techniques.* s.l., USA : Perkin Elmer, 2004.
- 37. Agilent Technologies.** CCD and CID solid-state detectors. Agosto 1, 2012.
- 38. LABQA.** LABQA-PII-AT-01. USO Y MANTENIMIENTO DEL EQUIPO ICP-OES 5100 AGILENT TECHNOLOGIES. . Octubre 18, 2014.