

64
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE ARSENICO, CADMIO, COBRE,
CROMO, MERCURIO Y PLOMO POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA
EN MUESTRAS CERTIFICADAS

I N F O R M E
DE LA PRACTICA PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA
P R E S E N T A
SUSANA JIMENEZ ALDANA



MEXICO, D. F.

1996

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

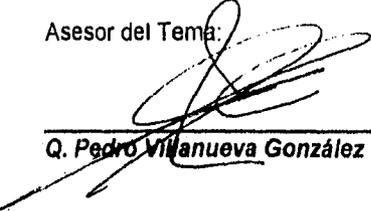
JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. **Rebeca Ugalde Vargas**
Vocal: Prof. **Pedro Villanueva González**
Secretario: Prof. **José Alejandro Baeza Reyes**
1er. Suplente: Prof. **Victor Manuel Ugalde Saldívar**
2do Suplente: Prof. **José de Jesús García Valdés**

Sitio donde se desarrolló el Tema:

Desarrollo Ecológico Industrial, S.A. de C.V.

Asesor del Tema:



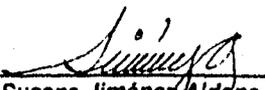
Q. Pedro Villanueva González

Supervisor Técnico:



Q.F.B. Manuel García García

Sustentante:



Susana Jiménez Aldana

AGRADECIMIENTOS

A Dios por mi vida y todo lo recibido...

A mis padres: Mariacruz y Adolfo por su amor y apoyo.

A mis hermanos: Patricio (q.e.p.d.), Adolfo, Héctor y Césarito; por una historia en común.

A todos y cada uno de mis compañeros por haberme regalado sus experiencias, porque con ellas modificaron mi existencia.

A Ricardo por compartir conmigo la emoción de Amar.

A María Sol por su contribución a este trabajo y por su amistad incondicional en todo momento.

Al Q. Pedro Villanueva por su paciencia y conocimientos transmitidos.

Al Q.F.B. Manuel García por su experiencia profesional y con afecto por su amistad.

Al Ing. Ignacio Sarmiento por las facilidades recibidas en DEISA para la elaboración de este trabajo.

A mí misma por el compromiso con la vida.

SERVICIO

**Toda la naturaleza es un anhelo de servicio
sirve la nube, sirve el viento, sirve el surco.**

**Donde haya un árbol que plantar,
Plántalo Tú;
donde haya un yerro que enmendar,
Enmiéndalo Tú;
donde haya un esfuerzo que todos esquivan,
acéptalo Tú.**

**Se el que aparte la piedra del camino,
el odio entre los corazones,
y las dificultades del problema.**

**El servir no es faena de seres inferiores.
Dios, que da el fruto y la luz, sirve,
pudiera llamársele así : El Que Sirve;
y tiene los ojos fijos en nuestras manos,
y nos pregunta cada día :**

¿ Serviste hoy ? ¿ A quien ?

¿ al árbol, al Amigo, a tu Madre ?

Gabriela Mistral

INDICE

	Introducción	1
I	Generalidades	
A)	Fundamentos	3
a)	Ley de Lambert-Beer	4
1)	Ley de Lambert	
2)	Ley de Beer	
3)	Desviaciones de la Ley de Lambert-Beer	6
b)	Partes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica	7
1)	Fuente de radiación	7
2)	Monocromador	
3)	Sistema Óptico	
4)	Detección	
5)	Sistema de Lectura y Registro	8
6)	Sistemas de Atomización	
6.1)	Flama	
6.1.1)	Nebulizador	
6.1.2)	Cámara de Spray	
6.1.3)	Quemador	9
6.2)	Generador de Vapor e Hidruros	10
6.2.1)	Arsénico	11
6.2.2)	Mercurio	12
6.3)	Horno de grafito	
c)	Interferencias	13
1)	Químicas	
2)	Por ionización	14
3)	Físicas	
4)	Espectrales	
4.1)	Absorción no específica	15
4.1.1)	Corrección de fondo de fuente continua	
4.1.2)	Corrección de fondo de Zeeman	16
4.1.1)	Corrección de fondo de Smith-Hieftje	
5)	Interferencias para cada uno de los metales analizados	16
5.1)	Arsénico	
5.2)	Cadmio	17
5.3)	Cobre	
5.4)	Cromo	
5.5)	Mercurio	
5.6)	Plomo	18
B)	Estadística	18
a)	Error experimental	

b)	Promedio o Media Aritmética	19
c)	Distribución Normal	
d)	Desviación Promedio	21
e)	Varianza y Desviación Estándar	
f)	Replicación	22
g)	Diseño Experimental	23
C)	Optimización Analítica	24
a)	Exactitud	
b)	Precisión	
1)	Repetibilidad	
2)	Reproducibilidad	
3)	Cálculos de Exactitud y Repetibilidad	25
4)	Precisión (Reproducibilidad)	26
II	Metodología de Análisis	
A)	Condiciones de Análisis y Reporte establecidas por el CENAM	27
B)	Determinación de Cadmio, Cobre, Cromo y Plomo por Aspersión directa en flama Aire-Acetileno.	28
a)	Material y Equipo	
b)	Gases reactivos y Soluciones Patrón	
c)	Procedimiento	29
C)	Determinación de Arsénico por Generación de Hidruros	30
a)	Material y Equipo	
b)	Gases reactivos y Soluciones Patrón	
c)	Procedimiento	32
B)	Determinación de Mercurio por Absorción Atómica del Vapor frío	33
a)	Material y Equipo	
b)	Gases reactivos y Soluciones Patrón	
c)	Procedimiento	34
E)	Cálculos	35
III	Resultados	
A)	Arsénico	
a)	Gráficas de Calibración	36
b)	Determinación en una Muestra Certificada	39
c)	Exactitud y Repetibilidad	40
d)	Reproducibilidad	41
B)	Cadmio	
a)	Gráficas de Calibración	42
b)	Determinación en una Muestra Certificada	46
c)	Exactitud y Repetibilidad	47
d)	Reproducibilidad	48
C)	Cobre	
a)	Gráficas de Calibración	49
b)	Determinación en una Muestra Certificada	53

c)	Exactitud y Repetibilidad	54
d)	Reproducibilidad	55
D)	Cromo	
a)	Gráficas de Calibración	56
b)	Determinación en una Muestra Certificada	59
c)	Exactitud y Repetibilidad	60
d)	Reproducibilidad	61
E)	Mercurio	
a)	Gráficas de Calibración	62
b)	Determinación en una Muestra Certificada	65
c)	Exactitud y Repetibilidad	66
d)	Reproducibilidad	67
F)	Plomo	
a)	Gráficas de Calibración	68
b)	Determinación en una Muestra Certificada	71
c)	Exactitud y Repetibilidad	72
d)	Reproducibilidad	73
IV	Discusión de Resultados	74
A)	Exactitud	
B)	Repetibilidad	75
C)	Reproducibilidad	
V	Conclusiones	76
	Bibliografía	78

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Debido a la creciente problemática de la Contaminación Ambiental, es necesario que las Empresas que realizan Análisis Ambientales reporten resultados confiables que sirvan como referencia para prevenir y controlar las emisiones de la Industria, de ésta manera cada uno contribuye al mejoramiento del ambiente.

Tomando en consideración lo anterior, las Autoridades en Materia Ambiental convocaron a las Empresas y Organizaciones que analizan Agua Residual a participar en una prueba de Aptitud Técnica, con el fin de otorgar un Certificado que acredite a los Laboratorios con capacidad para realizar dichos análisis.

La prueba de Aptitud Técnica consistió en analizar algunos de los parámetros establecidos por la Norma NOM-031-ECOL-1993, entre los cuales se encuentran; Arsénico, Cadmio, Cobre, Mercurio y Plomo que fueron seleccionados para este trabajo.

Las muestras analizadas fueron preparadas y certificadas por el Centro Nacional de Metrología (CENAM), quien estableció las condiciones para el análisis y reporte de resultados, la metodología analítica a seguir sería la de la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-51-1981. Esta Norma hace referencia que la determinación de Cadmio, Cobre, Cromo, Cobre y Plomo se realice por aspersion directa en flama aire-acetileno, la de Mercurio por generación del vapor frío y la de Arsénico con el atomizador de grafito de alta temperatura.

Una vez concluidas las determinaciones, se realizó un estudio estadístico tomando en cuenta los criterios establecidos por el CENAM y haciendo uso de algunos conceptos utilizados en la Validación de Métodos Analíticos, para determinar la confiabilidad de los Resultados Analíticos emitidos.

Apoyandose en la información estadística obtenida se concluye que el Método cumple con los criterios preestablecidos en cada punto, por lo que se considera que es Exacto y Preciso. Tomando en consideración lo anterior este trabajo quedó establecido como método de calibración semestral.

Con base en todo lo anteriormente mencionado, el presente trabajo tiene por objeto

Analizar Cadmio, Cobre, Cromo y Plomo por Aspersión directa en flama aire-acetileno, Mercurio por generación de vapor frío y Arsénico por generación de hidruros en muestras sintéticas certificadas, de acuerdo a las especificaciones establecidas por el Centro Nacional de Metrología (CENAM). Asimismo, evaluar la Exactitud y la Precisión (Repetibilidad y Reproducibilidad) de los Métodos Analíticos empleados en las determinaciones a través de un estudio estadístico. Por último, establecer si la capacidad del Método Analítico satisface los requisitos para su aplicación en el Análisis de Agua Residual.

GENERALIDADES

/ GENERALIDADES

A) Fundamentos

La Absorción Atómica es una técnica analítica que implica la absorción de luz por átomos libres.

Un átomo tiene un núcleo central compuesto por protones cargados positivamente y neutrones; rodeando al núcleo en orbitales definidos están los electrones cargados negativamente.

Los átomos neutros tienen igual número de protones y electrones. Los electrones más alejados del núcleo son llamados electrones de valencia.

Un átomo se encuentra en estado basal cuando su nivel de energía es el más bajo (E_0). Los átomos absorben cantidades discretas de calor o luz con lo cual los electrones de valencia pasan a niveles de mayor energía (E_1). Ahora este átomo está excitado.

Los niveles de energía están cuantizados de acuerdo al número de protones y electrones presentes en el átomo.

Cada elemento tiene un arreglo específico de electrones y protones, por tanto un arreglo de niveles energéticos característico para cada uno de ellos.

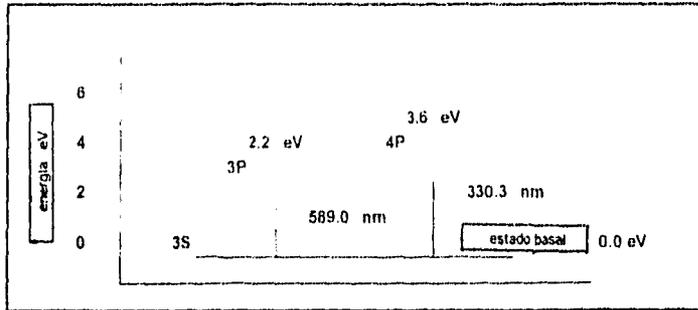
La cantidad de luz absorbida es proporcional al espacio entre los niveles energéticos. Mientras más amplio es el espacio más corta la longitud de onda.

La energía a la cual se lleva a cabo la absorción, corresponde exactamente a la energía requerida para llevar un electrón del estado basal al de un estado excitado.

Cada transición entre diferentes estados energéticos se caracteriza por una cantidad de energía diferente y por lo tanto por una longitud de onda distinta.

Las líneas que se originan a partir del estado basal hacia otros niveles energéticos son las que interesan en un análisis por Absorción Atómica y se denominan líneas de resonancia.

Para cada elemento existe un espectro atómico característico el cual comprende un número de líneas discretas, de las cuales algunas son líneas de resonancia.



Algunos de los posibles estados de energía para el átomo de sodio.

a) Ley de Lambert y Beer

La espectroscopia analítica cuantitativa se basa en dos leyes fundamentales, las cuales relacionan el cambio de energía radiante de un haz de luz monocromática al variar el camino óptico y la concentración de la muestra.

1) Ley de Lambert

La cantidad de luz absorbida por un medio transparente es independiente de la intensidad y de la luz incidente, la cantidad de luz absorbida es igual por cada unidad de espesor del medio, la cual pasa a través de él.

$$A = \log \frac{I_0}{I_t}$$

Donde:

- A = Absorbancia
- I_0 = Intensidad incidente
- I_t = Intensidad transmitida

2) Ley de Beer

La cantidad de luz absorbida es proporcional al número de átomos con capacidad de absorber en la muestra.

Si combinar ambas leyes nos proporciona una relación matemática que convierte la intensidad de la luz en concentración

$$A \propto C$$

$$A = k C = \epsilon b C$$

Donde.

A	=	Absorbancia
k	=	Constante
ϵ	=	Absortividad molar (constante)
b	=	Distancia de lectura (constante)
C	=	Concentración

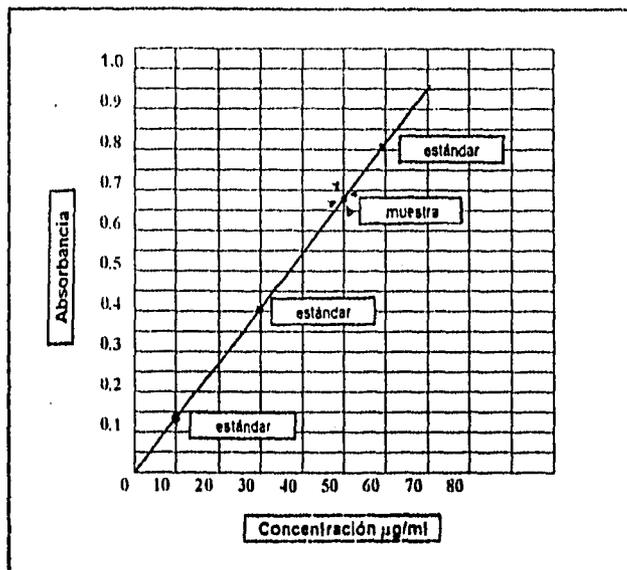
Bajo ciertas condiciones ϵ y b pueden ser consideradas constantes. De este modo existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración.

La absorbancia es una medida de la cantidad de luz absorbida por los átomos para condiciones preestablecidas.

En la práctica la concentración de un analito en una muestra se obtiene por comparación de la absorbancia de la muestra con la de soluciones de concentración conocida (estándares). Convencionalmente, la calibración y la comparación contra los estándares puede hacerse gráficamente.

Para cada situación analítica debe prepararse una curva de calibración tomando en cuenta la concentración esperada en la muestra.

La ecuación de Lambert-Beer produce una gráfica lineal, de la cual se puede obtener la concentración de la muestra por una simple interpolación de la absorbancia en el gráfico obtenido (curva de calibración).



Curva estándar o de calibración

3) *Desviaciones de la ley de Lambert-Beer*

Si se gráfica la absorbancia en función de la concentración en un intervalo muy amplio de tal manera que la concentración se haga máxima (o tienda a un máximo), se observa una desviación hacia un lado de la pendiente hasta hacerse asintótica.

Esta desviación puede deberse a alguna de las siguientes causas:

- ° Condiciones ambientales: por ejemplo Temperatura, Presión, Naturaleza del disolvente, etc.
- ° Errores instrumentales: tales como dispersión de la radiación, detector, selección de la longitud de onda, control del slit, la electrónica y la confiabilidad del sistema óptico.
- ° Radiaciones no monocromáticas.
- ° Alta concentración del analito.

Si se controlan las tres primeras solo quedará como variable importante la concentración alta, lo cual se soluciona realizando diluciones de la muestra para introducir al rango de concentraciones en el cual la relación absorbancia- concentración sea lineal.

La espectroscopia de Absorción Atómica puede ser expresada por tres principio básicos:

** Todos los átomos absorben luz*

** La longitud de onda a la cual la luz se absorbe es específica para un elemento en particular.*

** La cantidad de luz que se absorbe es proporcional a la concentración de átomos presentes*

Un espectrofotómetro de Absorción Atómica es un instrumento que utiliza estos principios para analizar la concentración de metales en solución.

b) Partes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica

1) Fuente de radiación

En espectroscopia Analítica son utilizadas dos tipos de fuentes de radiación; Continuas y de Línea.

En Absorción Atómica se utilizan fuentes de línea las cuales emiten energía a determinadas longitudes de onda o líneas analíticas; las más empleadas son las lámparas de cátodo hueco y las de descarga sin electrodo.

Como cada metal tiene su propia longitud de onda de absorción característica , se utiliza como fuente luminosa una lámpara compuesta de dicho elemento.

2) Monocromador

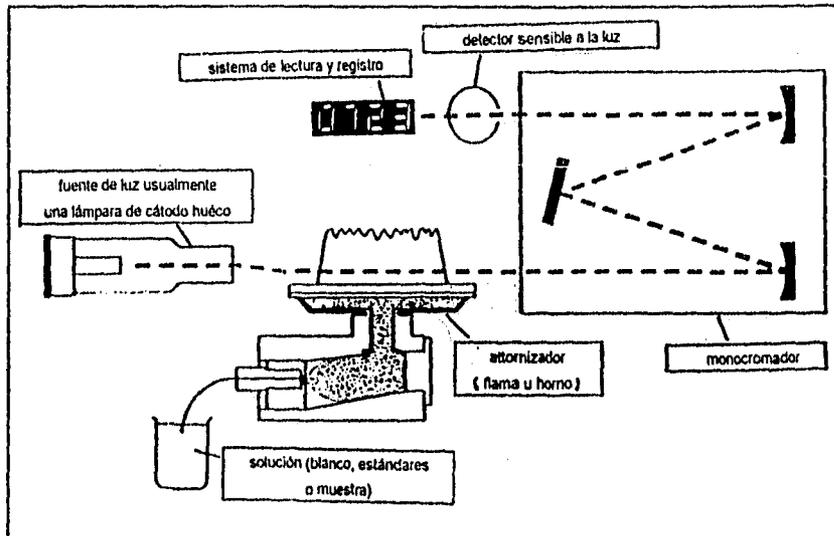
La función del Monocromador es aislar una única línea de resonancia del resto de las líneas emitidas por una lámpara de cátodo hueco.

3) Sistema óptico

Tiene por objeto recolectar la luz de la fuente de radiación, hacerla incidir a través de una muestra y enfocarla hacia el monocromador para ser dispersada y analizada en una cierta línea analítica de interés.

4) Detector

Se emplea un detector sensible a la radiación que la transforma en señal eléctrica después es amplificada para que pueda dar una medida cuantitativa de absorción.



Partes principales de un espectrofotómetro de absorción atómica

5) **Sistema de lectura y registro**

Interpreta la señal una vez amplificada.

6) **Sistemas de Atomización**

Su función es llevar al elemento de interés a su estado basal.

6.1) **Flama**

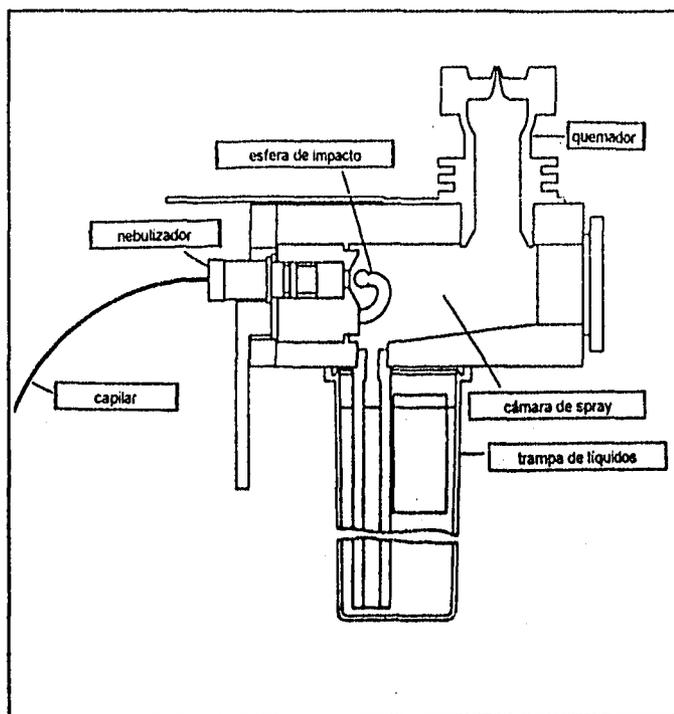
Consta de una serie de componentes los cuales llevan a cabo el proceso de atomización.

6.1.1) **Nebulizador**

Es un dispositivo neumático que introduce la muestra en solución dentro de una cámara de mezclado (Cámara de Spray) en forma de una fina niebla o spray.

6.1.2) **Cámara de Spray**

El rocío es acarreado por el gas oxidante (Aire u Oxido Nitroso) dentro de la cámara donde choca contra la esfera de impacto rompiendo las gotas grandes en otras más pequeñas.



Sección transversal de la cámara de spray/sistema de atomización por Flama

Dentro de la cámara penetra el acetileno mezclándose con el oxidante y la muestra nebulizada.

Tiene además la función de eliminar las gotas de mayor tamaño que no pueden llegar al quemador.

6.1.3) Quemador

La mezcla gases-muestra es acarreada hacia el quemador donde el oxidante y el combustible reaccionan violentamente, dando lugar a la formación de la flama.

Una flama es la reacción exotérmica y continua de un gas oxidante con un gas reductor o combustible.

Las características más importantes de una flama para análisis por Absorción Atómica son: Temperatura, Carácter oxidante o reductor (Estequiometría de Flama), Posición de lectura y Distancia de lectura.

La temperatura de una flama depende fundamentalmente de la naturaleza de los gases que la componen, estequiometría o proporción de gases y posición espacial

El carácter oxidante o reductor de la flama depende de las proporciones relativas de los gases oxidante (Aire u óxido nítrico) y combustible (Acetileno).

Una flama estequiométrica cuenta con las proporciones exactas para la combustión total. Si tiene más combustible que la proporción estequiométrica, se le conoce como rica en combustible o reductora y si se tiene más oxidante se le denomina flama oxidante

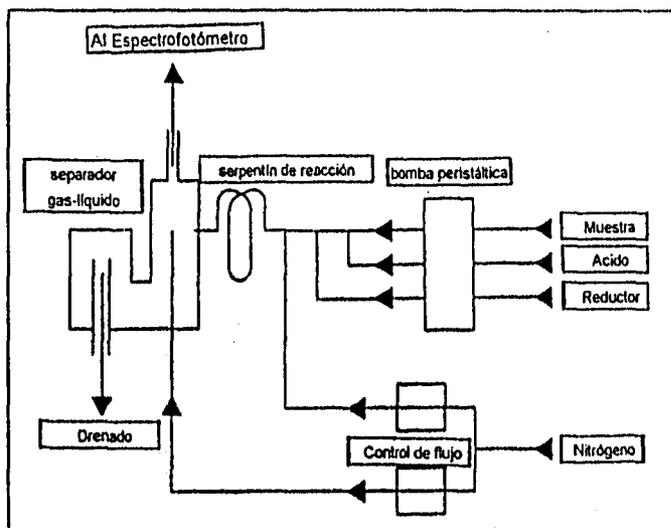
La flama estequiométrica puede distinguirse cuando la zona interconal es igual a la zona de combustión primaria. La flama se vuelve oxidante cuando la zona interconal se confunde con la zona de combustión primaria. Si la zona interconal se vuelve amarilla y luminosa, la flama pasa a ser reductora.

Los sistemas de atomización que a continuación se mencionan surgen como una necesidad ante la limitada sensibilidad del sistema por flama. A estos sistemas se les considera alternos ya que no necesariamente sustituyen a la flama; sino que son opcionales ante la exigencia de analizar elementos en concentraciones muy bajas (ppb y en algunos casos ppt).

6.2) Generador de Vapor e Hidruros.

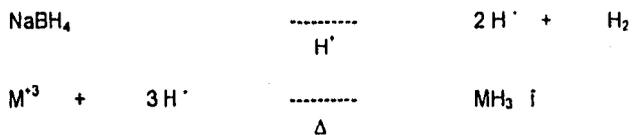
Para algunos elementos se requiere determinar concentraciones que están por debajo de los límites de detección que presenta el método de flama. Para estos elementos la técnica de generación de vapor mejora la concentración detectable. Antimonio, Arsénico, Bismuto, Germanio, Plomo, Selenio y Telurio pueden determinarse reduciendo el elemento al hidruro gaseoso correspondiente y disociándolo en una celda de cuarzo a la cual se le suministra calor.

La reducción se efectúa haciendo reaccionar por lo general borohidruro de sodio con el analito en un medio ácido. La reacción se lleva a cabo en unos cuantos segundos a temperatura ambiente. Una corriente continua de Nitrógeno acarrea al hidruro gaseoso y lo lleva a la celda calentada por una flama aire-acetileno, la señal de absorción se cuantifica en forma continua mientras el vapor pasa a través de la celda de cuarzo.



Generador continuo de vapor-hidruros

En este método se llevan a cabo las siguientes reacciones:



Donde:

M = Sb, As, Bi, Ge, Pb, Se o Te

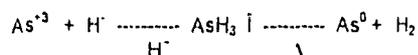
6.2.1) Arsénico

En la determinación de Arsénico; el ácido arsenioso donde el estado de oxidación del arsénico es As (III) se convierte instantáneamente en su hidruro volátil con el reactivo de borohidruro de sodio en solución ácida. El Hidruro se purga continuamente con argón o nitr3geno en un atomizador apropiado de un espectrofot3metro de absorci3n at3mica y se convierte en los átomos libres en fase gaseosa.

El reductor borohidruro de sodio, por una rápida generación de los hidruros hace que sea mínima la dilución de los hidruros con el gas portador lo que proporciona una determinación rápida y sensible.

A la temperatura ambiente y a valores de pH de 1 ó menores, el ácido arsénico, estado de oxidación As (V), se reduce con relativa lentitud por el borohidruro sódico a As (III), que es transformado instantáneamente en arsina. Los picos de absorción atómica de arsina son normalmente un cuarto o un tercio más bajos para As (V) cuando se compara con As (III). La determinación de arsenico total requiere que todos los compuestos de arsénico inorgánico estén en el estado de As (III). Las formas orgánicas e inorgánicas de arsénico se oxidan primero a As (V) por digestión con ácidos. El As (V) se reduce entonces cuantitativamente a As (III) con yoduro de sodio o potasio antes de la reacción con borohidruro de sodio.

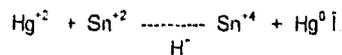
En este método se llevan a cabo las siguientes reacciones:



6.2.2) Mercurio

El Mercurio puede determinarse en el mismo generador usado para el método de hidruros, en este caso no es necesario el calentamiento de la celda de cuarzo, debido a que el Mercurio es reducido hasta el estado libre con cloruro estannoso en medio ácido, el vapor producido es acarreado dentro de la celda de cuarzo con una corriente continua de Nitrógeno

Se lleva a cabo la siguiente reacción:



La señal que se obtiene es continua al igual que para flama y es integrada dentro de un periodo de tiempo establecido previamente.

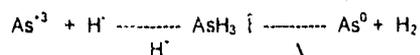
6.3) Horno de grafito.

Tiene como función generar una población de átomos libres del analito para medir la absorbancia; se lleva a cabo en tres etapas principales: Secado, Calcinado y Atomizado.

El reductor borohidruro de sodio, por una rápida generación de los hidruros hace que sea mínima la dilución de los hidruros con el gas portador lo que proporciona una determinación rápida y sensible.

A la temperatura ambiente y a valores de pH de 1 ó menores, el ácido arsénico, estado de oxidación As (V) se reduce con relativa lentitud por el borohidruro sódico a As (III), que es transformado instantáneamente en arsina. Los picos de absorción atómica de arsina son normalmente un cuarto o un tercio más bajos para As (V) cuando se compara con As (III). La determinación de arsenico total requiere que todos los compuestos de arsénico inorgánico estén en el estado de As (III). Las formas orgánicas e inorgánicas de arsénico se oxidan primero a As (V) por digestión con ácidos. El As (V) se reduce entonces cuantitativamente a As (III) con yoduro de sodio o potasio antes de la reacción con borohidruro de sodio.

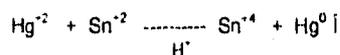
En este método se llevan a cabo las siguientes reacciones.



6.2.2) Mercurio

El Mercurio puede determinarse en el mismo generador usado para el método de hidruros, en este caso no es necesario el calentamiento de la celda de cuarzo, debido a que el Mercurio es reducido hasta el estado libre con cloruro estannoso en medio ácido, el vapor producido es acarreado dentro de la celda de cuarzo con una corriente continua de Nitrógeno

Se lleva a cabo la siguiente reacción:



La señal que se obtiene es continua al igual que para flama y es integrada dentro de un periodo de tiempo establecido previamente.

6.3) Horno de grafito.

Tiene como función generar una población de átomos libres del analito para medir la absorbancia; se lleva a cabo en tres etapas principales: Secado, Calcinado y Atomizado.

c) **Interferencias.**

1) **Químicas**

Muchos metales pueden determinarse por aspersión de la muestra en una flama aire-acetileno. La interferencia más problemática es la llamada "química" que se origina por la ausencia de absorción de átomos unidos en combinación molecular en la flama.

Tal dificultad puede aparecer cuando la flama no tiene la temperatura suficiente para disociar las moléculas o cuando el átomo disociado se oxida de inmediato, dando un compuesto que no se disocia a la temperatura de trabajo.

Estas interferencias pueden reducirse, eliminarse y/o compensarse de alguna de las siguientes formas:

° Temperatura de la flama. Utilizando una flama de mayor temperatura lo que favorece la descomposición de las moléculas refractarias con la posterior liberación de los átomos, sin embargo existe el inconveniente de que se pierde sensibilidad por la ionización del analito.

° La flama oxido nitroso acetileno puede ser útil para reducir al mínimo determinados tipos de interferencias químicas observadas con la flama aire-acetileno. Por ejemplo la interferencia provocada por concentraciones elevadas de fosfato en la determinación de calcio en aire-acetileno no tiene lugar con oxido nitroso-acetileno

° Estequiometría de la flama. Trabajar con flamas reductoras favorece la descomposición de los óxidos estables.

° Región de la flama. Los efectos de interferencias varían de una posición a otra en la flama.

° Adición de agentes quelantes o liberadores. La adición de elementos o compuestos específicos a la muestra que reaccionen con la especie interferente con una mayor fuerza que el analito para que este pueda ser liberado.

Por ejemplo la interferencia de fosfato en la determinación magnesio puede mejorarse añadiendo lantano a la muestra.

° Separaciones químicas. La extracción, intercambio iónico o precipitación de la muestra antes del análisis eliminarán este tipo de interferencias.

Las extracciones con metil isobutil cetona son muy útiles en el caso de interferencias de matrices salinas, por ejemplo, agua de mar. Este procedimiento también concentra la muestra de manera que se amplían los límites de detección.

2) *Por ionización.*

A temperaturas elevadas, los átomos pueden ser ionizados provocando un cambio en su respuesta espectral.

El bario y otros metales se ionizan en la flama reduciéndose de esta forma la población (potencialmente absorbente) del estado basal. La adición de un metal altamente ionizable (Potencial de ionización bajo) tal como el sodio, potasio o litio reduce considerablemente la ionización del analito.

3) *Físicas.*

Se deben principalmente a diferencias de viscosidad, tensión superficial, presión de vapor, temperatura entre muestra y estándares.

Variaciones de las propiedades físicas de las soluciones tienen efecto sobre la aspiración de la muestra, nebulización, transporte de la neblina, evaporación del solvente, vaporización del analito y dispersión de la luz.

Una baja viscosidad o tensión superficial implican alto flujo de muestra con mejor eficiencia de nebulización y viceversa. La absorbancia disminuye al incrementarse la viscosidad.

Las interferencias físicas se eliminan o compensan preparando los estándares lo más parecido posible a la muestra (Igualación de matrices).

Si los estándares no pueden igualarse a la muestra, entonces se debe utilizar el método de adición de estándares, que consiste en preparar los estándares en la misma matriz que la muestra.

En este método se asume que el analito adicionado (estándar) será afectado de igual forma que el analito de la muestra. El método es válido para corrección de interferencias físicas, pero no siempre para interferencias químicas.

El procedimiento consiste en tomar varias alícuotas de una muestra y adicionar a estas cantidades de concentración conocida de estándar a cada alícuota.

4) *Espectrales.*

Ocurren cuando una línea de absorción de algún componente de la matriz se traslapa con la línea de resonancia del analito.

Estas interferencias son muy raras en Absorción Atómica ya que las líneas de absorción son tan estrechas que difícilmente coinciden con las de otro elemento. Este

tipo de interferencias pueden suceder si el poder de resolución del sistema óptico no es apropiado

A continuación se enlistan algunos elementos con líneas de absorción muy cercanas:

Elemento	λ	Elemento	λ
Mo	285.28	Mg	285.21
Fe	324.73	Cu	324.73
Fe	352.43	Ni	352.45
Pd	340.46	Co	340.51

Estas interferencias pueden eliminarse seleccionando otra línea analítica o bien agregando igual cantidad de la especie interferente a estándares y blanco.

4.1) Absorción no específica.

Es una interferencia espectral pero esta se debe a moléculas y/o partículas que dispersan o absorben la radiación aumentando la lectura de absorbancia.

La absorción molecular y la difusión de la luz causada por partículas sólidas en la flama pueden conducir a valores de absorción excesivamente altos ya que la matriz y el analito absorben a la misma longitud de onda y la absorbancia resulta ser la suma de ambas. Cuando tales fenómenos ocurren es necesaria una corrección de fondo para obtener valores mas precisos.

Se emplean tres tipos de corrección de fondo:

4.1.1) Corrección de fondo de fuente continua

Utiliza una lámpara de cátodo hueco lleno de hidrógeno con un cátodo metálico o una lámpara de arco de deuterio.

Cuando la lámpara de cátodo hueco que es la fuente de líneas y la fuente continua están colocadas en el mismo trayecto óptico y en el mismo intervalo de tiempo, el fondo de la banda ancha de la señal elemental se sustrae electrónicamente y la señal resultante queda compensada en cuanto al fondo.

Debe utilizarse una corrección de fondo preferiblemente, cuando se analizan aguas con un contenido de sólidos disueltos por encima de un 1%. sobre todo en el caso de que la línea de resonancia primaria del elemento que interesa se encuentre por debajo de 240 nm.

4.1.2) Corrección de fondo de Zeeman

Su forma de corrección es similar a la de arco de Deuterio. Pero se utiliza un campo magnético sobre el sistema de atomización.

4.1.3) Corrección de fondo de Smith-Hieftje

Su funcionamiento es similar al sistema de arco de Deuterio, donde la misma lámpara de cátodo hueco actúa como corrector trabajando a corrientes altas.

5) Interferencias para cada uno de los metales analizados.

NOTA: En las muestras analizadas no se presentaron interferencias. Se citan ya que en un análisis de agua residual la probabilidad de encontrarlas es alta.

5.1) As Arsénico.

Las interferencias son mínimas ya que los hidruros de arsénico se separan de la solución que contiene la mayoría de las sustancias que pueden interferir. Cuando se hacen variar las matrices de ácidos aparecen ligeras variaciones de la respuesta.

Estas variaciones se controlan tratando de la misma manera los patrones y las muestras. Concentraciones bajas de metales nobles (aproximadamente 100 mg/l de Ag, Au, Pt, Pd, etc.), concentraciones de cobre, plomo y níquel de 1 mg/l o mayores concentraciones entre 0.1 y 1 mg/l de elementos que forman hidruros (Bi, Sb, Sn, Se y Te) pueden suprimir la respuesta de los hidruros de As. La interferencia por metales de transición depende en buena medida de la concentración de HCl. Las interferencias son menos pronunciadas usando el ácido a una concentración de 4 a 6N que con concentraciones más bajas. La presencia de As en las matrices de los otros pueden dar lugar a una supresión similar. Los óxidos de nitrógeno reducidos provenientes de la digestión con HNO_3 y los nitritos también suprimen la respuesta instrumental.

5.2) Cd Cadmio.

No se han reportado interferencias significativas en la determinación de cadmio por aspiración directa en flama aire-acetileno

5.3) Cu Cobre.

No se han reportado interferencias significativas en flama aire-acetileno, pero se ha observado que cuando una muestra contiene zinc y la relación Zn/Cu es alta se produce una disminución en la absorbancia, la cual puede ser minimizada usando una flama aire-acetileno oxidante.

5.4) Cr Cromo.

Cobalto, fierro y níquel (particularmente en presencia de ácido perclórico) pueden causar una disminución en la absorbancia del cromo. Esto puede eliminarse usando una flama oxidante aire acetileno o preferiblemente una flama oxido nitroso acetileno.

Algunos autores han encontrado interferencias de cobre, bario, aluminio, magnesio y calcio en flama aire acetileno, el poder eliminarlas depende en gran medida de la estequiometría de la flama.

La optimización de la estequiometría o el uso de una flama oxido nitroso-acetileno puede eliminar estas interferencias.

5.5) Hg Mercurio.

Rara vez se encuentran interferencias químicas al analizar mercurio por la técnica de vapor frío.

Se han reportado algunas interferencias causadas por Ag, As, Bi, Cu, i, Sb, y Se; el grado de interferencia depende del reductor empleado. Solo la plata interfiere de igual manera con cloruro estannoso y borohidruro de sodio, cobre, arsénico y bismuto causan menor interferencia con borohidruro de sodio. En algunos casos se ha presentado la completa supresión de la señal de mercurio en presencia de Ag, Pd, Pt, Rh o Ru en concentración de 1 g/l cuando se emplea borohidruro de sodio se cree se debe a la reducción de estos metales y a que subsecuentemente se amalgaman con el mercurio.

La interferencia causada por la plata puede eliminarse adicionando bromo. La plata se precipita como bromuro de plata mientras que el mercurio remanente en la solución se determina libre de interferencias.

5.6) Pb Plomo.

Los fosfatos, carbonatos, yoduros, fluoruros y acetatos disminuyen significativamente la absorbancia del plomo cuando se encuentran en concentraciones diez veces mayores que este. Estas interferencias son eliminadas en gran parte adicionando una solución de EDTA; de observarse que la concentración del plomo sea de 0.1 molar con respecto al EDTA.

A 217.0 nm pueden presentarse interferencias no específicas ya que algunos compuestos absorben fuertemente a esta longitud de onda. Cuando la muestra contenga una concentración alta de sólidos disueltos es necesario emplear corrección de fondo.

B) Estadística

Los números se usan en dos sentidos: para enumerar objetos y para determinar la magnitud de las medidas.

En la mayoría de los casos los Químicos no están interesados en los datos de enumeración sino en los de medida. La información importante para un Químico no viene de contar objetos sino de la consideración de un peso, de la lectura de una bureta, de la medida de volúmenes y de los instrumentos de medición, en general. Todas las operaciones citadas entrañan medidas y éstas llevan consigo una cierta dosis de incertidumbre.

a) Error Experimental.

En Química Analítica se clasifican los errores en determinados e indeterminados.

Los errores determinados se definen como aquellos que pueden ser evitados una vez que son conocidos.

Este tipo de error es originado por factores como los siguientes:

- ° Inadecuada calibración de los aparatos o inadecuada estandarización de los reactivos.
- ° Error personal, tal como la dificultad de un analista para juzgar un cambio de color.
- ° Avería del equipo
- ° Error del método.

Los errores determinados introducen una desviación en las medidas.

Los errores indeterminados por el contrario, no pueden ser eliminados, sino que existen por la propia naturaleza del dato medido. A estos se les conoce como errores experimentales. Afectan a la precisión de cualquier trabajo químico y hay que tratar de circunscribirlos dentro de límites tan estrechos como sea posible.

La manera más común de minimizar el error experimental consiste en efectuar una serie de medidas sobre el mismo objeto de estudio y calcular su promedio.

b) Promedio o Media Aritmética.

El promedio o media aritmética se define como la suma de todas las medidas dividida por el número de medidas:

$$\bar{X} = (X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n) / n$$

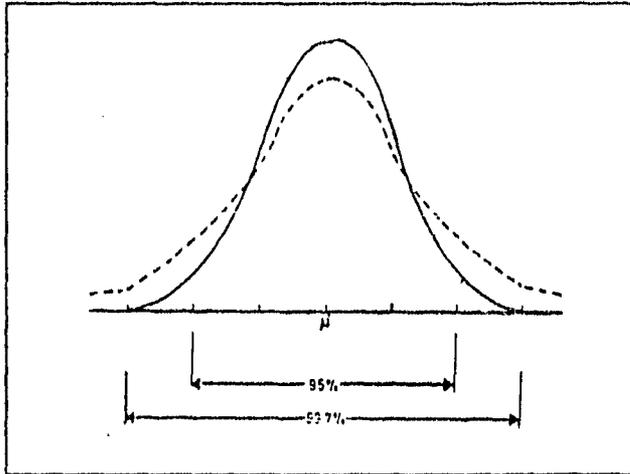
Dos cuestiones evidentes se deducen de la ecuación anterior:

- ° El promedio es una medida de tendencia central; la suma de sus desviaciones es cero.
- ° Dado que comprende a un número diferente de observaciones, el promedio no puede ser un valor absoluto.

Cuando un Químico calcula un promedio, está haciendo uso de la estadística. Intuitivamente está utilizando las leyes de probabilidades, con la ventaja de que cometerá errores pequeños más frecuentemente que grandes y de que en una larga serie de experimentos, los errores en más y en menos se compensarán entre sí, dando lugar a un promedio que será una buena estimación del verdadero valor.

c) Distribución Normal.

Supongamos que un analista realiza un gran número de medidas de la absorbancia de una misma solución, por ejemplo mil, y coloca la magnitud de cada medida frente a la frecuencia de su ocurrencia. Encontraría a las medidas situadas en forma de campana, con la mayoría de ellas en el centro e igual número distribuido con frecuencia decreciente, a cada lado de dicho centro. La distribución de tales datos responde a la curva que se muestra en la siguiente figura (curva a). Es la curva de Gauss o de



Curva a (—): curva de distribución normal. Curva b (---): curva de distribución de Student

distribución Normal, que manifiesta la distribución teórica de las frecuencias relativas de un gran número de observaciones hechas sobre el mismo tema. Representa por consiguiente, la descripción de la frecuencia esperada (probabilidad).

La curva tiene dos propiedades que la hacen valiosa para cualquier uso estadístico:

° Puede ser completamente descrita mediante el promedio (μ), al cual determina la situación del centro de la curva con relación al eje x y mediante la desviación estándar (σ), que describe la amplitud de los datos a lo largo de dicho eje.

$$\sigma = \{ \Sigma (X - \mu)^2 / n \}^{1/2}$$

° La distribución de la frecuencia de los datos ha sido rigurosamente establecida. Así por ejemplo, el 95% de las medidas se encontrarán entre $\mu - 1.96\sigma$ y $\mu + 1.96\sigma$. Una amplitud de $\mu \pm 3\sigma$ incluirá el 99.7% de las medidas. Esto significa que el analista que está realizando mil lecturas de absorbancias podrá esperar que cincuenta de ellas se encuentren fuera de $\mu \pm 1.96\sigma$ estando solo tres de $\mu \pm 3\sigma$.

Desde el punto de vista práctico, la consideración inversa es importante. Supongamos que el analista está efectuando lecturas de una solución cuya absorbancia es 0.435 y que conoce que $s = 0.005$. Lecturas que se encontrasen fuera del intervalo 0.425-0.445 deberán aparecer solo cinco veces de cada cien y serán consideradas como dudosas. Este concepto forma la base de las *pruebas de significación*.

d) Desviación Promedio

Si usamos las desviaciones de X independientemente de que sean positivas o negativas, se obtendrá la desviación total. Dividiendo esta suma por el número de desviaciones, encontraremos la desviación promedio (DP):

$$DP = \Sigma (X - \bar{X}) / n$$

La desviación promedio no es una medida exacta de la precisión, a causa de que da un sesgo a las medidas y las hace aparecer más precisas de lo que realmente son.

e) La Varianza y Desviación Estándar.

La varianza (V) es la suma de los cuadrados de las desviaciones con respecto al promedio, dividida por los grados de libertad. La desviación estándar es igual a la raíz cuadrada de la varianza.

$$\begin{aligned} V &= \Sigma (X - \bar{X})^2 / (n - 1) \\ s &= (V)^{1/2} \\ &= \{ \Sigma (X - \bar{X})^2 / (n - 1) \}^{1/2} \end{aligned}$$

Se usa $(n - 1)$ en lugar de n porque se trabaja con el promedio de la muestra en vez de con la media verdadera. Los estadísticos han encontrado que la suma de los cuadrados a partir del promedio de la muestra es menor que la suma de los cuadrados a partir del promedio de la población y el uso de los grados de libertad ($g/$) elimina esta diferencia.

f) Replicación.

El fin principal de un análisis químico es estimar el verdadero valor de μ de alguna propiedad de la materia, en una muestra relativamente pequeña. Cada análisis tiene una variabilidad proveniente de las pequeñas e inevitables variaciones usuales de manipulación, medio ambiente y medida. La precisión del análisis está limitada por esta variabilidad y puede ser perfeccionada sólo por el mejoramiento del método, o por la replicación o repetición.

Si el método ha sido mejorado hasta un máximo en cuanto a la técnica del analista y del equipo, el único camino que queda para el mejoramiento de la precisión es la replicación. Es práctica común entre los químicos realizar los análisis por duplicado o triplicado al mismo tiempo o en partes alicuotas de la misma solución. Se promedian entonces los resultados y se juzga el error experimental por la cercanía de lo hallado en los dos o tres análisis. Si el rango de los resultados es pequeño, se piensa en forma intuitiva que el análisis es exacto y preciso, lo que no es necesariamente cierto. Por ejemplo, si el análisis consistiera en pesar una muestra, disolverla y analizar porciones alicuotas de la solución, los resultados quizá se repetirían a la perfección, a pesar de lo cual el análisis podría haber enmascarado algún error en la pesada, así como otros circunstanciales.

Si se hacen dos pesadas y simultáneamente dos análisis, se habrá aumentado la posibilidad de desenmascarar los errores de pesada, pero pueden persistir los ambientales y de manipulación. Estudios han demostrado que análisis duplicados realizados al mismo tiempo no son verdaderamente independientes, sino que hay una correlación entre ellos. En otros estudios se encontró, por otra parte, que un químico que hace varios análisis obtiene mejores resultados análogos que varios químicos analizando la misma muestra. Ambos estudios demuestran con claridad la importancia de efectuar de forma independiente la repetición de análisis.

Si el analista realiza un segundo análisis verdaderamente independiente, aumentará sus conocimientos en dos sentidos:

° El promedio de los dos análisis dará una mejor estimación del verdadero valor que si se hiciera uno solo.

- ° La diferencia entre las dos medidas encontradas dará una estimación del error, esto es

$$X_1 - X_2 = \mu + E_1 - (\mu + E_2) = E_1 - E_2$$

El analista puede entonces hacer dos estimaciones:

- ° Una estimación del punto X que comprenda el verdadero valor. Es la mejor estimación insesgada que puede tener de μ .
- ° Una estimación del intervalo, llamada intervalo de confianza, en la que se puede afirmar que se halla el verdadero valor de μ .

g) *Diseño experimental.*

El hombre ha ido diseñando experimentos cada vez que se ha formulado preguntas a carce del mundo que lo rodea, por lo cual el concepto de "diseño de experimentos no es nada nuevo. Ha desarrollado también un plan sistemático para la resolución de problemas, lo que ha llegado a ser conocido como método científico. Esencialmente, este plan consta de los siguientes elementos:

- ° Situación y definición del problema.
- ° Formulación de una hipótesis para explicarlo.
- ° Obtención de datos.
- ° Confrontación de la hipótesis con los datos.
- ° Aceptación o rechazo de la hipótesis según esté o no de acuerdo con los datos.

La confrontación de la hipótesis con los datos y la aceptación o rechazo de ella son materias de juicio crítico, y cualquier camino es bueno para ello, si el juicio puede ser hecho en forma más objetiva que subjetiva.

Un experimento diseñado estadísticamente proporciona una estimación del error que puede servir como norma por la que pueden ser medidos los resultados del experimento. Es más eficaz que el diseño clásico al producir más información aprovechable con menor experimentación.

C) Optimización Analítica

La calidad analítica de una medición está directamente relacionada con la Exactitud y Precisión obtenidas en el resultado final. Por lo tanto estos son los parámetros principales a cuidar en un análisis por Absorción Atómica.

a) Exactitud.

La exactitud de un método analítico es la concordancia entre un valor obtenido experimentalmente y el valor de referencia. Se expresa como el porcentaje de recobro obtenido del análisis de muestras a las que se les ha adicionado cantidades conocidas de la sustancia de interés.

b) Precisión.

La precisión de un método analítico es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes muestreos de una muestra homogénea del producto. Usualmente se expresa en términos de Desviación Estándar o del Coeficiente de Variación.

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

1) Repetibilidad.

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

2) Reproducibilidad.

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

3) Cálculos de Exactitud y Repetibilidad

° Calcular el porcentaje recuperado (R_{S1}).

$$\% R_{S1} = \frac{c \cdot 100}{VC}$$

° Tabular los resultados del porcentaje recuperado (R_{S1}) con base en el siguiente formato

$$R_{11}, R_{21}, R_{31}, \dots, R_{N1}$$

° Cálculos preliminares

$$\Sigma R_{S1} = R_{11} + R_{21} + R_{31} + \dots + R_{N1}$$

$$\Sigma R_{S1}^2 = R_{11}^2 + R_{21}^2 + R_{31}^2 + \dots + R_{N1}^2$$

$$\bar{R}_{S1} = \frac{\Sigma R_{S1}}{n}$$

$$DE = \frac{[n(\Sigma R_{S1}^2) - (\Sigma R_{S1})^2]^{1/2}}{n(n-1)}$$

° Cálculos finales

$$CV_0 = (DE / \bar{R}_{S1}) \cdot 100$$

Comparar el Coeficiente de Variación Obtenido contra el Coeficiente de Variación

Teórico.

$$CV_0 \leq CV_T$$

4) Precisión (Reproducibilidad)

° Calcular el porcentaje recuperado (R_{E1}):

$$\% R_{SD} = \frac{c \cdot 100}{VC}$$

° Tabular los resultados del porcentaje recuperado (R_{E1}) con base en el siguiente formato

1er. día de análisis: $R_{11}, R_{21}, R_{31}, \dots, R_{N1}$

2o. día de análisis: $R_{12}, R_{22}, R_{32}, \dots, R_{N2}$

3er. día de análisis: $R_{13}, R_{23}, R_{33}, \dots, R_{N3}$

° Cálculos preliminares

$$\Sigma R_{E1} = R_{11} + R_{21} + R_{31} + \dots + R_{N1} + R_{12} + R_{22} + R_{32} + \dots + R_{N2} + R_{13} + R_{23} + R_{33} + \dots + R_{N3}$$

$$\Sigma R_{E1}^2 = R_{11}^2 + R_{21}^2 + R_{31}^2 + \dots + R_{N1}^2 + R_{12}^2 + R_{22}^2 + R_{32}^2 + \dots + R_{N2}^2 + R_{13}^2 + R_{23}^2 + R_{33}^2 + \dots + R_{N3}^2$$

$$\bar{R}_{SD} = \frac{\Sigma R_{SD}}{n}$$

$$DE = \frac{[n (\Sigma R_{SD}^2) - (\Sigma R_{SD})^2]^{1/2}}{n(n-1)}$$

° Cálculos finales

$$CV_o = (DE / \bar{R}_{SD}) \cdot 100$$

Comparar el Coeficiente de Variación Obtenido contra el Coeficiente de Variación Teórico.

$$CV_o \leq CV_T$$

METODOLOGÍA

// Metodología de Análisis

A) Condiciones de Análisis y Reporte establecidas por el CENAM.

- ° Asignar a una persona a realizar las determinaciones analíticas.
- ° El análisis químico de cada uno de los elementos solicitados deberá realizarse con métodos referidos en la Norma NOM-031-ECOL/1993, donde se especifica que para las muestras la determinación analítica debe efectuarse de acuerdo a la NMX-AA-51.
- ° Tomar en cuenta que la muestra es sintética y que ya ha sido estabilizada y está libre de interferencias.
- ° Preparar soluciones blanco, utilizar agua destilada Tipo 1, de acuerdo a ASTM D 1193-91.
- ° Preparar la cantidad de soluciones de referencia acostumbradas, para realizar la curva de calibración correspondientes a los puntos de concentración de cada elemento. Preparar estas soluciones de referencia en 2% v/v de HNO₃, con la finalidad de igualar la matriz a la muestra. Preparar soluciones para curvas de calibración nuevas cada día.
- ° Tomar tres lecturas de absorbancia de cada una de las soluciones de calibración.
- ° Reportar la media de las absorbancias obtenidas para cada solución de la curva de calibración.
- ° De las muestras proporcionadas por el CENAM tomar 5 submuestras de cada una, prepararlas de acuerdo a la Norma NMX-AA-51, se recomienda almacenarlas en frascos de polietileno. Cuando se proceda a realizar la medición espectrofotométrica, realice tres mediciones de cada submuestra para cada analito, tomar la media de las lecturas. Este proceso de medición repetirlo durante tres días consecutivos para cada submuestra que se preparó el primer día.
- ° Reportar las medias de absorbancia tanto para soluciones de calibración como para submuestras.
- ° Los resultados deberán ser reportados en miligramos por litro (mg/l).
- ° Los resultados se reportarán hasta la tercera cifra decimal, es decir X,XXX excepto para mercurio que se reportará hasta la quinta cifra decimal X,XXXXX.

La siguiente metodología de análisis está basada en la Norma NMX-AA-51-1981 "Análisis de agua - Determinación de metales - Método Espectrofotométrico de Absorción Atómica", este método se ha adaptado para trabajar con los materiales, reactivos y equipos que se poseen en el laboratorio de la empresa.

NOTA: En el caso de Arsénico debido a que la mayoría de los Laboratorios participantes no contaban con Hornos de grafito se llegó a un acuerdo con las Autoridades para que permitieran realizar el análisis por la técnica de generación de hidruros.

B) Determinación de Cadmio, Cobre, Cromo y Plomo por aspersión directa en flama aire-acetileno.

a) Material y Equipo.

- ° Material común de laboratorio, matraces volumétricos, vasos de precipitado, pipetas graduadas y volumétricas, etc.
- ° Espectrofotómetro de absorción atómica Varian SpectrAA 20 Plus.
- ° Quemador Varian Mark VI Air-C₂H₂ (Aire-acetileno)
- ° Lámparas de cátodo hueco Varian; de Cadmio, Cobre, Cromo y Plomo

b) Gases, Reactivos y Soluciones patrón.

- ° Ácido nítrico concentrado (Para análisis de metales a nivel de trazas).
- ° Ácido nítrico al 50%. Diluir en 200 ml de agua 250 ml de ácido nítrico concentrado, llevar a 500 ml.
- ° Soluciones stock. Para el análisis de Cadmio, Cobre, Cromo y Plomo se adquieren soluciones para absorción atómica con una concentración de 1000 mg/ml.
- ° Soluciones de referencia de 100 µg/ml. Para cada metal diluir 10 ml de solución stock (1000 µg/ml) agregar 4 ml de ac. nítrico al 50% aforar a 100 ml. Estas soluciones contienen 100 µg/ml del metal correspondiente, deben almacenarse en recipientes de polietileno y son estables por dos meses a temperatura ambiente.
- ° Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico a menos que se indique otra cosa, cuando se hable de agua se debe entender agua destilada y desionizada o bidestilada. Las soluciones preparadas para este análisis deben almacenarse en recipientes de polietileno.
- ° Aire suministrado de tanque con calidad grado seco.

° Acetileno grado absorción atómica

° Preparar multi-estándares con las siguientes concentraciones: a partir de las soluciones de 100 µg/ml

Estándar No.	Cadmio µg/ml	Cobre µg/ml	Cromo µg/ml	Plomo µg/ml
1	0.100	0.500	0.500	0.500
2	0.500	1.000	1.000	1.000
3	1.000	2.000	2.000	2.500
4	1.500	4.000	4.000	5.000

° Poner el volumen adecuado para preparar 100 ml de cada estándar. agregar 4 ml de ácido nítrico al 50% aforar con agua.

° Preparar un blanco de reactivos.

c) Procedimiento.

° Abrir los tanques de aire y acetileno y las llaves de paso.

° Instalar el quemador Mark VI para aire-acetileno.

° Instalar las 4 lámparas de cátodo hueco del metal deseado en el aparato

° Insertar el disco de Flama en el aparato y encenderlo.

° Seleccionar el método para el metal a analizar.

° Esperar 5 min. para estabilizar la señal de la lámpara.

° Seleccionar la longitud de onda y optimizarla según las especificaciones del manual de operación del equipo.

° Poner el Slit adecuado de acuerdo con lo sugerido por el manual de métodos analíticos de Varian, para cada elemento en particular.

° En la siguiente tabla se presentan las longitudes de onda más usuales, los slits y las corrientes recomendadas para cada metal.

Elemento	Longitud de Onda (nm)	Slit (nm)	Corriente Recomendada (mA)
Cadmio	228.8	0.5	4
Cobre	324.7	0.5	4
Cromo	357.9	0.2	7
Plomo	217.0	1.0	5

° Alinear la lámpara según las especificaciones del manual de operación del equipo.

° Ajustar el quemador tanto en sentido vertical, horizontal y transversal.

- ° Encender la flama y esperar hasta que el quemador alcance un equilibrio térmico (5 min aprox.)
 - ° Ajustar el flujo de aspersión de la muestra con el blanco de 6 a 7 ml/min
 - ° Optimizar la señal encontrando la posición correcta de la esfera de impacto, la velocidad de flujo de la muestra, la estequiometría de la flama (proporción de los gases), para las cuales la respuesta del equipo es la máxima.
- Nota: Para este punto emplear el estándar de concentración recomendada por el proveedor o si la concentración recomendada no se encuentra entre las de trabajo consultar el manual de métodos analíticos de Varian para establecer cual es la respuesta mínima esperada.
- ° El aparato está listo para correr los estándares y las muestras. Introducir el blanco, ajustar a cero el equipo, leer el blanco y los estándares en orden creciente de concentración, obtener la curva de calibración.
 - ° Introducir las muestras, enjuagar con agua entre muestra y muestra.
 - ° Cuando se termine de trabajar, extinguir la flama cerrando las llaves de paso para purgar las líneas.

C) Determinación de Arsénico por generación de hidruros.

a) Material y Equipo.

- ° Material común de laboratorio, matraces volumétricos, vasos de precipitado, pipetas graduadas y volumétricas, etc.
- ° Espectrofotómetro de absorción atómica Varian SpectrAA 20 Plus.
- ° Quemador Varian Mark VI Air-C₂H₂ (Aire-acetileno)
- ° Lámpara de cátodo hueco Varian; de Arsénico
- ° Generador de vapor-hidruros Varian VGA 77
- ° Celda de cuarzo para determinación de Arsénico

b) Gases, Reactivos y Soluciones patrón.

- ° Ácido nítrico concentrado (Para análisis de metales a nivel de trazas).
- ° Ácido nítrico al 50%. Diluir en 200 ml de agua 250 ml de ácido nítrico concentrado. llevar a 500 ml.
- ° Solución stock. Para el análisis de Arsénico se adquiere solución para absorción atómica con una concentración de 1000 mg/ml.

- ° Solución de referencia de 100 $\mu\text{g/ml}$. Diluir 10 ml de solución stock (1000 $\mu\text{g/ml}$), agregar 4 ml de ac. nítrico al 50% aforar a 100 ml. Esta solución contienen 100 $\mu\text{g/ml}$ de Arsénico, debe almacenarse en un recipiente de polietileno y es estable por dos meses a temperatura ambiente
- ° Solución de referencia de 1 $\mu\text{g/ml}$. Diluir 1000 μl de solución de referencia 100 $\mu\text{g/ml}$ agregar 4 ml de ac. nítrico al 50% aforar a 100 ml. Esta solución contiene 1 $\mu\text{g/ml}$ de Arsénico, debe almacenarse en un recipiente de polietileno y es estable por 1 semana a temperatura ambiente.
- ° Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico a menos que se indique otra cosa. cuando se hable de agua se debe entender agua destilada y desionizada o bidestilada. Las soluciones preparadas para este análisis deben almacenarse en recipientes de polietileno.
- ° Aire suministrado de tanque con calidad grado seco.
- ° Acetileno grado absorción atómica.
- ° Nitrógeno grado ultra alta pureza (gas para el generador de vapor-hidruros).
- ° Ácido clorhídrico concentrado (Para análisis de metales a nivel de trazas).
- ° Solución de ácido clorhídrico al 50%. Diluir en 200 ml de agua 250 ml de ácido clorhídrico, diluir a 500 ml.
- ° Hidróxido de sodio al 10%. Disolver 10 g de Hidróxido de sodio en agua y aforar a 100 ml.
- ° Solución de borohidruro de sodio al 0.35%. Disolver 0.35 g de borohidruro de sodio en 10 ml de hidróxido de sodio al 10% w/v diluir a 100 ml con agua. Esta solución es estable de 24 a 48 horas a temperatura ambiente y por una semana almacenada a 5°C. Si se almacena en refrigeración poner a temperatura ambiente antes del análisis.
- ° Solución de yoduro de potasio al 20%. Disolver 20 g de yoduro de potasio en agua diluir a 100 ml.
- ° Preparar estándares con las siguientes concentraciones a partir de la solución de 1 $\mu\text{g/ml}$: 5.0, 10.0, 15.0 y 20.0 ng/ml ($\mu\text{g/l}$), agregar 2 ml de yoduro de potasio al 20% y 2 ml de ácido clorhídrico al 50%; aforar a 50 ml.
- ° Preparar un blanco de reactivos.

c) Procedimiento

- ° Abrir los tanques de aire, acetileno y de nitrógeno y las llaves de paso
- ° Instalar el quemador Mark VI para aire-acetileno.
- ° Instalar la lámpara de cátodo hueco para Arsénico en el aparato.
- ° Insertar el disco de Flama en el aparato y encenderlo.
- ° Seleccionar el método para Arsénico.
- ° Seleccionar la longitud de onda y optimizarla según las especificaciones del manual de operación del equipo.
- ° Poner el Slit adecuado de acuerdo con lo sugerido por el manual de métodos analíticos de Varian.
- ° En la siguiente tabla se presentan la longitud de onda más usual, el slit y la corriente recomendada para arsénico.

Elemento	Longitud de Onda (nm)	Slit (nm)	Corriente Recomendada (mA)
Arsénico	193.7	0.5	10

- ° Alinear la lámpara según las especificaciones del manual de operación del equipo.
- ° Ajustar el quemador tanto en sentido vertical, horizontal y transversal.
- Instalar la celda de cuarzo para arsénico en el quemador aire-acetileno y alinear el paso de la luz para dar una transmisión máxima. Al finalizar apagar la lámpara.
- ° Instalar el generador de vapor e hidruros Varian VGA 77 y conectarlo a la celda de absorción.
- ° Encender el generador de vapor-hidruros y ajustar el flujo de la muestra de 7 a 8 ml/min y los flujos de reductor (borohidruro de sodio) y ácido (ac. clorhídrico al 50%) a 1 ml/min.
- ° Encender la lámpara y la flama aire-acetileno esperar 5 min a que la celda y el quemador alcancen un equilibrio térmico, y a que la lámpara establezca su señal.
- ° El aparato está listo para correr los estándares y las muestras. Introducir el blanco, ajustar a cero el equipo, leer el blanco y los estándares en orden creciente de concentración, esperar un minuto antes de tomar la lectura de absorbancia, obtener la curva de calibración.
- ° Introducir las muestras, enjuagar con agua entre muestra y muestra.
- ° Cuando se termine de trabajar, enjuagar el generador con agua, posteriormente con ácido clorhídrico al 50% y nuevamente con agua; 100 ml en cada caso.

D) Determinación de Mercurio por absorción atómica del vapor frío.

a) Material y Equipo.

- ° Material común de laboratorio, matraces volumétricos, vasos de precipitado, pipetas graduadas y volumétricas, etc.
- ° Espectrofotómetro de absorción atómica Varian SpectrAA 20 Plus.
- ° Quemador Varian Mark VI Air-C₂H₂ (Aire-acetileno)
- ° Lámpara de cátodo hueco Varian; de Mercurio
- ° Generador de vapor-hidruros Varian VGA 77
- ° Celda de cuarzo para determinación de Mercurio

b) Gases, Reactivos y Soluciones patrón.

- ° Acido nítrico concentrado (Para análisis de metales a nivel de trazas).
- ° Ácido nítrico al 50%. Diluir en 200 ml de agua 250 ml de ácido nítrico concentrado, llevar a 500 ml.
- ° Solución stock. Para el análisis de Mercurio se adquiere solución para absorción atómica con una concentración de 1000 mg/ml.
- ° Solución de referencia de 100 µg/ml. Diluir 10 ml de solución stock (1000 µg/ml), agregar 4 ml de ac. nítrico al 50% aforar a 100 ml. Esta solución contienen 100 µg/ml de Mercurio, debe almacenarse en un recipiente de polietileno y es estable por dos meses a temperatura ambiente.
- ° Solución de referencia de 1 µg/ml. Diluir 1000 µl de solución de referencia 100 µg/ml agregar 4 ml de ac. nítrico al 50% aforar a 100 ml. Esta solución contiene 1 µg/ml de Mercurio, debe almacenarse en un recipiente de polietileno y es estable por 1 semana a temperatura ambiente.
- ° Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico a menos que se indique otra cosa, cuando se hable de agua se debe entender agua destilada y desionizada o bidestilada. Las soluciones preparadas para este análisis deben almacenarse en recipientes de polietileno.
- ° Aire suministrado de tanque con calidad grado seco.
- ° Nitrógeno grado ultra alta pureza (gas para el generador de vapor-hidruros).
- ° Ácido clorhídrico concentrado (Para análisis de metales a nivel de trazas).
- ° Ácido clorhídrico al 20%. Diluir en 200 ml de agua 100 ml de ácido clorhídrico concentrado aforar a 500 ml.

- ° Solución de cloruro estannoso al 25%. Disolver 25 g de cloruro estannoso en 20 ml de ácido clorhídrico al 20% v/v diluir con el mismo ácido a 100 ml. Si la solución queda turbia desecharla.
- ° Solución de dicromato de potasio al 1%. Disolver 1 g de dicromato de potasio en agua y diluir a 100 ml.
- ° Preparar estándares con las siguientes concentraciones a partir de la solución de 1 $\mu\text{g/ml}$: 3.0, 10.0, 15.0 y 20.0 ng/ml ($\mu\text{g/l}$) agregar 0.5 ml de dicromato de potasio al 1% y 2 ml de ácido nítrico al 50%; aforar a 50 ml.
- ° Preparar un blanco de reactivos.

c) Procedimiento

- ° Abrir el tanque de nitrógeno y la llave de paso.
- ° Instalar el quemador Mark VI para aire-acetileno.
- ° Instalar la lámpara de cátodo hueco para mercurio en el aparato.
- ° Insertar el disco de Flama en el aparato y encenderlo.
- ° Seleccionar el método para mercurio.
- ° Seleccionar la longitud de onda y optimizarla según las especificaciones del manual de operación del equipo.
- ° Poner el Slit adecuado de acuerdo con lo sugerido por el manual de métodos analíticos de Varian.
- ° En la siguiente tabla se presentan la longitud de onda más usual, el Slit y la corriente recomendada para mercurio.

Elemento	Longitud de Onda (nm)	Slit (nm)	Corriente Recomendada (mA)
Mercurio	253.7	0.5	4

- ° Alinear la lámpara según las especificaciones del manual de operación del equipo.
- ° Ajustar el quemador tanto en sentido vertical, horizontal y transversal.
- Instalar la celda de cuarzo para mercurio en el quemador aire-acetileno y alinear el paso de la luz para dar una transmisión máxima. Al finalizar apagar la lámpara.
- ° Instalar el generador de vapor e hidruros Varian VGA 77 y conectarlo a la celda de absorción.
- ° Encender el generador de vapor-hidruros y ajustar el flujo de la muestra de 7 a 8 ml/min y los flujos de reductor (cloruro estannoso) y ácido (agua) a 1 ml/min.

- ° Encender nuevamente la lámpara y esperar 5 min para estabilizar la señal.
- ° El aparato está listo para correr los estándares y las muestras. Introducir el blanco, ajustar a cero el equipo, leer el blanco y los estándares en orden creciente de concentración, esperar un minuto antes de tomar las lecturas de absorbancia, obtener la curva de calibración.
- ° Introducir las muestras, enjuagar con agua entre muestra y muestra.
- ° Cuando se termine de trabajar, enjuagar el generador con agua, luego con ácido clorhídrico al 50% y nuevamente con agua, 100 ml en cada caso.

E) Cálculos.

Una vez obtenida la curva de calibración a partir de las lecturas de los estándares.

Determinar el contenido del metal en la muestra, por medio de la curva de calibración dependiendo de la absorción espectral leída. En el caso de no realizar ninguna dilución la concentración es directamente la que proporciona el equipo en $\mu\text{g/ml}$.

Determinación indirecta

Cuando los valores de los metales se determinan en términos de ng/ml ($\mu\text{g/l}$) como es el caso de Arsénico y Mercurio, o que se halla realizado alguna dilución de la muestra; calcular la concentración mediante las siguientes expresiones:

$$\text{mg/l del metal correspondiente} = \{ \mu\text{g/l de metal leídos en la curva} \times FD \} / 1000$$

$$\text{mg/l del metal correspondiente} = \text{mg/l de metal leídos en la curva} \times FD$$

Donde:

FD = factor de dilución que es igual a : volumen final (aforo) en ml / ml de muestra

RESULTADOS

GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN PARA ARSÉNICO

1er Día de Análisis

	Concentración ppb ($\mu\text{g/l}$)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 1	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	4.995	0.096	0.095	0.094	0.095	0.8
Estándar 2	9.990	0.178	0.173	0.174	0.175	0.8
Estándar 3	14.985	0.244	0.245	0.244	0.244	1.2
Estándar 4	19.980	0.318	0.313	0.313	0.315	0.9

2º Día de Análisis

	Concentración ppb ($\mu\text{g/l}$)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 2	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	4.995	0.094	0.095	0.093	0.094	1.3
Estándar 2	9.990	0.199	0.198	0.197	0.198	0.7
Estándar 3	14.985	0.295	0.291	0.293	0.293	0.8
Estándar 4	19.980	0.343	0.341	0.339	0.341	0.5

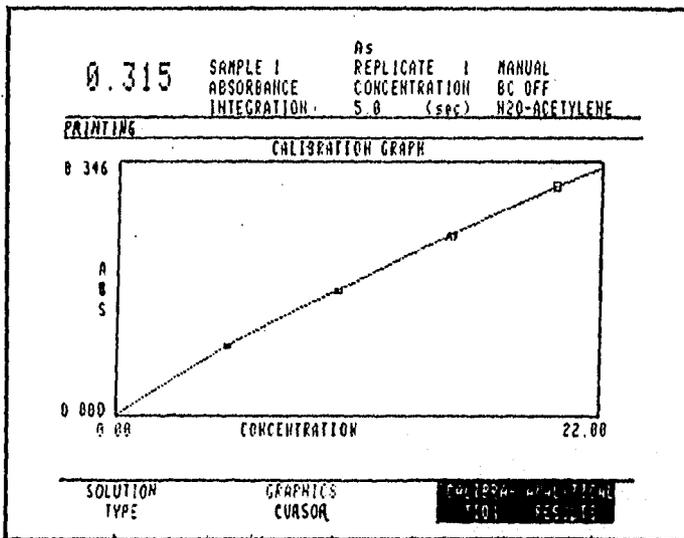
3er Día de Análisis

	Concentración ppb ($\mu\text{g/l}$)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 3	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	4.995	0.097	0.097	0.098	0.097	0.2
Estándar 2	9.990	0.192	0.193	0.192	0.192	0.4
Estándar 3	14.985	0.273	0.273	0.288	0.272	1.1
Estándar 4	19.980	0.332	0.336	0.335	0.334	0.6

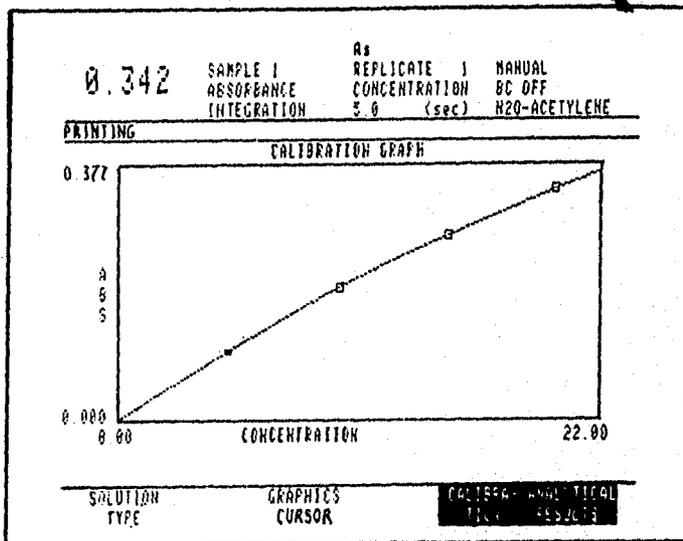
NOTA : Las Medias 1, 2, 3 y %RSD son valores reportados por el equipo.

Gráficas de Calibración

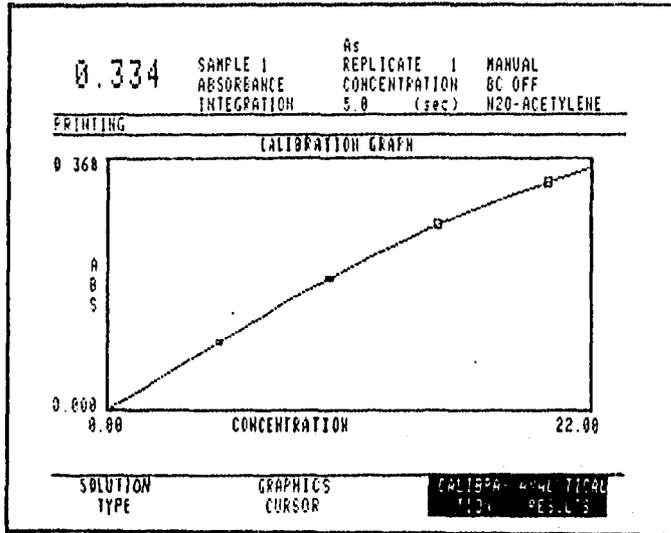
1er Día de Análisis



2º Día de Análisis



3er Día de Análisis



DETERMINACION DE ARSÉNICO EN UNA MUESTRA CERTIFICADA

1er Día de Análisis

	Media Analítica 1 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 1 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.189	1.3	11.12
Submuestra 2	0.183	0.2	10.78
Submuestra 3	0.187	0.9	11.00
Submuestra 4	0.188	0.9	11.06
Submuestra 5	0.188	0.6	11.04

2o Día de Análisis

	Media Analítica 2 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 2 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.213	1.6	10.76
Submuestra 2	0.216	1.4	10.92
Submuestra 3	0.220	1.1	11.14
Submuestra 4	0.219	0.2	11.06
Submuestra 5	0.218	0.4	11.00

3er Día de Análisis

	Media Analítica 2 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 3 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.161	2.1	11.06
Submuestra 2	0.160	0.6	11.02
Submuestra 3	0.163	0.3	11.10
Submuestra 4	0.163	1.0	11.14
Submuestra 5	0.160	0.8	11.02

RESULTADOS PARA LOS TRES DIAS DE ANALISIS

Las Concentraciones FD 1, 2 y 3 se obtuvieron multiplicando la concentración reportada por el equipo por el factor de dilución 50 / 1 y convirtiendo ppb a ppm

Los datos de la siguiente tabla serán utilizados más adelante para el análisis estadístico

	Concentración FD 1 ppm	Concentración FD 2 ppm	Concentración FD3 ppm
Submuestra 1	0.5560	0.5380	0.5530
Submuestra 2	0.5390	0.5480	0.5510
Submuestra 3	0.5500	0.5570	0.5550
Submuestra 4	0.5530	0.5530	0.5570
Submuestra 5	0.5520	0.5500	0.5510

EXACTITUD Y REPETIBILIDAD

Para el cálculo de Exactitud y Repetibilidad solo es necesario realizarlo para un solo día de análisis y se hará con el fer día

VALOR CERTIFICADO PARA ARSENICO 0.508 mg/l (100%)

Incertidumbre asociada ± 0.075 mg/l

Límites de concentración (0.358-0.858 mg/l) *

Límites de % de Recuperación (70.47-129.53)

	Concentración FD 1 ppm (mg/l)	%R _{s1}	% R _{s1} ²
Submuestra 1	0.5580	109.45	11979.04
Submuestra 2	0.5390	106.10	11257.71
Submuestra 3	0.5500	108.27	11721.90
Submuestra 4	0.5530	108.86	11850.12
Submuestra 5	0.5520	108.66	11807.30

n
5

ΣR_{s1}	ΣR_{s1}^2
541.339	58616.080

$(\Sigma R_{s1})^2$	$n \Sigma R_{s1}^2$
293047.461	293080.399

$A = (n \cdot \Sigma R_{s1}^2) - (\Sigma R_{s1})^2$
32.938

$n(n-1)$
20

$V = A / n(n-1)$
1.647

R _{s1}
108.266

$DE = (V)^{1/2}$	$CV_0 = DE/R_{s1} \cdot 100$
1.283	1.185

CV ₀	CV _T
1.185	≤ 3%

* Los límites de concentración fueron obtenidos con respecto al valor certificado ± 2 veces la Incertidumbre Asociada

PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)

VALOR CERTIFICADO PARA ARSENICO 0.508 ± 0.075 mg/l

	Concentración FD 1 ppm	Concentración FD 2 ppm	Concentración FD3 ppm
Submuestra 1	0.5580	0.5380	0.5530
Submuestra 2	0.5390	0.5480	0.5510
Submuestra 3	0.5500	0.5570	0.5550
Submuestra 4	0.5530	0.5530	0.5570
Submuestra 5	0.5520	0.5500	0.5510

	%R _{s1}	%R _{s2}	%R _{s3}
Submuestra 1	109.45	105.91	108.66
Submuestra 2	106.10	107.48	108.46
Submuestra 3	108.27	109.65	109.25
Submuestra 4	108.66	108.66	109.65
Submuestra 5	108.66	108.27	108.46

	%R _{s1} ²	%R _{s2} ²	%R _{s3} ²
Submuestra 1	11979.04	11215.98	11850.12
Submuestra 2	11257.71	11552.02	11764.56
Submuestra 3	11721.90	12022.17	11935.99
Submuestra 4	11850.12	11850.12	12022.17
Submuestra 5	11807.30	11721.90	11764.56

ΣR_{s0}	R _{s0}	$(\Sigma R_{s0})^2$	N
1626.181	108.412	2644464.978	15

ΣR_{s0}^2	$N(\Sigma R_{s0})^2$	$A = (n \cdot \Sigma R_{s0}^2) - (\Sigma R_{s0})^2$
176315.681	2644735.221	270.243

$V = A / n(n - 1)$	$DE = (V)^{1/2}$	$CV_0 = DE/R_{s1} \cdot 100$
1.287	1.134	1.046

CV ₀	CV _r
1.046	≤ 3%

GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN PARA CADMIO

1er Día de Análisis

	Concentración ppm (mg/l)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 1	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	0.100	0.040	0.040	0.040	0.040	0.0
Estándar 2	0.501	0.181	0.180	0.183	0.181	0.8
Estándar 3	1.002	0.340	0.340	0.340	0.340	0.1
Estándar 4	1.503	0.593	0.595	0.592	0.593	0.2

2º Día de Análisis

	Concentración ppm (mg/l)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 2	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	0.100	0.040	0.040	0.040	0.040	0.5
Estándar 2	0.501	0.192	0.192	0.193	0.192	0.4
Estándar 3	1.002	0.352	0.351	0.350	0.351	0.2
Estándar 4	1.503	0.608	0.607	0.606	0.607	0.2

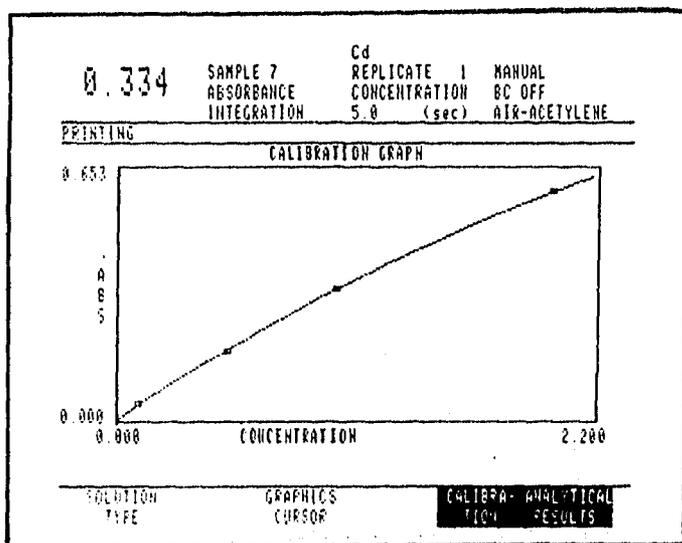
3er Día de Análisis

	Concentración ppm (mg/l)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 3	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	0.100	0.031	0.031	0.031	0.031	0.6
Estándar 2	0.501	0.147	0.148	0.147	0.147	0.4
Estándar 3	1.002	0.288	0.287	0.287	0.287	0.4
Estándar 4	1.503	0.512	0.511	0.512	0.512	0.1

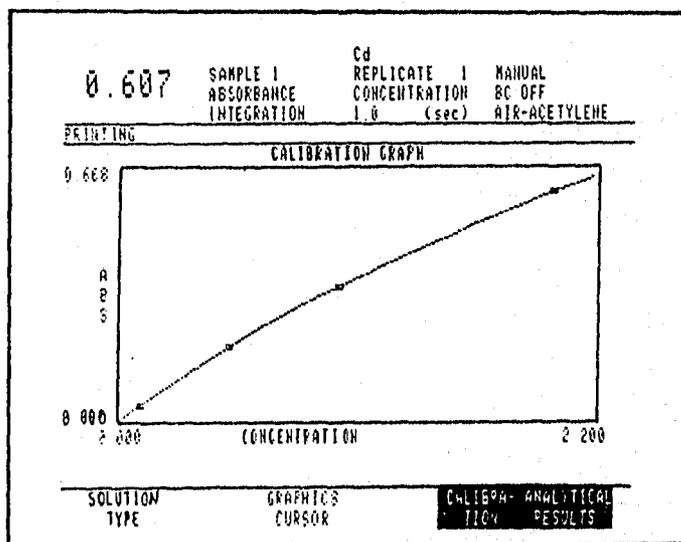
NOTA : Las Medias 1, 2, 3 y %RSD son valores reportados por el equipo.

Gráficas de Calibración

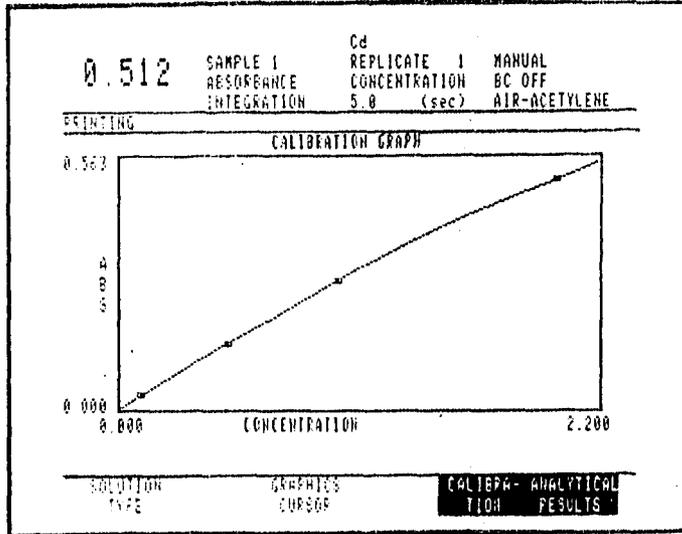
1er Día de Análisis



2º Día de Análisis



3er Día de Análisis



DETERMINACION DE CADMIO EN UNA MUESTRA CERTIFICADA

1er Día de Análisis

	Media Analítica 1 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 1 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.341	1.1	0.999
Submuestra 2	0.334	0.7	0.980
Submuestra 3	0.334	0.5	0.979
Submuestra 4	0.331	0.8	0.969
Submuestra 5	0.341	0.1	1.001

2o Día de Análisis

	Media Analítica 2 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 2 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.343	0.5	0.974
Submuestra 2	0.344	0.4	0.976
Submuestra 3	0.346	0.6	0.978
Submuestra 4	0.345	0.1	0.977
Submuestra 5	0.345	0.5	0.977

3er Día de Análisis

	Media Analítica 3 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 3 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.282	0.6	0.985
Submuestra 2	0.282	0.5	0.984
Submuestra 3	0.280	0.1	0.981
Submuestra 4	0.284	0.5	0.989
Submuestra 5	0.283	0.5	0.988

RESULTADOS PARA LOS TRES DÍAS DE ANÁLISIS

Los datos de la siguiente tabla seran utilizados más adelante para el análisis estadístico

	Concentración Analítica 1 ppm	Concentración Analítica 2 ppm	Concentración Analítica 3 ppm
Submuestra 1	0.999	0.974	0.985
Submuestra 2	0.980	0.976	0.984
Submuestra 3	0.979	0.978	0.981
Submuestra 4	0.969	0.977	0.989
Submuestra 5	1.001	0.977	0.988

EXACTITUD Y REPETIBILIDAD

Para el cálculo de Exactitud y Repetibilidad solo es necesario realizarlo para un solo día de análisis y se hará con el 1er día

VALOR CERTIFICADO PARA CADMIO 0.992 (100%)
 Incertidumbre asociada ± 0.024 mg/l
 Límites de concentración (0.968-1.016 mg/l)
 Límites de % de Recuperación (97.58-102.42)

	Concentración Analítica 1 ppm	%R _{s1}	% R _{s1} ²
Submuestra 1	2.016	100.71	10141.63
Submuestra 2	2.031	98.79	9759.53
Submuestra 3	2.017	98.89	9739.62
Submuestra 4	2.002	97.88	9541.87
Submuestra 5	2.012	100.91	10182.27

n
5

ΣR_{s1}	ΣR_{s1}^2
496.774	49364.716

$(\Sigma R_{s1})^2$	$n \Sigma R_{s1}^2$
246784.599	248823.581

$A = (n \cdot \Sigma R_{s1}^2) - (\Sigma R_{s1})^2$
38.981

$n(n-1)$
20

$V = A / n(n-1)$
1.949

R _{s1}
99.355

$DE = (V)^{1/2}$	$CV_0 = DE/R_{s1} \cdot 100$
1.396	1.405

CV ₀	CV ₁
1.405	< 3%

* Los límites de concentración fueron obtenidos con respecto al valor certificado ± 2 veces la Incertidumbre Asociada

PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)

VALOR CERTIFICADO PARA CADMIO 0.992 ± 0.024 mg/l

	Concentración Analítica 1 ppm	Concentración Analítica 2 ppm	Concentración Analítica 3 ppm
Submuestra 1	0.999	0.974	0.985
Submuestra 2	0.980	0.974	0.985
Submuestra 3	0.979	0.976	0.984
Submuestra 4	0.969	0.978	0.981
Submuestra 5	1.001	0.977	0.989

	Día 1 %R _{s1}	Día 2 %R _{s2}	Día 3 %R _{s3}
Submuestra 1	100.71	98.19	99.29
Submuestra 2	98.79	98.19	99.29
Submuestra 3	98.69	98.39	99.19
Submuestra 4	97.68	98.59	98.89
Submuestra 5	100.91	98.49	99.70

	Día 1 (%R _{s1}) ²	Día 2 (%R _{s2}) ²	Día 3 (%R _{s3}) ²
Submuestra 1	10141.63	9640.39	9859.37
Submuestra 2	9759.53	9640.39	9859.37
Submuestra 3	9739.62	9680.02	9839.38
Submuestra 4	9541.67	9719.73	9779.46
Submuestra 5	10182.27	9699.87	9939.61

ΣR_{SD}	R _{SD}	(ΣR_{SD}) ²	N
1484.980	98.999	2205165.121	15

ΣR_{SD}^2	N(ΣR_{SD}) ²	A = (n· ΣR_{SD}^2) - (ΣR_{SD}) ²
147022.277	2205334.155	169.034

$V = A / n(n-1)$	DE = (V) ^{1/2}	CV ₀ = DE/R _{s1} * 100
0.805	0.897	0.906

CV ₀	CV _T
0.906	< 3%

GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN PARA COBRE

1er Día de Análisis

	Concentración ppm (mg/l)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 1	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	0.501	0.069	0.069	0.070	0.069	0.5
Estándar 2	1.002	0.137	0.137	0.137	0.137	0.1
Estándar 3	2.004	0.267	0.268	0.267	0.267	0.2
Estándar 4	4.008	0.511	0.512	0.510	0.511	0.3

2º Día de Análisis

	Concentración ppm (mg/l)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 2	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	0.501	0.070	0.071	0.071	0.071	0.7
Estándar 2	1.002	0.143	0.143	0.143	0.143	0.2
Estándar 3	2.004	0.275	0.275	0.277	0.276	0.4
Estándar 4	4.008	0.526	0.529	0.527	0.527	0.3

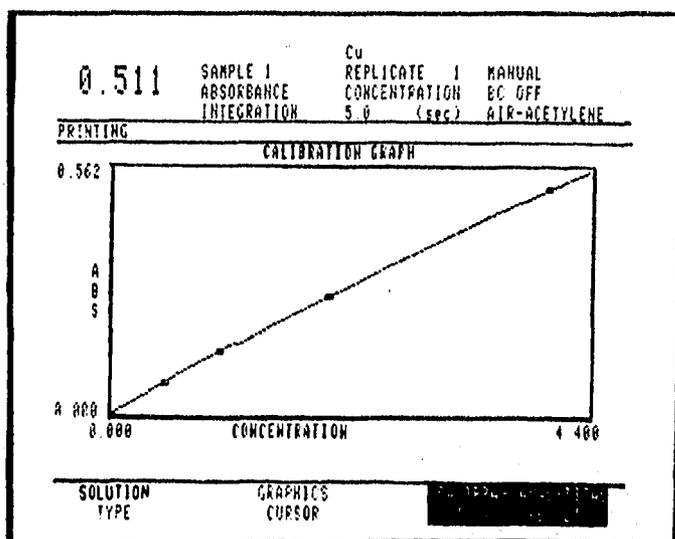
3er Día de Análisis

	Concentración ppm (mg/l)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 3	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	0.501	0.073	0.074	0.073	0.073	0.5
Estándar 2	1.002	0.149	0.148	0.150	0.149	0.5
Estándar 3	2.004	0.280	0.284	0.283	0.282	0.6
Estándar 4	4.008	0.527	0.547	0.545	0.540	2.0

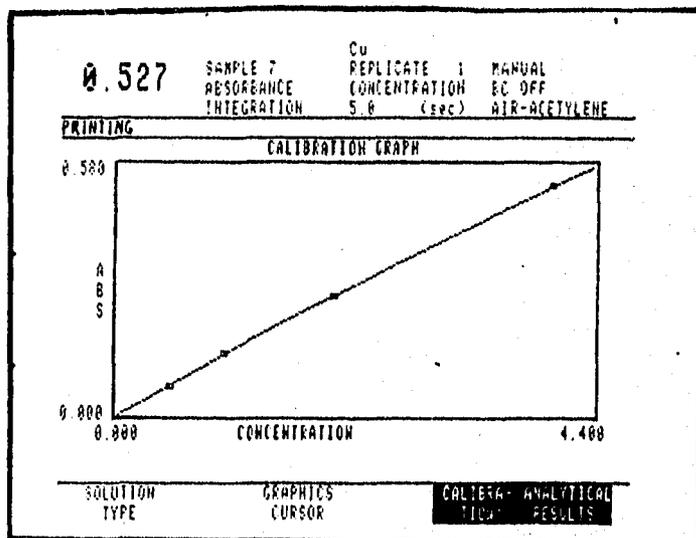
NOTA : Las Medias 1, 2, 3 y %RSD son valores reportados por el equipo.

Gráficas de Calibración

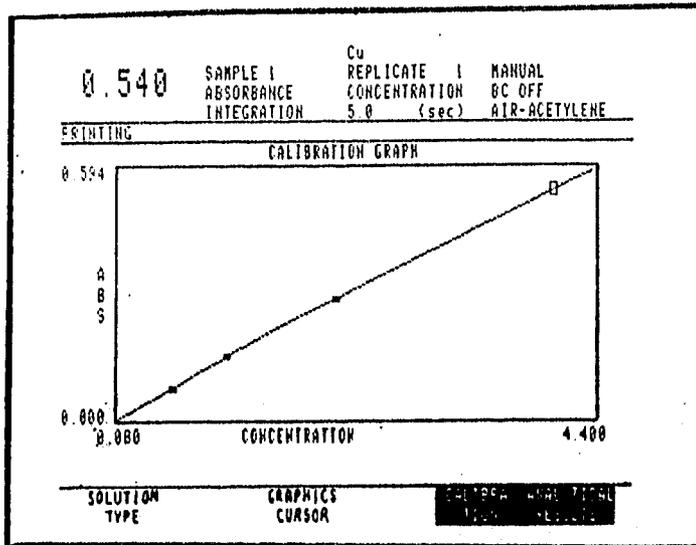
1er Día de Análisis



2º Día de Análisis



3er Dia de Análisis



FALTA PAGINA

No. 52

DETERMINACION DE COBRE EN UNA MUESTRA CERTIFICADA

1er Día de Análisis

	Media Analítica 1 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 1 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.268	0.5	2.015
Submuestra 2	0.270	0.7	2.031
Submuestra 3	0.269	0.5	2.017
Submuestra 4	0.267	0.8	2.002
Submuestra 5	0.268	0.1	2.012

2o Día de Análisis

	Media Analítica 2 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 2 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.279	0.3	2.030
Submuestra 2	0.276	0.3	2.013
Submuestra 3	0.277	0.5	2.015
Submuestra 4	0.278	0.8	2.018
Submuestra 5	0.274	0.1	2.003

3er Día de Análisis

	Media Analítica 3 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 3 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.282	1.1	2.009
Submuestra 2	0.283	0.8	2.012
Submuestra 3	0.283	1.0	2.015
Submuestra 4	0.281	0.5	2.004
Submuestra 5	0.282	0.5	2.006

RESULTADOS PARA LOS TRES DÍAS DE ANÁLISIS

Los datos de la siguiente tabla serán utilizados más adelante para el análisis estadístico

	Concentración Analítica 1 ppm	Concentración Analítica 2 ppm	Concentración Analítica 3 ppm
Submuestra 1	2.016	2.030	2.009
Submuestra 2	2.031	2.013	2.012
Submuestra 3	2.017	2.015	2.015
Submuestra 4	2.002	2.018	2.004
Submuestra 5	2.012	2.003	2.006

EXACTITUD Y REPETIBILIDAD

Para el cálculo de Exactitud y Repetibilidad solo es necesario realizarlo para un solo día de análisis y se hará con el 1er día

VALOR CERTIFICADO PARA COBRE 1.994 (100%)

Incertidumbre asociada ± 0.051 mg/l

Límites de concentración (1.943-2.045 mg/l)

Límites de % de Recuperación (97.44-102.56)

	Concentración 1 ppm (mg/l)	%R _{s1}	% R _{s1} ²
Submuestra 1	2.018	101.10	10221.88
Submuestra 2	2.031	101.86	10374.56
Submuestra 3	2.017	101.15	10232.02
Submuestra 4	2.002	100.40	10080.40
Submuestra 5	2.012	100.90	10181.36

n
5

ΣR_{s1}	ΣR_{s1}^2
505.416	51090.216

$(\Sigma R_{s1})^2$	$n \Sigma R_{s1}^2$
255445.584	255451.082

$A = (n \cdot \Sigma R_{s1}^2) - (\Sigma R_{s1})^2$
5.498

$n(n-1)$
20

$V = A / n(n-1)$
0.275

R _{s1}
101.083

$DE = (V)^{1/2}$	$CV_0 = DE/R_{s1} \cdot 100$
0.524	0.519

CV ₀	CV ₁
0.519	≤ 3%

* Los límites de concentración fueron obtenidos con respecto al valor certificado ± 2 veces la Incertidumbre Asociada

PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)

VALOR CERTIFICADO PARA COBRE 1.994 ± 0.051 mg/l

	Concentración Analítica 1 ppm	Concentración Analítica 2 ppm	Concentración Analítica 3 ppm
Submuestra 1	2.016	2.030	2.009
Submuestra 2	2.031	2.013	2.012
Submuestra 3	2.017	2.015	2.015
Submuestra 4	2.002	2.018	2.004
Submuestra 5	2.012	2.003	2.006

	Día 1 %R _{s1}	Día 2 %R _{s2}	Día 3 %R _{s3}
Submuestra 1	101.10	101.81	100.75
Submuestra 2	101.86	100.95	100.90
Submuestra 3	101.15	101.05	101.05
Submuestra 4	100.40	101.20	100.50
Submuestra 5	100.90	100.45	100.60

	Día 1 (%R _{s1}) ²	Día 2 (%R _{s2}) ²	Día 3 (%R _{s3}) ²
Submuestra 1	10221.88	10364.34	10151.02
Submuestra 2	10374.56	10181.48	10181.36
Submuestra 3	10232.02	10211.74	10211.74
Submuestra 4	10080.40	10242.17	10100.55
Submuestra 5	10181.36	10090.47	10120.72

ΣR_{SD}	R _{SD}	(ΣR_{SD}) ²	N
1514.694	100.980	2294288.163	15

ΣR_{SD}^2	N(ΣR_{SD}) ²	A = (n· ΣR_{SD}^2) - (ΣR_{SD}) ²
152955.816	2294337.237	39.074

$V = A / n(n-1)$	DE = (V) ^{1/2}	CV ₀ = DE/R _{s1} * 100
0.186	0.431	0.427

CV ₀	CV _r
0.427	< 3%

GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN PARA CROMO

1er Día de Análisis

	Concentración ppm (mg/l)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 1	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	0.500	0.037	0.038	0.039	0.038	1.8
Estándar 2	1.000	0.067	0.068	0.066	0.067	1.1
Estándar 3	2.000	0.128	0.123	0.122	0.125	2.6
Estándar 4	4.000	0.220	0.218	0.218	0.219	0.5

2º Día de Análisis

	Concentración ppm (mg/l)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 2	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	0.500	0.038	0.037	0.038	0.038	0.9
Estándar 2	1.000	0.070	0.070	0.070	0.070	0.2
Estándar 3	2.000	0.130	0.130	0.130	0.130	0.2
Estándar 4	4.000	0.231	0.229	0.230	0.230	0.4

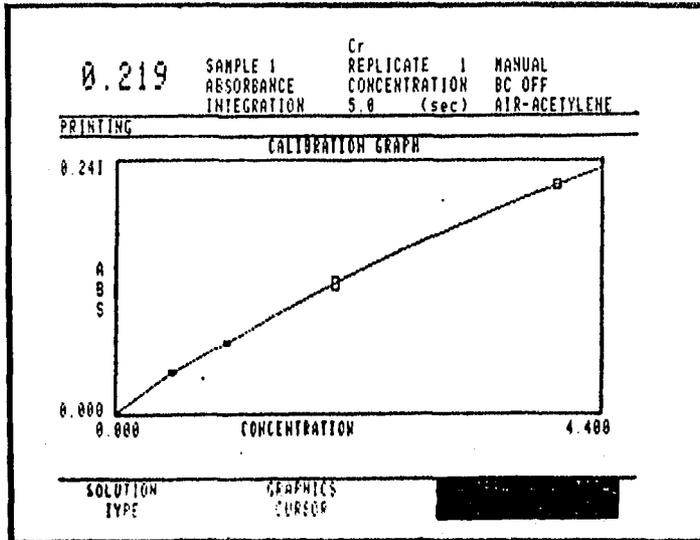
3er Día de Análisis

	Concentración ppm (mg/l)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 3	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	0.500	0.048	0.049	0.049	0.048	0.7
Estándar 2	1.000	0.085	0.091	0.086	0.087	3.5
Estándar 3	2.000	0.156	0.159	0.156	0.158	1.5
Estándar 4	4.000	0.282	0.282	0.282	0.282	0.1

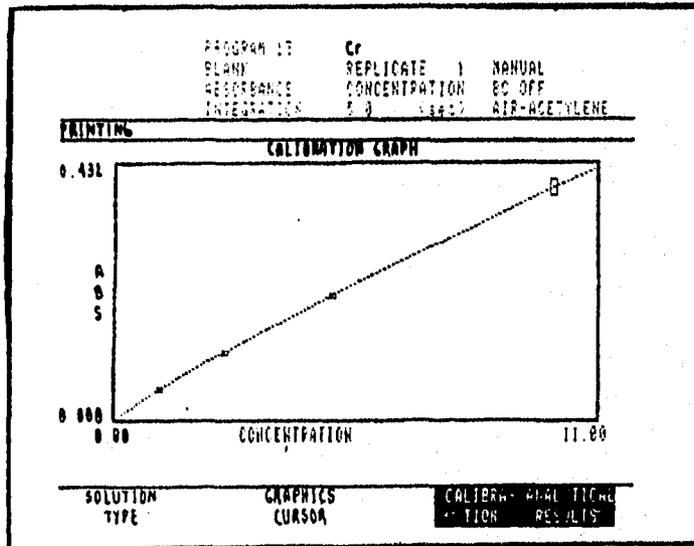
NOTA : Las Medias 1, 2, 3 y %RSD son valores reportados por el equipo

Gráficas de Calibración

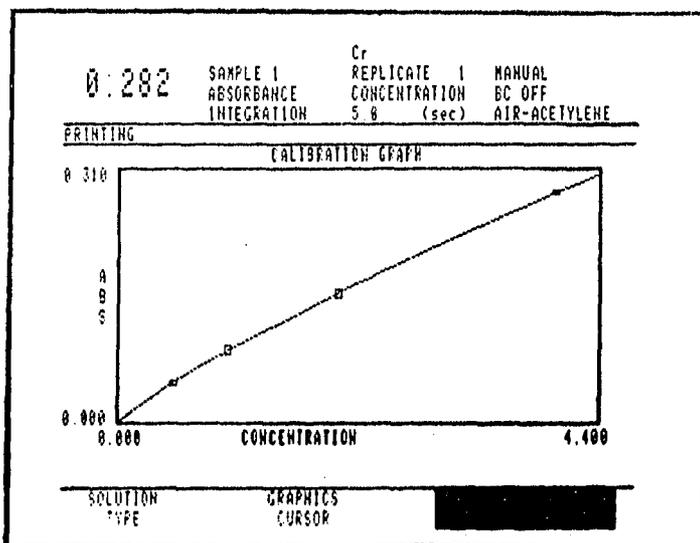
1er Día de Análisis



2º Día de Análisis



3er Día de Análisis



DETERMINACIÓN DE CROMO EN UNA MUESTRA CERTIFICADA

1er Día de Análisis

	Media Analítica 1 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 1 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.152	3.6	2.533
Submuestra 2	0.153	1.8	2.554
Submuestra 3	0.150	0.5	2.497
Submuestra 4	0.152	0.4	2.529
Submuestra 5	0.150	4.2	2.490

2o Día de Análisis

	Media Analítica 2 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 2 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.158	0.5	2.534
Submuestra 2	0.160	0.1	2.549
Submuestra 3	0.160	1.0	2.550
Submuestra 4	0.157	0.4	2.520
Submuestra 5	0.153	0.5	2.455

3er Día de Análisis

	Media Analítica 3 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 3 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.194	3.5	2.554
Submuestra 2	0.194	0.6	2.547
Submuestra 3	0.193	0.8	2.543
Submuestra 4	0.192	0.6	2.515
Submuestra 5	0.192	0.5	2.520

RESULTADOS PARA LOS TRES DÍAS DE ANÁLISIS

Los datos de la siguiente tabla serán utilizados más adelante para el análisis estadístico

	Concentración Analítica 1 ppm	Concentración Analítica 2 ppm	Concentración Analítica 3 ppm
Submuestra 1	2.533	2.534	2.554
Submuestra 2	2.554	2.549	2.547
Submuestra 3	2.497	2.550	2.543
Submuestra 4	2.529	2.520	2.515
Submuestra 5	2.490	2.455	2.520

EXACTITUD Y REPETIBILIDAD

Para el cálculo de Exactitud y Repetibilidad solo es necesario realizarlo para un solo día de análisis y se hará con el 1er día

VALOR CERTIFICADO PARA CROMO TOTAL 2.512 (100%)

Incertidumbre asociada ± 0.077 mg/l

Límites de concentración (2.435-2.589 mg/l)

Límites de % de Recuperación (96.93-103.06)

	Concentración 1 ppm (mg/l)	%R _{s1}	% R _{s1} ²
Submuestra 1	2.533	100.84	10167.90
Submuestra 2	2.554	101.67	10337.19
Submuestra 3	2.497	99.40	9880.93
Submuestra 4	2.529	100.68	10135.81
Submuestra 5	2.490	99.12	9825.61

n
5

ΣR_{s1}	ΣR_{s1}^2
501.712	50347.433

$(\Sigma R_{s1})^2$	$n \Sigma R_{s1}^2$
251714.714	251737.163

$A = (n \cdot \Sigma R_{s1}^2) - (\Sigma R_{s1})^2$
22.450

$n(n-1)$
20

$V = A / n(n-1)$
1.122

R _{s1}
100.342

$DE = (V)^{1/2}$	$CV_0 = DE/R_{s1} \cdot 100$
1.059	1.056

CV ₀	CV ₁
1.056	≤ 3%

* Los límites de concentración fueron obtenidos con respecto al valor certificado ± 2 veces la Incertidumbre Asociada

PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)

VALOR CERTIFICADO PARA CROMO TOTAL 2.512 ± 0.077 mg/l

	Concentración Analítica 1 ppm	Concentración Analítica 2 ppm	Concentración Analítica 3 ppm
Submuestra 1	2.533	2.534	2.554
Submuestra 2	2.554	2.549	2.547
Submuestra 3	2.487	2.550	2.543
Submuestra 4	2.529	2.520	2.515
Submuestra 5	2.490	2.455	2.520

	Día 1 %R _{s1}	Día 2 %R _{s2}	Día 3 %R _{s3}
Submuestra 1	100.84	100.88	101.67
Submuestra 2	101.67	101.47	101.39
Submuestra 3	99.40	101.51	101.23
Submuestra 4	100.68	100.32	100.12
Submuestra 5	99.12	97.73	100.32

	Día 1 (%R ₁) ²	Día 2 (%R ₂) ²	Día 3 (%R ₃) ²
Submuestra 1	10167.90	10175.93	10337.19
Submuestra 2	10337.19	10296.76	10280.60
Submuestra 3	9880.93	10304.84	10248.34
Submuestra 4	10135.81	10063.80	10023.90
Submuestra 5	9825.81	9551.33	10063.80

ΣR_{so}	R _{so}	(ΣR_{so}) ²	N
1508.360	100.557	2275149.505	15

ΣR_{so}^2	N(ΣR_{so}) ²	A = (n ΣR_{so}^2) - (ΣR_{so}) ²
151893.901	2275408.517	259.012

$V = A / n(n-1)$	DE = (V) ^{1/2}	CV _o = DE/R _{s1} * 100
1.233	1.111	1.104

CV _o	CV _T
1.104	< 3%

GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN PARA MERCURIO

1er Día de Análisis

	Concentración ppb ($\mu\text{g/l}$)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 1	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	2.976	0.049	0.049	0.049	0.049	0.2
Estándar 2	9.920	0.153	0.155	0.154	0.154	0.9
Estándar 3	14.880	0.247	0.247	0.247	0.247	0.1
Estándar 4	19.840	0.332	0.331	0.332	0.332	0.1

2º Día de Análisis

	Concentración ppb ($\mu\text{g/l}$)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 2	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	2.976	0.043	0.045	0.045	0.044	2.2
Estándar 2	9.920	0.148	0.148	0.150	0.149	0.6
Estándar 3	14.880	0.247	0.247	0.247	0.234	0.6
Estándar 4	19.840	0.312	0.314	0.313	0.313	0.5

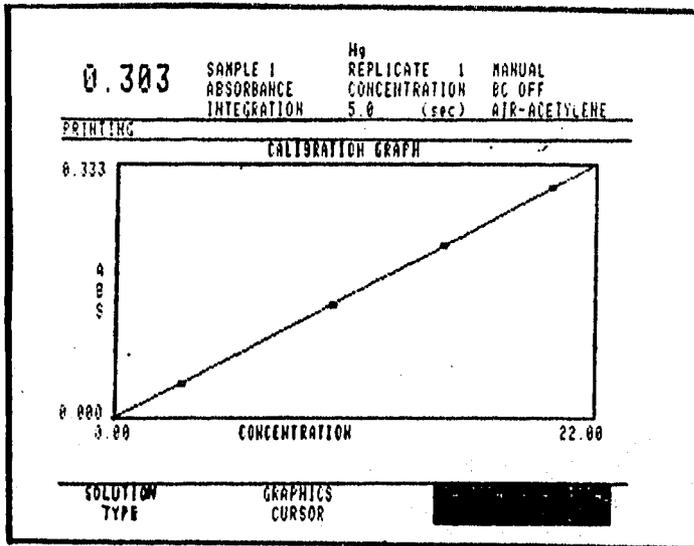
3er Día de Análisis

	Concentración ppb ($\mu\text{g/l}$)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 3	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	2.976	0.044	0.043	0.044	0.044	0.5
Estándar 2	9.920	0.148	0.149	0.148	0.149	0.7
Estándar 3	14.880	0.224	0.225	0.226	0.225	1.1
Estándar 4	19.840	0.303	0.303	0.303	0.303	0.5

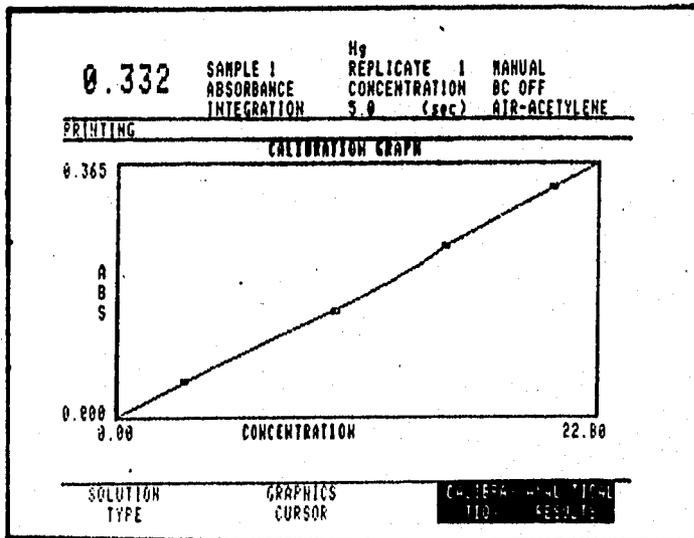
N O T A : Las Medias 1, 2, 3 y %RSD son valores reportados por el equipo

Gráficas de Calibración

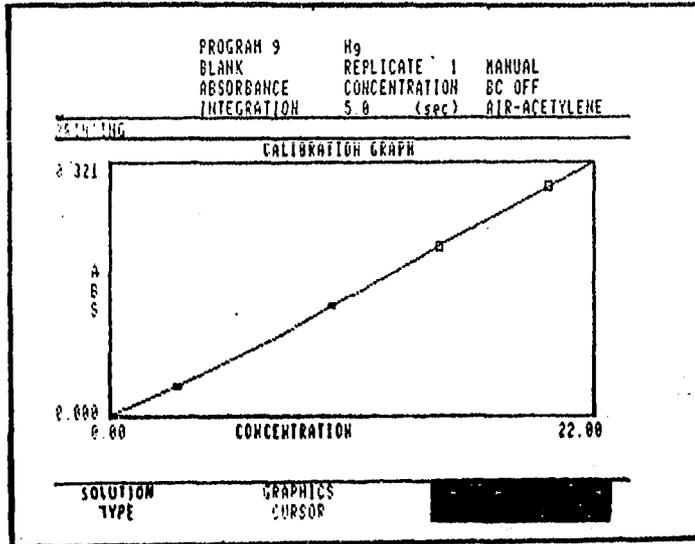
1er Día de Análisis



2º Día de Análisis



3er Día de Análisis



DETERMINACION DE MERCURIO EN UNA MUESTRA CERTIFICADA

1er Día de Análisis

	Media Analítica 1 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 1 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.098	0.8	6.14
Submuestra 2	0.100	0.9	6.26
Submuestra 3	0.099	0.6	6.19
Submuestra 4	0.100	1.2	6.20
Submuestra 5	0.098	0.5	6.12

2o Día de Análisis

	Media Analítica 2 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 2 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.092	0.7	6.21
Submuestra 2	0.091	0.9	6.13
Submuestra 3	0.092	1.0	6.22
Submuestra 4	0.093	0.3	6.26
Submuestra 5	0.092	0.4	6.19

3er Día de Análisis

	Media Analítica 3 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 3 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.097	0.5	6.09
Submuestra 2	0.100	1.1	6.25
Submuestra 3	0.098	0.8	6.14
Submuestra 4	0.100	0.6	6.12
Submuestra 5	0.098	0.5	6.15

RESULTADOS PARA LOS TRES DIAS DE ANALISIS

Las Concentraciones FD 1, 2 y 3 se obtuvieron multiplicando la concentración reportada por el equipo por el factor de dilución 50 / 20 y convirtiendo ppb a ppm

Los datos de la siguiente tabla serán utilizados más adelante para el análisis estadístico

	Concentración FD 1 ppm	Concentración FD 2 ppm	Concentración FD3 ppm
Submuestra 1	0.01535	0.01552	0.01522
Submuestra 2	0.01565	0.01532	0.01562
Submuestra 3	0.01547	0.01554	0.01535
Submuestra 4	0.01550	0.01564	0.01529
Submuestra 5	0.01529	0.01547	0.01537

EXACTITUD Y REPETIBILIDAD

Para el cálculo de Exactitud y Repetibilidad solo es necesario realizarlo para un solo día de análisis y se hará con el 1er día

VALOR CERTIFICADO PARA MERCURIO 0.014 (100%)

Incertidumbre asociada ± 0.0008 mg/l

Límites de concentración (0.0124-0.0156 mg/l)

Límites de % de Recuperación (88.57-111.43)

	Concentración 1 ppm (mg/l)	%R _{s1}	% R _{s1} ²
Submuestra 1	0.01535	109.64	12021.58
Submuestra 2	0.01565	111.39	12407.28
Submuestra 3	0.01547	110.50	12210.25
Submuestra 4	0.01550	110.71	12257.65
Submuestra 5	0.01529	109.21	11927.78

n
5

ΣR_{s1}	ΣR_{s1}^2
551.459	60824.484

$(\Sigma R_{s1})^2$	$n\Sigma R_{s1}^2$
304107.391	304122.419

$A = (n \cdot \Sigma R_{s1}^2) - (\Sigma R_{s1})^2$
15.027

$n(n-1)$
20

$V = A / n(n-1)$
0.751

R _{s1}
110.292

$DE = (V)^{1/2}$	$CV_0 = DE/R_{s1} \cdot 100$
0.867	0.786

CV ₀	CV _T
0.786	≤ 3%

* Los límites de concentración fueron obtenidos con respecto al valor certificado ± 2 veces la Incertidumbre Asociada

PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)

VALOR CERTIFICADO PARA MERCURIO 0.014 ± 0.0008 mg/l

	Concentración FD 1 ppm	Concentración FD 2 ppm	Concentración FD3 ppm
Submuestra 1	0.01535	0.01552	0.01522
Submuestra 2	0.01565	0.01532	0.01562
Submuestra 3	0.01547	0.01554	0.01535
Submuestra 4	0.01550	0.01564	0.01529
Submuestra 5	0.01529	0.01547	0.01537

	Día 1 %R _{s1}	Día 2 %R _{s2}	Día 3 %R _{s3}
Submuestra 1	109.64	110.86	108.71
Submuestra 2	111.79	109.43	111.57
Submuestra 3	110.50	111.00	109.64
Submuestra 4	110.71	111.71	109.21
Submuestra 5	109.21	110.50	109.79

	Día 1 (%R ₁) ²	Día 2 (%R ₂) ²	Día 3 (%R ₃) ²
Submuestra 1	12021.56	12289.31	11818.80
Submuestra 2	12496.05	11974.61	12448.18
Submuestra 3	12210.25	12321.00	12021.56
Submuestra 4	12257.65	12480.08	11927.76
Submuestra 5	11927.76	12210.25	12052.90

ΣR_{so}	R_{so}	$(\Sigma R_{so})^2$	N
1654.286	110.286	2736661.224	15

ΣR_{so}^2	$N(\Sigma R_{so})^2$	$A = (n \cdot \Sigma R_{so}^2) - (\Sigma R_{so})^2$
182457.714	2736665.714	204.490

$V = A / n(n-1)$	$DE = (V)^{1/2}$	$CV_o = DE/R_{s1} \cdot 100$
0.974	0.987	0.895

CV_o	CV_T
0.895	< 3%

GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN PARA PLOMO

1er Día de Análisis

	Concentración ppm (mg/l)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 1	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	0.497	0.026	0.026	0.027	0.026	1.4
Estándar 2	0.995	0.052	0.051	0.051	0.052	1.5
Estándar 3	2.488	0.127	0.128	0.127	0.127	0.2
Estándar 4	4.975	0.243	0.245	0.244	0.244	0.2

2º Día de Análisis

	Concentración ppm (mg/l)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 2	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	0.497	0.027	0.026	0.028	0.027	2.8
Estándar 2	0.995	0.056	0.056	0.056	0.056	0.5
Estándar 3	2.488	0.136	0.137	0.136	0.136	0.3
Estándar 4	4.975	0.257	0.257	0.256	0.257	0.2

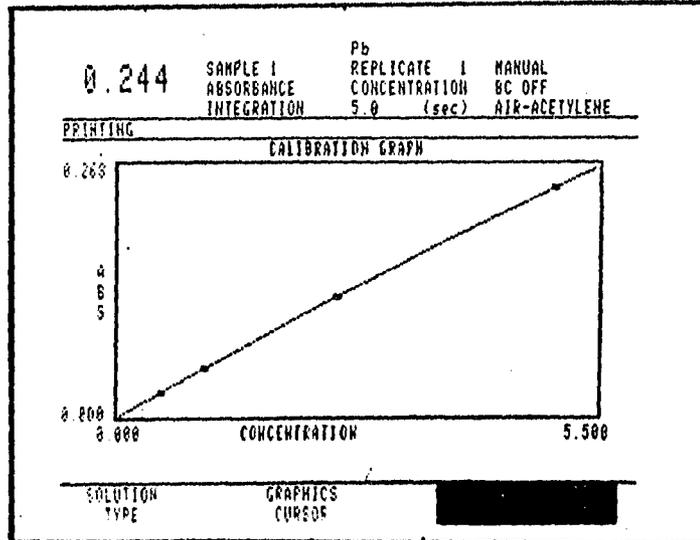
3er Día de Análisis

	Concentración ppm (mg/l)	1ª Lectura Absorbancia	2ª Lectura Absorbancia	3ª Lectura Absorbancia	Media 3	% RSD
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Estándar 1	0.497	0.033	0.033	0.033	0.033	0.7
Estándar 2	0.995	0.064	0.065	0.066	0.064	1.5
Estándar 3	2.488	0.158	0.159	0.159	0.159	0.5
Estándar 4	4.975	0.296	0.297	0.294	0.296	0.4

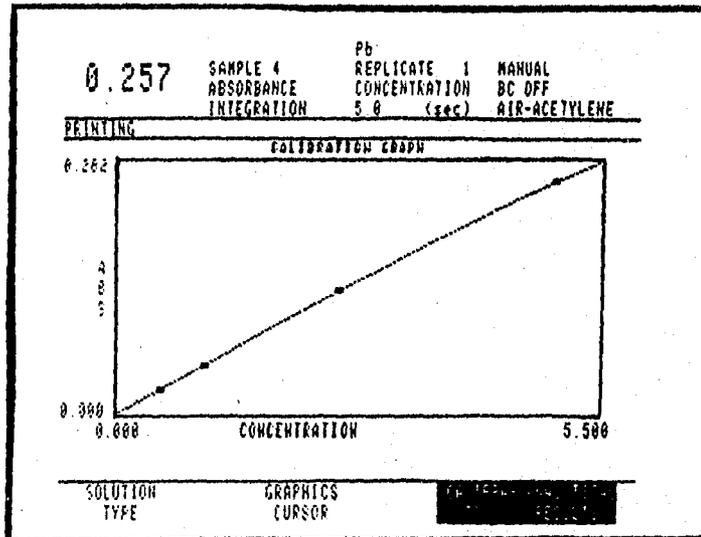
N O T A : Las Medias 1, 2, 3 y %RSD son valores reportados por el equipo.

Gráficas de Calibración

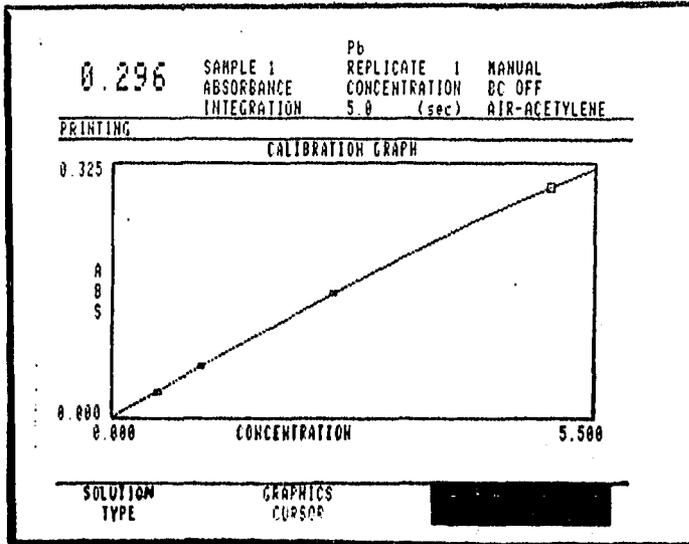
1er Día de Análisis



2º Día de Análisis



3er Día de Análisis



DETERMINACIÓN DE PLOMO EN UNA MUESTRA CERTIFICADA

1er Día de Análisis

	Media Analítica 1 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 1 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.079	0.7	1.524
Submuestra 2	0.077	0.7	1.515
Submuestra 3	0.076	0.5	1.493
Submuestra 4	0.078	0.8	1.517
Submuestra 5	0.077	0.1	1.510

2o Día de Análisis

	Media Analítica 2 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 2 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.085	0.8	1.526
Submuestra 2	0.085	1.6	1.531
Submuestra 3	0.083	0.9	1.496
Submuestra 4	0.085	0.1	1.524
Submuestra 5	0.084	0.9	1.506

3er Día de Análisis

	Media Analítica 3 Absorbancia	% RSD	Concentración Analítica 3 ppb ($\mu\text{g/l}$)
Submuestra 1	0.098	0.7	1.511
Submuestra 2	0.097	1.6	1.496
Submuestra 3	0.099	1.3	1.529
Submuestra 4	0.098	0.3	1.511
Submuestra 5	0.097	1.1	1.504

RESULTADOS PARA LOS TRES DÍAS DE ANÁLISIS

Los datos de la siguiente tabla serán utilizados más adelante para el análisis estadístico

	Concentración Analítica 1 ppm	Concentración Analítica 2 ppm	Concentración Analítica 3 ppm
Submuestra 1	1.524	1.526	1.511
Submuestra 2	1.515	1.531	1.496
Submuestra 3	1.493	1.496	1.529
Submuestra 4	1.517	1.524	1.511
Submuestra 5	1.510	1.506	1.504

EXACTITUD Y REPETIBILIDAD

Para el cálculo de Exactitud y Repetibilidad solo es necesario realizarlo para un solo día de análisis y se hará con el 1er día

VALOR CERTIFICADO PARA PLOMO 1.481 mg/l
 Incertidumbre asociada ± 0.025 mg/l
 Límites de concentración (1.431-1.531 mg/l)
 Límites de % de Recuperación (96.62-103.38)

	Concentración 1 ppm (mg/l)	%R _{s1}	% R _{s1} ²
Submuestra 1	1.524	102.90	10589.12
Submuestra 2	1.515	102.30	10464.42
Submuestra 3	1.493	100.81	10162.71
Submuestra 4	1.517	102.43	10492.07
Submuestra 5	1.510	101.96	10395.46

n
5

ΣR_{s1}	ΣR_{s1}^2
510.398	52103.776

$(\Sigma R_{s1})^2$	$n \Sigma R_{s1}^2$
260508.506	260518.879

$A = (n \cdot \Sigma R_{s1}^2) - (\Sigma R_{s1})^2$
12.374

$n(n-1)$
20

$V = A / n(n-1)$
0.619

R _{s1}
102.080

$DE = (V)^{1/2}$	$CV_0 = DE/R_{s1} \cdot 100$
0.787	0.771

CV ₀	CV _r
0.771	≤ 3%

* Los límites de concentración fueron obtenidos con respecto al valor certificado ± 2 veces la Incertidumbre Asociada

PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)

VALOR CERTIFICADO PARA PLOMO 1.481 ± 0.025 mg/l

	Concentración Analítica 1 ppm	Concentración Analítica 2 ppm	Concentración Analítica 3 ppm
Submuestra 1	1.524	1.526	1.511
Submuestra 2	1.515	1.531	1.496
Submuestra 3	1.493	1.496	1.529
Submuestra 4	1.517	1.524	1.511
Submuestra 5	1.510	1.506	1.504

	Día 1 %R _{s1}	Día 2 %R _{s2}	Día 3 %R _{s3}
Submuestra 1	102.90	103.04	102.03
Submuestra 2	102.30	103.38	101.01
Submuestra 3	100.81	101.01	103.24
Submuestra 4	102.43	102.90	102.03
Submuestra 5	101.96	101.89	101.55

	Día 1 (%R ₁) ²	Día 2 (%R ₂) ²	Día 3 (%R ₃) ²
Submuestra 1	10589.12	10616.93	10409.23
Submuestra 2	10484.42	10686.62	10203.59
Submuestra 3	10182.71	10203.59	10658.72
Submuestra 4	10492.07	10589.12	10409.23
Submuestra 5	10395.46	10340.46	10313.01

ΣR_{s0}	R _{s0}	(ΣR_{s0}) ²	N
1532.275	102.152	2347868.176	15

ΣR_{s0}^2	N(ΣR_{s0}) ²	A = (n· ΣR_{s0}^2) - (ΣR_{s0}) ²
156534.282	2348014.235	146.059

$V = A / n(n-1)$	DE = (V) ^{1/2}	CV ₀ = DE/R _{s1} * 100
0.698	0.834	0.816

CV ₀	CV _T
0.816	< 3%

IV **Discusión de Resultados**

Para cada uno de los metales analizados el CENAM proporcionó un valor certificado con una incertidumbre asociada y estableció que el intervalo de aceptación sería el valor certificado ± 2 veces la incertidumbre asociada.

En Validación de Métodos Analíticos se considera el % Recuperado como criterio para establecer la Exactitud de un Método, el Coeficiente de variación para el análisis realizado a las mismas condiciones de operación y por el mismo analista, como criterio para establecer la Repetibilidad, y el Coeficiente de variación para el análisis realizado en diferentes días, para determinar la Reproducibilidad.

A) **Exactitud**

En la siguiente tabla se presentan los datos de % Recuperado para cada metal durante el 1er día de análisis, se dan los intervalos de aceptación para realizar la comparación.

Metali	Arsénico	Cadmio	Cobre	Cromo	Mercurio	Plomo
<i>Valor certificado (mg/l)</i>	0.508	0.992	1.994	2.512	0.014	1.481
<i>Incertidumbre Asociada (mg/l)</i>	0.075	0.024	0.051	0.077	0.0008	0.025
<i>Intervalo de Aceptación (%R_{s1})</i>	70.47 - 129.53	97.58 - 102.42	97.44 - 102.56	96.93 - 103.06	88.57 - 111.43	96.62 - 103.38

% Recuperado	%R_{s1}	%R_{s1}	%R_{s1}	%R_{s1}	%R_{s1}	%R_{s1}
<i>Submuestra 1</i>	109.45	100.71	101.10	100.84	106.64	102.90
<i>Submuestra 2</i>	106.10	98.79	101.86	101.67	111.39	102.30
<i>Submuestra 3</i>	108.27	98.69	101.15	99.40	110.50	100.81
<i>Submuestra 4</i>	108.86	97.68	100.40	100.68	110.71	102.43
<i>Submuestra 5</i>	108.66	100.91	100.90	99.12	109.21	101.96

Se puede observar que en la determinación de cada uno de los seis metales analizados los valores de % Recuperado se encuentran dentro del intervalo de aceptación establecido por el CENAM.

DISCUSIÓN

β) Repetibilidad

En la siguiente tabla se enlistan los Coeficientes de Variación Obtenidos en el análisis de cada metal para el 1er día de prueba, donde se cumplió que la determinación fuera realizada a las mismas condiciones de operación y por el mismo analista

Metal	Arsénico	Cadmio	Cobre	Cromo	Mercurio	Plomo
Coefficiente de Variación Teórico (CV_T)	≤ 3 %	≤ 3 %	≤ 3 %	≤ 3 %	≤ 3 %	≤ 3 %
Coefficiente de Variación Obtenido (CV_O)	1.185%	1.405%	0.519%	1.056%	0.786%	0.771%

Los Coeficientes de Variación Obtenidos durante el 1er día de análisis, son en todos los casos inferiores al Coeficiente de Variación Teórico establecido en Validación de Métodos Analíticos para Métodos Espectrofotométricos.

γ) Reproducibilidad

En la siguiente tabla se enlistan los Coeficientes de Variación Obtenidos durante los tres días de análisis para la determinación de los seis metales en este caso se cumple la condición de que la determinación fuera realizada en días diferentes

Metal	Arsénico	Cadmio	Cobre	Cromo	Mercurio	Plomo
Coefficiente de Variación Teórico (CV_T)	≤ 3 %	≤ 3 %	≤ 3 %	≤ 3 %	≤ 3 %	≤ 3 %
Coefficiente de Variación Obtenido (CV_O)	1.046%	0.906%	0.427%	1.104%	0.895%	0.816%

Al realizar los cálculos estadísticos los valores de los Coeficientes de Variación Obtenidos durante los tres días de análisis, son en cada caso inferiores al Coeficiente de Variación Teórico establecido en Validación de Métodos Analíticos para Métodos Espectrofotométricos.

CONCLUSIONES

V Conclusiones

Al término de las determinaciones Analíticas los resultados fueron enviados al CENAM para su procesamiento Estadístico, de este dependió el otorgamiento del Certificado de Aptitud Técnica que acredita los parámetros analíticos que pueden realizarse.

El CENAM proporciono a los Laboratorios inscritos en la prueba un informe de los criterios utilizados para la evaluación , los valores certificados, los resultados del análisis estadístico y una comparación interlaboratorios

El presente trabajo fue realizado después de recibir la notificación de que todos los parámetros en los que se participo fueron acreditados. Se elaboro con la finalidad de establecer un Método de Calibración Semestral, que quedase documentado con vías a la Acreditación del Laboratorio por el SINALP (Sistema Nacional de Acreditamiento de Laboratorios de Prueba).

Del Análisis de los resultados obtenidos en el Estudios Estadístico se deduce lo siguiente:

1) Los porcentajes de Recuperación en la determinación de cada uno de los metales, en cinco submuestras analizadas durante el primer día, se encuentran dentro del Intervalo de Aceptación establecido por el CENAM, por lo tanto se concluye que el Método Analítico empleado en cada caso es **Exacto**.

2) Los Coeficientes de Variación Obtenidos en el análisis de los seis metales, durante el 1er día, son inferiores al Coeficiente de Variación establecido para Métodos Espectrofotométricos en Validación, por lo que se puede decir que el Método de Análisis empleado para cada metal es **Repetible**.

Al determinar los Coeficientes de Variancia Obtenidos para los tres días de análisis se observa que para todos los metales el valor es inferior al establecido para Métodos Espectrofotométricos. De lo anterior se concluye que el Método de Análisis para cada uno de los seis metales es *Reproducibile*.

Con base en las conclusiones anteriores se deduce que los Datos Analíticos Reportados son *Confiables*

Aun cuando todos los parámetros analizados fueron acreditados, se considera que para poder afirmar que los Métodos son Exactos y Precisos para el Análisis de Agua Residual, las muestras analizadas debieron ser preparadas en una matriz de agua residual o en agua que contuviera otras sustancias donde se tuviera la posibilidad de que se presentaran interferencias, con lo cual se establecería la capacidad técnica para la solución de problemas que muy frecuentemente se presentan en este tipo de análisis.

Al final los objetivos de este trabajo y de la participación en la Prueba de Aptitud Técnica fueron satisfactoriamente cubiertos.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- 1) Slavin Morris. *ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY* 2nd Edition. John Wiley & Sons. New York, 1978, page 74-108
- 2) ----- Analytical Spectroscopy Library, Volume 5 *ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY: THEORY DESIGN AND APPLICATIONS*, Edited by S J Hawell, New York, 1991, page 34-66, 79-87 114-119
- 3) ----- *TENTATIVE METHOD FOR METALS IN WATER*, Journal A.W.A., June 1968. page 739-742.
- 4) ----- *METALS IN NATURAL AND TREATED WATERS IN ABSENCE OF GROSS POLLUTION BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY*, Analytica Service Water Metals, Number 6, 1974, page 56-69
- 5) APHA, AWWA, WPCF. *STANDARD METHODS" FOR THE EXAMINATION OF WATER AN WASTEWATER*, 17 Edition, American Public Health Association, New York, 1989, Part 3000 Determination of Metals, page 3-1 to 3-170
- 6) ----- *CURSO BÁSICO DE ABSORCIÓN ATÓMICA*, Varian S.A., México, 1995, pag 1-128
- 7) E. L. Bauer. *MANUAL DE ESTADÍSTICA PARA QUÍMICOS*, Editorial Alhambra, Madrid, 1974, pag 1-183
- 8) Wayne W. Daniel. *BIOESTADÍSTICA: BASE PARA EL ANÁLISIS DE LAS CIENCIAS DE LA SALUD*, 5a reimpresión, Editorial Limusa México, 1984, Capitulo 7 Análisis de Varianza, pag 102-170.
- 9) Mendenhall W *INTRODUCTION TO PROBABILITY AND STATISTICS*. 5th Edition, Wadsworth Internacional , EE. UU. 1979, page 441-490.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

10) -----, *MANUAL DE REQUISITOS MÍNIMOS PARA LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS*, Colegio de Químicos Farmacéuticos Biólogos, México A.C., pag 3-30

11) -----, *CURRENT CONCEPTS FOR THE VALIDATION OF COMPENDIAL ASSAYS*, Pharmacopeial Forum, 1986.

12) Taylor John K. *VALIDATION OF ANALYTICAL METHODS*, Anal. Chem., Vol 55, page 602 A, pagel 608 A, 1983

13) Louett R. J., *THE IMPORTANCE OF FUNDAMENTAL DATA IN ANALYTICAL ATOMIC SPECTROSCOPIC SIMULATIONS*, Spectrochimica Acta, Part B, Vol 43B, 1988. page 112-114

14) -----, Norma Oficial Mexicana: NMX-AA-51-1981 "ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE METALES MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE ABSORCIÓN ATÓMICA".