



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE
EMISIÓN ATÓMICA POR PLASMA ACOPLADO
INDUCTIVAMENTE EN LA DETERMINACIÓN DE Ag, As, Ba,
Be, Cd, Ni, Pb, Se, Tl y V EN SUELOS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ ALEJANDRO ARMINIO RAVELO



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Lena Ruiz Azuara**

VOCAL: **Profesor: Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz**

SECRETARIO: **Profesor: José Luz González Chávez**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Silvia Citlalli Gama González**

2° SUPLENTE: **Profesor: Águeda Elena Cenicerros Gómez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL (LABQA). INSTITUTO DE GEOGRAFÍA,
PLANTA BAJA. UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz

SUPERVISOR TÉCNICO

Águeda Elena Cenicerros Gómez

SUSTENTANTE (S):

José Alejandro Arminio Ravelo

Contenido

ÍNDICE DE TABLAS	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
GLOSARIO.....	IX
SIGLAS Y ACRÓNIMOS:	XII
RESUMEN.....	XIII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1 SUELOS	3
2.1.1 Contaminación de suelos por metales y metaloides	3
2.1.2 La NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004	4
· Digestión ácida asistida por microondas	8
2.2 ICP-OES.....	10
2.2.1 Espectrometría de emisión.....	11
2.2.2 Interferencias.....	13
· Espectrales	13
· Generadas por efectos de la matriz.....	15
2.3 VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS	16
2.3.1 Validación de métodos	16
2.3.2 Requisitos para llevar a cabo la validación de un método normado	18
2.4 PARÁMETROS DE DESEMPEÑO	19
2.4.1 Validación del sistema.....	19
<i>a. Linealidad y sensibilidad analítica</i>	<i>19</i>
<i>b. Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)</i>	<i>20</i>
<i>c. Recobro</i>	<i>21</i>
<i>d. Repetibilidad.....</i>	<i>21</i>
<i>e. Reproducibilidad.....</i>	<i>22</i>

<i>f. Incertidumbre</i>	23
2.4.2 Confirmación del método.....	24
<i>a. Linealidad del método</i>	25
<i>b. Intervalo ideal de trabajo</i>	26
2.5 TRAZABILIDAD	26
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1 INSTRUMENTACIÓN Y DATOS GENERALES	29
3.2 PLAN DE VALIDACIÓN.....	31
3.3 METODOLOGÍA DE LA VALIDACIÓN DEL SISTEMA.....	34
<i>a. Linealidad y sensibilidad analítica</i>	34
<i>b. Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) del sistema</i>	36
<i>c. Recobro</i>	37
<i>d. Repetibilidad</i>	37
<i>e. Reproducibilidad</i>	38
<i>f. Incertidumbre</i>	39
Fuentes de incertidumbre	39
Experimentación	42
3.4 METODOLOGÍA DE LA CONFIRMACIÓN DEL MÉTODO.....	43
<i>a. Linealidad del método</i>	43
<i>b. Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) del método</i>	47
<i>c. Intervalo ideal de trabajo</i>	49
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	50
4.1. SELECCIÓN DE LAS LONGITUDES DE ONDA PARA LA VALIDACIÓN	50
4.2 RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DEL SISTEMA.....	51
<i>a. Linealidad y sensibilidad analítica</i>	51
<i>b. Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) del sistema</i>	53
<i>c. Recobro</i>	56
<i>d. Repetibilidad</i>	56
<i>e. Reproducibilidad</i>	58
<i>f. Incertidumbre</i>	59
4.3 RESULTADOS DE LA CONFIRMACIÓN DEL MÉTODO.....	60

a. <i>Linealidad del método</i>	60
b. <i>Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) del método</i>	65
c. <i>Intervalo ideal de trabajo</i>	67
4.4 RESUMEN DE RESULTADOS	69
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	70
BIBLIOGRAFÍA.....	72
APÉNDICES.....	77
A. INSTRUMENTAL DEL ICP-OES.....	77
B. REGRESIÓN LINEAL POR EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS	85
C. GRÁFICOS DE LA PRUEBA DE <i>LINEALIDAD</i>	89
D. GRÁFICOS DE LA PRUEBA DEL <i>LD Y LC</i> EN EL SISTEMA.....	94
E. PRUEBA DE HOMOGENEIDAD CON χ^2	98
F. PRUEBA ANOVA DE UN FACTOR	101
G. MÉTODO ANALÍTICO DE PREPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA MUESTRA	105
H. GRÁFICOS DE LA PRUEBA DE <i>LINEALIDAD DEL MÉTODO</i>	107
I. GRÁFICOS DE LA PRUEBA DEL <i>LD Y LC</i> EN EL MÉTODO	115
J. CÁLCULO E INTERVALO ACEPTABLE DE INCERTIDUMBRE	119
K. DOCUMENTOS DE LA TRAZABILIDAD.....	134

Índice de tablas

Tabla 1. Concentraciones de referencias totales por tipo de suelo.....	8
Tabla 2. Concentraciones de los MRC utilizados.....	29
Tabla 3. Cuadro de plan de validación del sistema.....	31
Tabla 4. Cuadro de plan de confirmación del método.....	32
Tabla 5. Concentraciones mínimas que deben medirse en el intervalo de trabajo dependiendo el tipo de suelo que se esté evaluando.....	34
Tabla 6. Preparación de la curva de calibración.....	35
Tabla 7. Curva de calibración para la prueba de incertidumbre.....	42
Tabla 8. Condiciones de la curva de matrices adicionadas.....	44
Tabla 9. Datos de la curva de calibración de Cd $\lambda=228.8$ nm.....	51
Tabla 10. Datos de la regresión lineal para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	51
Tabla 11. Resumen de resultados para IL y sensibilidad.....	52
Tabla 12. Curva de calibración de bajas concentraciones, para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	53
Tabla 13. Datos de la regresión lineal para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	54
Tabla 14. Determinaciones de las soluciones de 0.5 mg L^{-1} de Cd $\lambda=228.8$ nm.....	54
Tabla 15. Resumen de los <i>LD</i> y <i>LC</i> del sistema obtenidos.....	55
Tabla 16. Resultados de la prueba de recobro para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	56
Tabla 17. Resumen de resultados de la prueba de <i>recobro</i>	56
Tabla 18. Valor de la χ^2 reportada en tablas.....	57
Tabla 19. Resumen de resultados para la prueba de <i>repetibilidad</i>	57
Tabla 20. Valor de la <i>F</i> reportada en tablas.....	58
Tabla 21. Resumen de resultados para la prueba de <i>reproducibilidad</i>	58
Tabla 22. Incertidumbre expandida ($k=2$).....	59
Tabla 23. Curvas de matrices adicionadas para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	61
Tabla 24. Blancos del método para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	61
Tabla 25. Datos de la linealidad del método para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	62
Tabla 26. Datos de la regresión lineal para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	62
Tabla 27. Resumen de los resultados de la prueba de linealidad del método.....	63
Tabla 28. Resultados de la curva de matrices adicionadas para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	65
Tabla 29. Curva de matrices adicionadas, bajas concentraciones, para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	65
Tabla 30. Datos de la regresión lineal para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	66
Tabla 31. Determinaciones de Cd $\lambda=228.8$ nm en CRM-SA-A adicionado.....	66
Tabla 32. Resumen de los <i>LD</i> y <i>LC</i> obtenidos.....	66
Tabla 33. Intervalo de trabajo.....	67
Tabla 34. Resumen de los resultados de la validación.....	69
Tabla C.1. Datos de la curva de calibración de Ag $\lambda= 328.0$ nm.....	89
Tabla C.2. Datos de la curva de calibración de As $\lambda= 193.7$ nm.....	89
Tabla C.3. Datos de la curva de calibración de Ba $\lambda= 455.4$ nm.....	90

Tabla C.4. Datos de la curva de calibración de Be $\lambda= 313.0$ nm.....	90
Tabla C.5. Datos de la curva de calibración de Cd $\lambda= 228.8$ nm.	91
Tabla C.6. Datos de la curva de calibración de Ni $\lambda= 221.6$ nm.....	91
Tabla C.7. Datos de la curva de calibración de Pb $\lambda= 216.9$ nm.....	92
Tabla C.8. Datos de la curva de calibración de Se $\lambda= 196.0$ nm.....	92
Tabla C.9. Datos de la curva de calibración de Tl $\lambda= 190.8$ nm.	93
Tabla C.10. Datos de la curva de calibración de V $\lambda= 292.4$ nm.....	93
Tabla D.1. Curva de calibración promedio para Ag $\lambda=328.0$ nm.....	94
Tabla D.2. Determinaciones de Ag $\lambda=328.0$ nm.....	94
Tabla D.3. Curva de calibración promedio para As $\lambda=193.7$ nm.	94
Tabla D.4. Determinaciones de As $\lambda=193.7$ nm.....	94
Tabla D.5. Curva de calibración promedio para Ba $\lambda=455.4$ nm.....	94
Tabla D.6. Determinaciones de Ba $\lambda=455.4$ nm.....	94
Tabla D.7. Curva de calibración promedio para Be $\lambda=313.0$ nm.....	95
Tabla D.8. Determinaciones de Be $\lambda=313.0$ nm.....	95
Tabla D.9. Curva de calibración promedio para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	95
Tabla D.10. Determinaciones de Cd $\lambda=228.8$ nm.....	95
Tabla D.11. Curva de calibración promedio para Ni $\lambda=221.6$ nm.....	95
Tabla D.12. Determinaciones de Ni $\lambda=221.6$ nm.....	95
Tabla D.13. Curva de calibración promedio para Pb $\lambda=216.9$ nm.....	96
Tabla D.14. Determinaciones de Pb $\lambda=216.9$ nm.....	96
Tabla D.15. Curva de calibración promedio para Se $\lambda=196.1$ nm.....	96
Tabla D.16. Determinaciones de Se $\lambda=196.1$ nm.....	96
Tabla D.17. Curva de calibración promedio para Tl $\lambda=190.8$ nm.	96
Tabla D.18. Determinaciones de Tl $\lambda=190.8$ nm.	96
Tabla D.19. Curva de calibración promedio para V $\lambda=292.4$ nm.....	97
Tabla D.20. Determinaciones de V $\lambda=292.4$ nm.....	97
Tabla E.1. Distribución de los datos para la prueba de homogeneidad con χ^2	98
Tabla E.2. Datos de la prueba de repetibilidad para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	100
Tabla F.1. Distribución de los datos para la prueba ANOVA de un solo factor.....	102
Tabla F.2. Datos de la prueba de reproducibilidad para Cd $\lambda=228.8$ nm.	103
Tabla H.1. Datos de la linealidad del método para Ag $\lambda=328.0$ nm.	107
Tabla H.2. Datos de la regresión lineal para Ag $\lambda=328.0$ nm.	107
Tabla H.3. Datos de la linealidad del método para As $\lambda=193.7$ nm.....	108
Tabla H.4. Datos de la regresión lineal para As $\lambda=193.7$ nm.	108
Tabla H.5. Datos de la linealidad del método para Ba $\lambda=455.4$ nm.	109
Tabla H.6. Datos de la regresión lineal para Ba $\lambda=455.4$ nm.	109
Tabla H.7. Datos de la linealidad del método para Be $\lambda=313.0$ nm.	110
Tabla H.8. Datos de la regresión lineal para Be $\lambda=313.0$ nm.	110
Tabla H.9. Datos de la linealidad del método para Cd $\lambda=228.8$ nm.	111

Tabla H.10. Datos de la regresión lineal para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	111
Tabla H.11. Datos de la linealidad del método para Ni $\lambda=221.6$ nm.	112
Tabla H.12. Datos de la regresión lineal para Ni $\lambda=221.6$ nm.	112
Tabla H.13. Datos de la linealidad del método para Pb $\lambda=216.9$ nm.	112
Tabla H.14. Datos de la regresión lineal para Pb $\lambda=216.9$ nm.	112
Tabla H.15. Datos de la linealidad del método para Se $\lambda=196.1$ nm.	113
Tabla H.16. Datos de la regresión lineal para Se $\lambda=196.1$ nm.	113
Tabla H.17. Datos de la linealidad del método para TI $\lambda=190.9$ nm.	113
Tabla H.18. Datos de la regresión lineal para TI $\lambda=190.8$ nm.	113
Tabla H.19. Datos de la linealidad del método para V $\lambda=292.4$ nm.	114
Tabla H.20. Datos de la regresión lineal para V $\lambda=292.4$ nm.	114
Tabla I.1. Curva de adiciones promedio para As $\lambda=193.7$ nm.....	115
Tabla I.2. Determinaciones de As $\lambda=193.7$ nm en CRM-SA-A adicionado.	115
Tabla I.3. Curva de adiciones promedio para Ba $\lambda=455.4$ nm.	115
Tabla I.4. Determinaciones de Ba $\lambda=455.4$ nm en CRM-SA-A adicionado.	115
Tabla I.5. Curva de adiciones promedio para Be $\lambda=313.0$ nm.	116
Tabla I.6. Determinaciones de Be $\lambda=313.0$ nm en CRM-SA-A adicionado.	116
Tabla I.7. Curva de adiciones promedio para Cd $\lambda=228.8$ nm.	116
Tabla I.8. Determinaciones de Cd $\lambda=228.8$ en CRM-SA-A adicionado.	116
Tabla I.9. Curva de adiciones promedio para Ni $\lambda=221.6$ nm.	116
Tabla I.10. Determinaciones de Ni $\lambda=221.6$ nm en CRM-SA-A adicionado.	116
Tabla I.11. Curva de adiciones promedio para Pb $\lambda=216.9$ nm.	117
Tabla I.12. Determinaciones de Pb $\lambda=216.9$ nm en CRM-SA-A adicionado.	117
Tabla I.13. Curva de adiciones promedio para Se $\lambda=196.1$ nm.	117
Tabla I.14. Determinaciones de Se $\lambda=196.1$ nm en CRM-SA-A adicionado.	117
Tabla I.15. Curva de adiciones promedio para TI $\lambda=190.8$ nm.	117
Tabla I.16. Determinaciones de TI $\lambda=190.8$ nm en CRM-SA-A adicionado.....	117
Tabla I.17. Curva de adiciones promedio para V $\lambda=292.4$ nm.	118
Tabla I.18. Determinaciones de V $\lambda=292.4$ nm en CRM-SA-A adicionado.	118
Tabla J.1. Datos de la curva de calibración para Cd $\lambda=228.8$ nm.	121
Tabla J.2. Datos de la regresión lineal de la curva de calibración para Cd $\lambda=228.8$ nm.	122
Tabla J.3. Resultados de las lecturas de la solución de MRC a 2 mg L^{-1} para Cd $\lambda=228.8$ nm.	122
Tabla J.4. Datos de los certificados para Cd $\lambda=228.8$ nm.	126
Tabla J.5. Resultados de los blancos para Cd $\lambda=228.8$ nm.	128
Tabla J.6. Incertidumbres en el método para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	130
Tabla J.7. Incertidumbre relativa en función de la concentración de Cd $\lambda=228.8$ nm.	132

Índice de figuras

Figura 1. Reacción general para la generación de un espectro de emisión.....	11
Figura 2. Ejemplo de emisión atómica: origen de tres líneas de emisión del Na	12
Figura 3. Solapamiento total y parcial de las líneas de emisión.....	14
Figura 4. Flujo de corte en antorcha de un ICP-OES.	15
Figura 5. Definiciones de límites de decisión y detección	21
Figura 6. Pasos del método donde se encuentran las fuentes de incertidumbre más importantes en la determinación de metales y metaloides en suelos por ICP-OES.....	40
Figura 7. Diagrama de Ishikawa de la incertidumbre del método.....	41
Figura 8. Diagrama de Ishikawa de la incertidumbre de la respuesta instrumental.	41
Figura 9. Curva de calibración para la prueba de <i>linealidad</i> de Cd $\lambda=228.8$ nm.....	51
Figura 10. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para Cd $\lambda=228.8$ nm.....	54
Figura 11. Gráfico de la linealidad del método para Cd $\lambda=228.8$ nm.	62
Figura 12. Gráfico para la obtención del LD y LC en el método para Cd $\lambda=228.8$ nm.	65
Figura A.1. Esquema general de un equipo ICP-OES.	77
Figura A.2. Nebulizador concéntrico.....	78
Figura A.3. Formación del aerosol.....	78
Figura A.4. Generación del espectro de emisión a partir de la introducción de la muestra.	79
Figura A.5. Antorcha y bobina de inducción de radiofrecuencia	79
Figura A.6. Formación del plasma.....	80
Figura A.7. Temperaturas del plasma.	80
Figura A.8. Regiones del plasma.....	81
Figura A.9. Geometría de observación.....	82
Figura A.10. Fotomultiplicador.....	83
Figura A.11. Dispositivo de Inyección de Carga.....	83
Figura A.12. Diagrama de espectrómetro en escalera con un dispositivo de inyección de carga	84
Figura C.1. Curva de calibración para la prueba de <i>linealidad</i> de Ag $\lambda= 328.0$ nm.	89
Figura C.2. Curva de calibración para la prueba de <i>linealidad</i> de As $\lambda= 193.7$ nm.....	89
Figura C.3. Curva de calibración para la prueba de <i>linealidad</i> de Ba $\lambda= 455.4$ nm.	90
Figura C.4. Curva de calibración para la prueba de <i>linealidad</i> de Be $\lambda= 313.0$ nm.	90
Figura C.5. Curva de calibración para la prueba de <i>linealidad</i> de Cd $\lambda= 228.8$ nm.	91
Figura C.6. Curva de calibración para la prueba de <i>linealidad</i> de Ni $\lambda= 221.6$ nm.	91
Figura C.7. Curva de calibración para la prueba de <i>linealidad</i> de Pb $\lambda= 216.9$ nm.	92
Figura C.8. Curva de calibración para la prueba de <i>linealidad</i> de Se $\lambda= 196.0$ nm.	92
Figura C.9. Curva de calibración para la prueba de <i>linealidad</i> de TI $\lambda= 190.8$ nm.....	93
Figura C.10. Curva de calibración para la prueba de <i>linealidad</i> de V $\lambda= 292.4$ nm.	93
Figura D.1. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para Ag $\lambda=328.0$ nm.	94
Figura D.2. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para As $\lambda=193.7$ nm.	94
Figura D.3. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para Ba $\lambda=455.4$ nm.	94

Figura D.4. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el sistema para Be $\lambda=313.0$ nm.	95
Figura D.5. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el sistema para Cd $\lambda=228.8$ nm.	95
Figura D.6. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el sistema para Ni $\lambda=221.6$ nm.	95
Figura D.7. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el sistema para Pb $\lambda=216.9$ nm.	96
Figura D.8. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el sistema para Se $\lambda=196.1$ nm.	96
Figura D.9. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el sistema para Tl $\lambda=190.8$ nm.	96
Figura D.10. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el sistema para V $\lambda=292.4$ nm.	97
Figura G.1. Diagrama de flujo de la preparación de la muestra por digestión ácida según lo establecido en el apéndice B, sección B.2.1 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.	105
Figura G.2. Diagrama de flujo para la determinación muestras en ICP-OES.	106
Figura H.1. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el método para As $\lambda=193.7$ nm.	115
Figura H.2. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el método para Ba $\lambda=455.4$ nm.	115
Figura H.3. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el método para Be $\lambda=313.0$ nm.	116
Figura H.4. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el método para Cd $\lambda=228.8$ nm.	116
Figura H.5. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el método para Ni $\lambda=221.6$ nm.	116
Figura H.6. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el método para Pb $\lambda=216.9$ nm.	117
Figura H.7. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el método para Se $\lambda=196.1$ nm.	117
Figura H.8. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el método para Tl $\lambda=190.8$ nm.	117
Figura H.9. Gráfico para la obtención del <i>LD</i> y <i>LC</i> en el método para V $\lambda=292.4$ nm.	118
Figura I.1. Gráfico de la linealidad del método para Ag $\lambda=328.0$ nm.	107
Figura I.2. Gráfico de la linealidad del método para As $\lambda=193.7$ nm.	108
Figura I.3. Gráfico de la linealidad del método para Ba $\lambda=455.4$ nm.	109
Figura I.4. Gráfico de la linealidad del método para Be $\lambda=313.0$ nm.	110
Figura I.5. Gráfico de la linealidad del método para Cd $\lambda=228.8$ nm.	111
Figura I.6. Gráfico de la linealidad del método para Ni $\lambda=221.6$ nm.	112
Figura I.7. Gráfico de la linealidad del método para Pb $\lambda=216.9$ nm.	112
Figura I.8. Gráfico de la linealidad del método para Se $\lambda=196.1$ nm.	113
Figura I.9. Gráfico de la linealidad del método para Tl $\lambda=190.8$ nm.	113
Figura I.10. Gráfico de la linealidad del método para V $\lambda=292.4$ nm.	114
Figura J.1. Diagrama de Ishikawa de la incertidumbre de la respuesta instrumental.	119
Figura J.2. Curva de calibración de Cd $\lambda=228.8$ nm.	122
Figura J.3. Diagrama de Ishikawa de la incertidumbre del método.	129
Figura J.4. Incertidumbres en el método para Cd $\lambda=228.8$ nm.	130
Figura J.5. Incertidumbre relativa en función de la concentración de Cd $\lambda=228.8$ nm.	133

Glosario

Acreditación:

Acto por el cual una entidad reconoce la competencia técnica y confiabilidad de los organismos de certificación, de los laboratorios prueba, de los laboratorio de calibración y de las unidades de verificación para la evaluación de la conformidad (H. Congreso de la Union, 2014).

Aerosol:

Suspensión en un gas de partículas líquidas o sólidas finamente divididas (D. A. Skoog, West, Holler, & Crouch, 2010, p. 851).

Agua Tipo 1:

Agua exenta prácticamente de contaminantes iónicos disueltos o coloidales y materia orgánica. Se caracteriza por presentar una resistividad mínima a 25 °C de 18 MΩ, un valor máximo de C total de 50 mg L⁻¹. Una concentración máxima de Na de 1 µg L⁻¹, de Cl de 1 mg L⁻¹ y un valor máximo de Si total de 3 µg L⁻¹ (ASTM, 2001).

Antropogénico:

De origen humano (SEMARNAT, 2007).

Atomización:

Proceso en el que una muestra se convierte en átomos o iones elementales en fase gaseosa (D. A. Skoog et al., 2010, p. 851).

Calidad:

Grado en el que un conjunto de características inherentes cumple con los requisitos establecidos (ISO, 2008).

Documento de trazabilidad:

Es el reflejo gráfico de la cadena ininterrumpida de comparaciones en el cual se muestran las referencias a las calibraciones, y la identificación del organismo responsable de cada calibración, basadas en los certificados o dictámenes de calibración, y de sus MRC y una tabla donde se especifiquen los analitos cubiertos por el método de ensayo (CENAM & ema, 2012).

Edafología:

Ciencia que trata de la naturaleza y condiciones del suelo, en su relación con las plantas (RAE, s. f.).

Exactitud:

Es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado (Eurachem, 2005).

Lixiviación:

Proceso en el cual se trata una sustancia compleja, como un mineral, con un disolvente adecuado para separar sus partes solubles de las insolubles (RAE, s. f.).

Material de Referencia:

Material o sustancia en la cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y bien definidos como para ser utilizados en la calibración de aparatos, en la evaluación de un método de medición o para asignar valores a otros materiales (Eurachem, 2005).

Material de Referencia Certificado:

Material de referencia acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña de una

incertidumbre con un nivel declarado de confianza (Eurachem, 2005).

Parámetros de desempeño:

Serie de términos necesarios para describir la naturaleza de un proceso de medición química (Currie, 1995).

Placebo analítico:

Muestra que contiene todos los componentes de un producto a excepción del analito (García et al., 2002).

Plasma:

Mezcla gaseosa que contiene una concentración significativa de cationes y de electrones, con carga neta cero (Hernández Hernández & González Pérez, 2002, p. 174).

Precisión:

Es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas (Eurachem, 2005).

Prueba interlaboratorio:

Evaluación del desempeño de un grupo de laboratorios, que se realiza mediante la distribución de materiales típicos por un organismo de prueba independiente, para que sean analizados por los participantes sin supervisión (Eurachem, 2005).

Remediación:

Proceso de corregir o enmendar algo (RAE, s. f.). En química ambiental se refiere al proceso en el cual se reduzcan las concentraciones del contaminante por debajo del límite permisible según la institución normativa correspondiente (SEMARNAT, 2007).

Siglas y Acrónimos

CENAM: Centro Nacional de Metrología

ema: entidad mexicana de acreditación.

ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
(Espectroscopia Óptica de Emisión por Plasma Acoplado Inductivamente, por sus siglas en Inglés).

LABQA: Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental de la UNAM.

LC: Límite de Cuantificación.

LD: Límite de Detección.

NIST: *National Institute of Standards and Technology.*

MRC: Material de Referencia Certificado.

SEMARNAT: Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales.

SGC: Sistema de Gestión de Calidad.

PROFEPA: Procuraduría Federal de Protección al Ambiente.

UNAM: Universidad Nacional Autónoma de México.

Resumen

Se validó el método de espectroscopia óptica de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente en la determinación de Ag, As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb, Se, Tl y V en suelo; el cual se encuentra en el apartado normativo B, sección B.4 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (SEMARNAT, 2007).

La validación se realizó utilizando materiales de referencia certificado (MRC): solución multielemental y suelo de referencia. Los parámetros de desempeño evaluados son los establecidos en la Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente, emitido por la entidad mexicana de acreditación (ema) (CENAM & ema, 2012).

La validación se realizó en dos partes, *validación del sistema* para cuantificar Ag, As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb, Se, Tl y V, estableciéndose los valores de los siguientes parámetros de desempeño: linealidad, sensibilidad analítica, límite de detección (LD) y cuantificación (LC), repetibilidad (precisión), reproducibilidad (precisión intermedia), recobro (exactitud) e incertidumbre; y *confirmación del método* donde se evaluó el método de cuantificación en ICP-OES de Ag, As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb, Se, Tl y V en suelos utilizando como método de preparación la digestión asistida por microondas con HNO₃ concentrado, estableciéndose los siguientes parámetros de desempeño: linealidad del método, precisión, exactitud, LD y LC, e intervalo ideal de trabajo. Adicionalmente, se estableció la trazabilidad para cada uno de los elementos validados.

Se validó y confirmó el método para todos los elementos ya mencionados a excepción de Ag debido que no satisfizo todos los criterios de aceptación.

1. Introducción

Hoy en día el término calidad se ha convertido en un tema de sumo interés alrededor del mundo. En varias áreas de la ciencia, el desarrollo de diversas tecnologías exige la generación de diversos métodos que aseguren la calidad de los resultados. Por lo que al desarrollar un método de análisis químico, asegurar esto es indispensable y para ello se recurre a una validación.

Este proyecto surge debido a la necesidad del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) de acreditarse, bajo los criterios de la NMX-EC-17025-IMNC-2006 (IMNC, 2006a). Para cumplirlo, uno de los requisitos es utilizar métodos analíticos validados.

El objetivo de este trabajo fue validar el método de determinación de espectroscopia óptica de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para cuantificar Ag, As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb, Se, Tl y V en suelos contaminados, utilizando el método de preparación de muestras: Digestión ácida asistida por microondas, descrito en el apartado normativo B sección B.2.1 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 y el método de cuantificación descrito en el apéndice B, sección B.4 de la misma norma; tomando como base lo establecido por la entidad mexicana de acreditación (ema) y el Centro Nacional de Metrología (CENAM) en la Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente.

La determinación de Ag, As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb, Se, Tl y V en suelos es trascendental, ya que son unos de los elementos marcados por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 como elementos tóxicos o potencialmente tóxicos por sus efectos en la salud y en el ambiente, es por ello de suma importancia demostrar que los datos obtenidos mediante esta técnica de cuantificación son confiables ya que son utilizados en proyectos de prevención y control de la contaminación tanto en zonas urbanas como industriales.

Cabe destacar que una pequeña parte de este proyecto formó parte de la

validación que se presentó como uno de los requisitos establecidos por la NMX-EC-17025-IMNC-2006, lo cual fue indispensable para lograr la acreditación ante la entidad mexicana de acreditación.

Este trabajo consta de 6 capítulos distribuidos en Introducción, marco teórico, parte experimental, resultados, discusión y un último capítulo de conclusiones y recomendaciones.

2. Marco teórico

2.1 Suelos

El término *suelo* puede tener diversas definiciones, por ejemplo en edafología se le conoce como una “mezcla de minerales y materia orgánica capaz de sostener la vida”, normativamente se define como “material suelto no consolidado, de origen natural, compuesto por partículas inorgánicas, materia orgánica, agua, aire y microorganismos, que incluye aquel alterado por actividades antropogénicas” (SEMARNAT, 2007), mientras que en química se define como “sistema biogeoquímico abierto, multicomponente, que contiene sólidos, líquidos y gases” (Sposito, 2008, p. 3). El hecho de que existan distintas definiciones es el reflejo de la complejidad de su composición y por ende, de los procesos que se realizan en él.

El principal interés del estudio del suelo reside en que es el medio en él se sustenta la vida terrestre (Juárez Sanz, Sánchez Andreu, & Sánchez Sánchez, 2006, pp. 11 - 13), aunado a este hecho, no se debe de olvidar que el suelo no es un sistema aislado, su modificación no significa sólo la falta de alimento, también implica un desequilibrio ambiental, que en el peor de los casos puede desencadenar un daño irreversible a un ecosistema.

2.1.1 Contaminación de suelos por metales y metaloides

El gran aumento de la población humana, junto con el continuo desarrollo de la ciencia y la tecnología, han desembocado en una gran demanda de materias primas, lo cual junto con la escasez o la nula presencia de leyes ambientales ha generado la aparición de una serie de efectos negativos en el planeta, como cambios acelerados en el medio ambiente, alteración de la composición atmosférica y la alteración del clima (Juárez Sanz et al., 2006, p. 551; SEMARNAT, 2007). En el caso del suelo, el desarrollo de diversas actividades económicas, principalmente de tipo agrícola e industrial, ha provocado la liberación de diferentes especies químicas potencialmente tóxicas que bajo ciertas condiciones y concentraciones pueden dañar a la salud humana y afectar el

equilibrio ambiental (SEMARNAT, 2007).

Una de las fuentes de contaminación en suelos es debida a la presencia de algunos metales y metaloides que pueden ser potencialmente tóxicos dependiendo de su concentración, aunque este criterio puede variar dependiendo de la composición y las características químicas del suelo. De forma natural, un suelo puede poseer casi todos los metaloides y metales pesados que se encuentran en la tabla periódica, muchos de estos elementos se pueden encontrar a concentraciones tan bajas que su presencia no representa una fuente potencial de contaminación (Alloway, 2013). Por otro lado, existen suelos que en su composición natural pueden tener altas concentraciones de especies consideradas como tóxicas, los cuales no pueden remediarse o considerarse contaminados porque sería prácticamente imposible reducir su presencia en el suelo (SEMARNAT, 2007).

El origen de la contaminación de suelos por metaloides y metales pesados puede ser tanto natural como antropogénico; dentro de los procesos naturales se pueden encontrar la meteorización, es decir, la descomposición de rocas por procesos de erosión y la posterior sedimentación; erupciones volcánicas, la formación de menas y la disgregación de meteoritos. Mientras que las fuentes antropogénicas pueden ser debido a la minería, la industria, desechos urbanos y la agricultura (Juárez Sanz et al., 2006, p. 551 . 556).

2.1.2 La NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

Las múltiples fuentes de contaminación, la complejidad de su análisis, así como la necesidad de la preservación del suelo ha hecho que distintos organismos, tanto nacionales como internacionales, dicten normativas dirigidas a la elaboración de métodos para la cuantificación y remediación de suelos contaminados (Juárez Sanz et al., 2006, pp. 552 - 553). En los últimos años, México ha logrado la implementación de leyes y reglamentos ambientales que siguen este fin, así como la implementación de normas para la cuantificación y análisis de matrices ambientales. Entre las normas nacionales referentes a suelos contaminados, se

puede destacar la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 que establece los límites máximos permisibles en suelos y técnicas de análisis para la cuantificación de Ag, As, Ba, Be, Cd, Cr (VI), Hg, Ni, Pb, Se, Tl y V (SEMARNAT, 2007). A continuación se presenta una breve descripción de los principales efectos a la salud y/o al ambiente generados por la presencia de cada uno de estos elementos en el suelo:

- ⇒ La Ag a pesar de ser considerada como uno de los elementos más valiosos, también se ha reportado como un agente contaminante en grandes concentraciones, principalmente como dicianuro de plata ($\text{Ag}[(\text{CN})_2]^{-1}$), el cual es muy estable y muy tóxico, o como iones Ag^+ los cuales en altas concentraciones pueden afectar los procesos microbiológicos del suelo debido a sus propiedades antibacterianas (Clemente, 2013)
- ⇒ El As por su parte, es considerado por sus efectos nocivos a la salud. La exposición a él de manera crónica, puede generar el desarrollo de problemas en la piel, que en casos extremos desemboca en la generación de cáncer. Por otro lado, se tiene reportado que entre las especies de As, el As (III) es 60 veces más tóxico que las especies de As (V) (Wenzel, 2013)
- ⇒ El Ba es considerado como un elemento potencialmente tóxico en plantas, a concentraciones mayores a 500 mg kg^{-1} , puede inhibir los procesos de crecimiento en plantas (Madejón, 2013a)
- ⇒ El Be es uno de los elementos más tóxicos para el humano, puede generar daños al sistema respiratorio, que pueden tornarse en neumonía o beriliosis, enfermedad que daña los pulmones y el corazón, este tipo de enfermedades suele presentarse por la inhalación prolongada de partículas suspendidas de compuestos de Be (ATSDR, 2002)
- ⇒ El Cd es un elemento sumamente tóxico para los seres vivos, en especial para los mamíferos ya que uno de los principales efectos por el consumo de Cd es la descalcificación, ya que es capaz de sustituir los átomos de Ca del tejido óseo (Smolders & Mertens, 2013)
- ⇒ El Cr, a diferencia de las demás especies enlistadas, sólo es tóxica si se

encuentra en su estado de oxidación (VI). El Cr (VI) se caracteriza por ser producido principalmente por fuentes antropogénicas, en especial por procesos de combustión, sin embargo, una vez que se deposita en el suelo puede permanecer mucho tiempo retenido. Como efectos en la salud se pueden mencionar asma, fibrosis pulmonar, y en casos extremos cáncer pulmonar (Gonnelli & Renella, 2013)

- ⇒ Hg es sumamente tóxico para la mayoría de los seres vivos, es por ello que es importante su determinación en suelos, todas las especies de Hg son tóxicas, siendo el metilmercurio la más peligrosa por su fácil absorción en el organismo, sin embargo, se ha encontrado que su presencia en el suelo no afecta a las plantas. La principal fuente de Hg en suelos se debe a la industria minera. Se caracteriza por ser altamente teratógeno y carcinógeno (Steinnes, 2013b)
- ⇒ El Ni es un elemento muy abundante de forma natural en los suelos, sin embargo, se puede sobre acumular debido a procesos antropogénicos, principalmente relacionados con las fundidoras. La presencia de altas cantidades de Ni en suelo pueden conllevar a la inhibición de procesos fotosintéticos en plantas llevándolas a la muerte; por otro lado la exposición prolongada a fuentes de Ni, puede generar enfermedades crónicas respiratorias (Gonnelli & Renella, 2013)
- ⇒ El Pb es uno de los metales más utilizados por el hombre, sin embargo, ha sido la causa de muchas muertes debidas al envenenamiento por su ingestión involuntaria, generando problemas en el sistema nervioso y renal, así como en la composición sanguínea generando anemia. El Pb se caracteriza por encontrarse principalmente en suelos y por su alta biodisponibilidad. Se ha observado que no tiene efectos importantes en las plantas, aunque éste suele acumularse en sus raíces (Steinnes, 2013a)
- ⇒ El Se es esencial en el ser humano a concentraciones muy bajas, sin embargo, el consumo de Se en concentraciones mayores pueden tener efectos potencialmente tóxicos. Principalmente afecta al sistema inmune

haciéndolo más vulnerable a los efectos de otros metales pesados (Christophersen, Lyons, Haug, & Steinnes, 2013)

- ⇒ El TI es ampliamente encontrado en suelos, en altas concentraciones es tóxico para los seres vivos, tanto plantas como animales debido a que interfiere en muchos de los procesos metabólicos, gracias a la similitud que tiene con los iones de K (Madejón, 2013b)
- ⇒ Entre todas las especies presentes de V, se ha encontrado que el V (V) es la especie más tóxica. Se ha encontrado que las especies de V pueden ser fácilmente absorbidas por plantas y afectar el crecimiento de éstas al inhibir sus ATPasas. También se ha demostrado que a altas concentraciones puede ser tóxico para el humano, afectando el sistema respiratorio y cardiovascular principalmente (Madejón, 2013c)

La NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 se aprobó el 26 de abril del 2006 con la finalidad de establecer las concentraciones mínimas de remediación para As, Ba, Be, Cd, Cr (VI), Hg, Ni, Pb, Se, TI y V tanto en suelos de uso agrícola/residencial/comercial como de uso industrial, con el objetivo de que las personas responsables de las actividades relacionadas con la contaminación del suelo, estén obligadas a llevar a cabo acciones de remediación (SEMARNAT, 2007). Así mismo establece cuáles son los criterios que se deben de establecer para considerar si un suelo es una fuente potencial de contaminación (SEMARNAT, 2007).

Según la norma, para poder establecer cuánto se puede remediar un suelo contaminado, se tienen que considerar cuáles son los valores de fondo del suelo, es decir, cuales son las concentraciones naturales de cada uno de los contaminantes presentes en el suelo, y conocer las concentraciones totales de referencia, las cuales establecen el límite máximo permisible de los contaminantes en el suelo sin que generen efectos en la salud (Tabla 1) (SEMARNAT, 2007). Así, si los valores de fondo son más grandes que los de referencia, éstos serán las concentraciones de remediación a las que se debe de llegar por el simple hecho

de que es imposible disminuir la concentración natural de un elemento que compone al suelo.

Tabla 1. Concentraciones de referencias totales por tipo de suelo (SEMARNAT, 2007)

Contaminante	Uso agrícola/residencial/comercial (mg kg ⁻¹)	Uso industrial (mg kg ⁻¹)
Ag	390	5 100
As	22	260
Ba	5 400	67 000
Be	150	1 900
Cd	37	450
Cr (VI)	280	510
Hg	23	310
Ni	1 600	20 000
Pb	400	800
Se	390	5 100
TI	5.2	67
V	78	1 000

Un suelo está compuesto de una parte soluble, que es de aquellos elementos y/o compuestos que están adsorbidos en su superficie, así como aquellos compuestos o elementos que se encuentran en la red estructural del suelo y que no pueden liberarse en condiciones ambientales más que en procesos de erosión muy prolongados. Para saber si un suelo es una fuente potencial de contaminación es muy importante saber qué fracción del contaminante es liberado en procesos de lixiviación, por lo que la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, establece distintos métodos para la cuantificación de los contaminantes en función de qué tipo de proceso se quiera considerar, ya sea el método de preparación para la determinación de contaminantes geodisponibles que simula las condiciones de solubilidad del suelo en agua en equilibrio con CO₂; o el de solubles totales que simula un proceso de lixiviación en condiciones ácidas más extremas, el cual se lleva a cabo por medio de una digestión ácida asistida por microondas (SEMARNAT, 2007).

- **Digestión ácida asistida por microondas**

Entre las distintas técnicas de cuantificación que presenta la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, destaca la determinación de Ag, As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb,

Se, Tl y V en suelos por espectroscopia óptica de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (apartado normativo B sección B.4) mediante digestión ácida asistida por microondas (apartado normativo B sección B.2.1), ya que es la única técnica analítica enlistada que realiza un análisis multielemental, haciendo el trabajo de laboratorio más rápido (SEMARNAT, 2007). A pesar de que con esta técnica analítica se puede realizar tanto el análisis de Cr como de Hg, la determinación de Cr es del total en la muestra y no diferencia la cantidad presente de Cr (VI), mientras que para la determinación de Hg, la técnica de vapor frío en absorción atómica presenta una mejor repetibilidad y límites de detección más bajos en comparación al ICP-OES (SEMARNAT, 2007).

En muchas de las técnicas espectroscópicas como el ICP-OES, el análisis de muestras se realiza por lo general en estado líquido, en el caso del análisis de suelos es necesario realizar un tratamiento previo con el fin de tener los analitos de interés en solución, entre las diversas técnicas existentes, la más utilizada en muestras geoquímicas es la digestión ácida asistida por microondas.

De forma general el proceso de digestión consiste en la interacción de un soluto con un disolvente caliente, la cual puede ser desde una reacción química hasta la disolución de los componentes del soluto. En muestras geoquímicas, el proceso de digestión ácida consiste en la disolución total o parcial de la muestra en ácido o en mezcla de ácidos, con el fin de obtener el analito o los analitos de interés en solución (Alloway, 2013; Thompson & Walsh, 1989, p. 93).

Inicialmente esta técnica se realizaba en vasos especializados en un sistema abierto y a temperatura ambiente (Thompson & Walsh, 1989, pp. 95 - 96), en la actualidad este procedimiento puede ser asistido por un sistema de microondas, el cual propicia las condiciones de temperatura y presión necesarias para realizar el proceso de digestión de manera más eficiente, rápida, controlada y por ende homogénea.

Como ya se mencionó, en este tipo de procedimientos se puede obtener la digestión total o parcial de la muestra, la cual puede lograrse cambiando el tipo de ácido utilizado (Alloway, 2013; Thompson & Walsh, 1989, p. 95).

En el caso de la digestión total, el método se realiza utilizando una mezcla de HF/HClO₄, el HF es capaz de reaccionar con los silicatos presentes en la muestra, permitiendo la solubilización total. Esta técnica por lo general se utiliza para conocer la composición de una muestra geoquímica (Alloway, 2013; Thompson & Walsh, 1989, p. 95).

La digestión parcial por su parte, se realiza con una mezcla 1:3 de HNO₃ y HCl, o bien sólo con HNO₃ concentrado. En este caso ninguno de los ácidos mencionados es capaz de disolver a los silicatos, las condiciones ácidas del medio promueven la desorción de aquellas partes de la muestra que no se encuentren dentro de la red de silicatos (Alloway, 2013). Este tipo de digestiones son muy útiles para cuantificar el analito que se puede liberar en una muestra por un proceso de lixiviación (SEMARNAT, 2007).

2.2 ICP-OES

La técnica analítica de espectroscopia óptica por emisión atómica por plasma acoplado inductivamente, conocida como ICP-OES, se caracteriza por ser una de las pocas técnicas cualitativas y cuantitativas multielementales más rápidas que existen.

En comparación con otras técnicas de espectroscopia óptica, el ICP-OES cuenta con las siguiente características (A. Skoog, Holler, & Timothy, 2007, pp. 254 - 255):

- ⇒ Baja susceptibilidad a las interferencias químicas debido a las altas temperaturas de trabajo
- ⇒ La obtención de buenos espectros en una sola condición de excitación
- ⇒ Registro de los espectros de varios elementos en una sola determinación
- ⇒ Bajos límites de detección: mg L⁻¹ (partes por millón) o µg L⁻¹ (partes por billón)
- ⇒ Amplio intervalo de trabajo, lo cual permite establecer distintos intervalos de trabajo para concentraciones altas y bajas

- ⇒ Permite la detección de especies no metálicas como Cl, Br, I y S
- ⇒ Posibilidad de cuantificar un mismo elemento en diversas líneas de emisión
- ⇒ Aumenta la probabilidad de interferencias espectrales por lo que se requieren sistemas ópticos de alta resolución
- ⇒ Requiere una mayor capacitación del operador para la obtención de resultados satisfactorios

2.2.1 Espectrometría de emisión

Los métodos atómicos de emisión se basan en la detección y medición de la radiación emitida por los átomos excitados de una muestra al regresar a su estado basal (Fig 1). Para lograr el proceso de excitación es necesario tener una fuente de energía, la cual varía dependiendo de la técnica analítica utilizada. En el caso del ICP-OES, la cantidad de energía requerida para excitar la mayoría de los átomos en una muestra es muy grande, ya que es esencial la disociación de todas las moléculas presentes hasta su composición elemental (Hernández Hernández & González Pérez, 2002, p. 156). De esta forma, este tipo de técnicas sólo se basa en la composición atómica de la muestra.

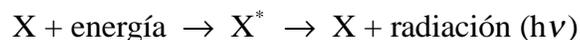


Figura 1. Reacción general para la generación de un espectro de emisión.

La espectroscopia de emisión puede utilizarse con fines analíticos cualitativos y cuantitativos, siendo la variable cualitativa la longitud de onda de las líneas emitidas por cada uno de los átomos de los elementos presentes, y la variable cuantitativa la intensidad de las líneas espectrales (Hernández Hernández & González Pérez, 2002, p. 156), que se caracteriza por comportarse de manera proporcional a la concentración del átomo presente en la muestra.

Teóricamente esta técnica analítica es aplicable para todos los elementos existentes, siempre y cuando se cuente con una fuente de energía suficientemente grande, sin embargo, esto se encuentra limitado por el tipo de instrumentación

utilizada (Hernández Hernández & González Pérez, 2002, p. 156), ya que algunos de los elementos generan un espectro en la zona del ultravioleta donde los átomos presenten en el aire emiten, generando interferencias espectrales, por lo que se debe recurrir a una técnica de ultravioleta al vacío, lo cual no es fácilmente accesible con la instrumentación ordinaria (Hernández Hernández & González Pérez, 2002, p. 156).

En espectroscopia de emisión es sumamente indispensable realizar una atomización previa de la muestra, con la cual es posible tener átomos y iones presentes en fase gaseosa (D. A. Skoog et al., 2010, p. 851). El fin de este proceso es eliminar los estado de rotación o migración que se presentan en las moléculas al ser excitadas y limitar a los átomos y iones a realizar transiciones electrónicas (D. A. Skoog et al., 2010, p. 852). Las líneas del espectro de emisión corresponden a las transiciones electrónicas entre los distintos niveles energéticos de sus átomos en relación con la energía de excitación (Hernández Hernández & González Pérez, 2002, p. 157) (Fig. 2).

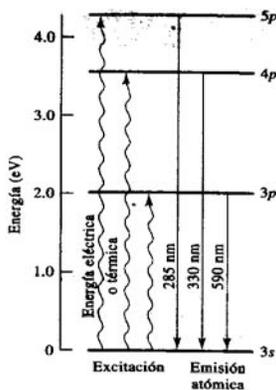


Figura 2. Ejemplo de emisión atómica: origen de tres líneas de emisión del Na (D. A. Skoog et al., 2010, p. 852).

Para elementos con gran número de transiciones electrónicas, los espectros de emisión se vuelven mucho más complejos ya que se presentan un gran número de líneas de emisión, varias muy próximas entre si, lo cual se debe tomar en cuenta ya que en este tipo de técnicas analíticas la sensibilidad es inversamente proporcional a la complejidad del espectro de emisión, ya que si un elemento

emite una cantidad fija de energía, y esta se divide en varias líneas, la intensidad de cada una disminuye (Hernández Hernández & González Pérez, 2002, p. 159).

Todo lo referente al instrumental del ICP – OES se encuentra en el Apéndice A.

2.2.2 Interferencias

Al realiza un análisis por ICP-OES es muy importante tomar en cuenta qué tipo de interferencias se presenten con el fin de evitar reportar resultados erróneos.

Las interferencias se pueden dividir en dos grupos: las espectrales y las generadas por la matriz.

- **Espectrales**

Las interferencias espectrales se pueden deber a los siguientes factores (A. Skoog et al., 2007, p. 269; D. A. Skoog et al., 2010, pp. 868 - 869; Thompson & Walsh, 1989, pp. 26 - 30):

- ⇒ Solapamiento directo o parcial de las líneas de emisión
- ⇒ Fenómenos de autoabsorción a altas concentraciones
- ⇒ Adición del espectro de fondo generando picos espectrales erróneos (interferencia por el blanco)

Las interferencias espectrales son de las más conocidas y estudiadas, entre ellas, las debidas al solapamiento total o parcial de las líneas de emisión son las más comunes, éstas se presentan debido a las múltiples líneas de emisión generadas por los átomos presentes en la muestra. Un solapamiento total se presenta cuando se tiene una señal en dos longitudes de onda que son muy cercanas, haciendo que la señal se muestre como un solo pico en el gráfico de intensidad en función de la longitud de onda, mientras que el solapamiento parcial se genera como resultado de que dos picos muy juntos no lleguen a la línea base del espectro (Fig. 3). Éstas pueden ser eliminadas aumentando la resolución del espectrómetro o seleccionando una línea de emisión libre de solapamientos (Thompson & Walsh, 1989, pp. 26 - 27); en la actualidad muchos de los *software*

especializados cuentan con una base de datos con las longitudes de onda sugeridas para la cuantificación de cada elemento, haciendo el trabajo mucho más sencillo (A. Skoog et al., 2007, p. 269).

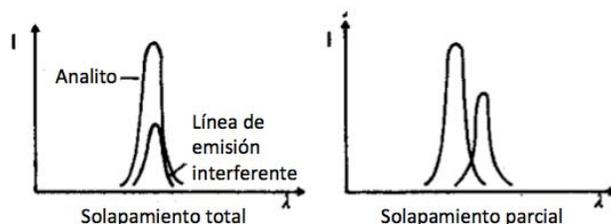


Figura 3. Solapamiento total y parcial de las líneas de emisión (Thompson & Walsh, 1989, p. 27).

Las interferencias por autoabsorción son particulares de las determinaciones por observación axial del plasma (Thompson & Walsh, 1989, p. 27). Este proceso consiste en la emisión de energía de especies en estado excitado y la posterior absorción de ésta por otras especies que se encuentran en estado basal (A. Skoog et al., 2007, p. 171). En ICP-OES este fenómeno se presenta en las regiones del plasma donde las temperaturas son menores, las cuales corresponden a la cola (Fig. 10). Este fenómeno genera como efecto neto que los espectros de emisión obtenidos sean de menor intensidad al valor real (A. Skoog et al., 2007, pp. 169 - 171). Este tipo de interferencias se puede remediar de dos maneras, una de ellas es realizar determinaciones por observación del plasma en forma radial, ya que los espectros detectados no pasan por la punta del plasma; la otra opción es el uso de un flujo de corte en la punta del plasma para eliminar la zona de menor temperatura. En la Figura 4 se observa como la forma del plasma esta achatada en la punta debido al flujo de corte.

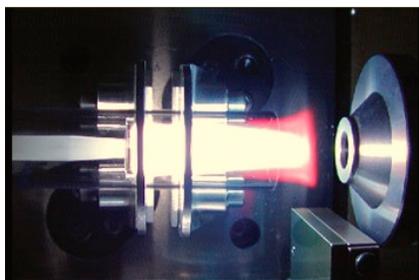


Figura 4. Flujo de corte en antorcha de un ICP-OES.

Las interferencias por causa del blanco, son generadas por todo aquello que no son los analitos, generalmente el medio en el que se disolvió la muestra. Estas interferencias se pueden observar como un cambio en la línea base en el gráfico de intensidad en función de la longitud de onda, lo cual, genera como consecuencia una integración errónea de la intensidad de los elementos de interés (Thompson & Walsh, 1989, pp. 27, 30). La forma más sencilla para eliminar las interferencias espectrales debidas al blanco es seleccionando uno libre de los analitos que se desean cuantificar, o bien, elaborar un modelo matemático que corrija la respuesta del equipo por este efecto (D. A. Skoog et al., 2010, p. 869).

De cualquier forma es importante realizar un estudio previo de la muestra, en especial si se conoce su composición, esto permitirá que la selección de las longitudes de onda sean las adecuadas y que los tiempo de análisis disminuyan.

- **Generadas por efectos de la matriz**

Este tipo de interferencias son menos comunes que las espectrales, sin embargo, no pueden ser ignoradas en su totalidad. El uso de una fuente de energía como el plasma asegura una buena atomización de la muestra, por lo que prácticamente se puede considerar que las posibles interferencias presentes por la formación de especies intermedias que puedan formarse con el Ar o iones presentes en el medio son nulas (D. A. Skoog et al., 2010, p. 869).

Es por ello que las principales interferencias de la matriz son de carácter fisicoquímico, ya que muestras muy viscosas pueden afectar los procesos de aspiración, nebulización, desolvatación y volatilización de la muestra (D. A. Skoog

et al., 2010, p. 869; Thompson & Walsh, 1989, p. 31). Este tipo de interferencias pueden eliminarse cambiando las condiciones del equipo como el flujo de introducción de la muestra y el flujo de Ar en el nebulizador, entre otras.

2.3 Validación de métodos analíticos

Según la Eurachem la validación de un método se define como “la confirmación, por medio de la obtención y de la examinación objetiva, que un método cumple con todos los requisitos particulares para un uso en específico” (Eurachem, 2005). Esto se puede interpretar como el proceso de definición de los requerimientos analíticos y la confirmación de que el método en cuestión cumple con los parámetros establecidos para su aplicación. Lo cual implica también la evaluación de sus parámetros de desempeño (Magnusson & Örnemark, 2014).

La importancia de la validación de métodos recae en la relevancia que tienen las mediciones analíticas en distintos aspectos de la sociedad, estas mediciones se vuelven aún más importantes cuando sus resultados son la base para la toma de decisiones, por ejemplo, la determinación de que una fuente de agua potable esté contaminada o no, donde sea necesario que se realice una correcta determinación y se generen resultados confiables.

2.3.1 Validación de métodos

Todo laboratorio que trabaja en un SGC, a partir de lo establecido por la norma mexicana NMX-EC-17025-IMNC-2006, debe de asegurar que todos sus procedimientos, tanto técnicos como administrativos, cumplan con los requisitos establecidos por el mismo laboratorio, con el objetivo de cubrir sus propias necesidades y las requeridas por el cliente (IMNC, 2006a).

Dentro del área técnica entre los aspectos más importantes se encuentra la preparación de los analistas para asegurar que el trabajo es realizado por personal capacitado, y la validación de los métodos analíticos utilizados (IMNC, 2006a).

Antes de realizar una validación es necesario que el laboratorio cuente con los siguientes requisitos (CENAM & ema, 2012; IMNC, 2006a):

- ⇒ Procedimiento del método
- ⇒ Competencia de todo el personal que ocupa el equipo del método
- ⇒ Establecimiento de una zona específica de trabajo
- ⇒ Aseguramiento que todas las instalaciones (eléctricas, de agua y de gases) se encuentren en condiciones óptimas
- ⇒ Control de las condiciones ambientales que se requieran en el lugar específico dentro del laboratorio (control de la temperatura y/o humedad de trabajo)
- ⇒ Calificación del equipo o equipos utilizados en el método
- ⇒ Calibración o verificación de todos los instrumentos utilizados en el método
- ⇒ Material de Referencia Certificado acorde al método
- ⇒ Plan de validación con los criterios de aceptación

La validación de métodos, la estimación de la incertidumbre de la medición, el establecimiento de la trazabilidad de las mediciones y la selección de las técnicas estadísticas para el análisis de los datos de los ensayos o calibraciones, en un SGC deben ser aplicados a todos los métodos y procedimientos dentro del alcance del laboratorio, ya sea si se dedica a realizar pruebas de ensayo o calibraciones. La selección de los métodos utilizados deben ser preferentemente publicados en normas nacionales o internacionales, en este tipo de métodos la validación debe de llevarse a cabo cada vez que el procedimiento establecido en la norma sea modificado y/o actualizado. La validación debe realizarse tan ampliamente como sea necesaria para satisfacer los requisitos necesarios dependiendo de su campo de aplicación, haciendo registro de todos los resultados obtenidos (IMNC, 2006a).

2.3.2 Requisitos para llevar a cabo la validación de un método normado

Para realizar cualquier tipo de validación, inicialmente se deben de seleccionar las condiciones de trabajo necesarias para llevar a cabo el método, las cuales deben de coincidir con lo establecido por los certificados de calibración y calificación de los instrumentos y equipos utilizados, con el fin de evidenciar la calidad de las mediciones (CENAM & ema, 2012).

Por otro lado, también es muy importante que se decidan cuáles son los parámetros de desempeño que son necesarios evaluar (Magnusson & Örnemark, 2014), éstos pueden realizarse con base en lo establecido por instituciones nacionales de metrología o bien acreditadoras; de lo contrario su selección debe de realizarse con base en el tipo de método analítico, sus necesidades y la experiencia del analista (IMNC, 2006a). En el caso de los métodos normados, la “ema” ha establecido los parámetros de desempeño que como mínimo se deben de evaluar para considerar que se encuentran validados, éstos, a diferencia de los métodos no normados, requieren una menor cantidad de pruebas, ya que todo método normado ha sido evaluado previamente para asegurar su efectividad, Los parámetros de desempeño que deben evaluarse como mínimo para un método normado se enlistan a continuación (CENAM & ema, 2012):

- ⇒ Sesgo (en algunos casos evaluado como el % de recuperación)
- ⇒ Límite de detección
- ⇒ Límite de cuantificación
- ⇒ Intervalo de trabajo
- ⇒ Reproducibilidad
- ⇒ Repetibilidad
- ⇒ Incertidumbre de medida

Es muy importante remarcar que para éstos, es necesario que se realicen todos con materiales de referencia certificados (MRC) y material calibrado que evidencien la trazabilidad de las mediciones a un patrón nacional o internacional y así dar validez de los resultados (CENAM & ema, 2012; IMNC, 2006a).

La validación debe de incluir el proceso del cálculo de incertidumbre, así como los documentos de trazabilidad de las mediciones según lo establecido por las políticas establecidas por la institución pertinente (CENAM & ema, 2012).

2.4 Parámetros de desempeño

2.4.1 Validación del sistema

No existe una definición reportada en la literatura para validación del sistema, sin embargo por fines didácticos, en este trabajo se le define como la generación de evidencia objetiva que demuestre que tanto el equipo como el material son los adecuados para cuantificar el analito de interés; y el o los operadores están capacitados para el manejo del equipo para llevar a cabo el procedimiento analítico y generar resultados confiables. Para lograrlo es esencial establecer aquellos parámetros de desempeño que describan la naturaleza del proceso de medición química (CENAM & ema, 2012; Currie, 1995): *linealidad*, *sensibilidad analítica*, *límite de detección (LD)*, *límite de cuantificación (LC)*, *recobro* (ó % de recuperación), *repetibilidad*, *reproducibilidad* e *incertidumbre*.

Para estos parámetros de desempeño se utiliza un material de referencia certificado (MRC), el cual no se somete al proceso de preparación de la muestra.

a. Linealidad y sensibilidad analítica

Define la habilidad del método para obtener resultados proporcionales a la concentración del analito en la prueba.

La evaluación de la *linealidad* tiene como objetivo obtener resultados proporcionales a la concentración del analito en la prueba (Eurachem, 2005). Por otro lado, *sensibilidad analítica* se define como el cambio de la respuesta instrumental al cambio del mensurando medido (Magnusson & Örnemark, 2014), en este caso el cambio de concentración del analito.

La selección del intervalo a evaluar debe ser en función del propósito del

método, es decir, de la concentración esperada o de interés del analito en la muestra; se recomienda usar un intervalo que vaya de un valor cercano a cero a uno mayor al valor de interés (Duffau et al., 2010; García et al., 2002).

b. Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)

Dos de los parámetros más importantes a evaluar en cualquier método son el *LD* y el *LC*. La necesidad de establecerlos recae en la importancia de la planeación de futuras mediciones, es decir, tener la seguridad que el valor obtenido de la determinación es el correcto y evitar posibles *falsos positivos* o *falsos negativos* (Currie, 1995).

Existen varias definiciones para *límite de detección (LD)*, sin embargo, todas ellas lo establecen como la concentración mínima en la que se genera una señal analítica significativamente diferente a la señal del blanco o del ruido de fondo en un procedimiento analítico dado (CENAM & ema, 2012; Eurachem, 2005; García et al., 2002; Mongay Fernández, 2005, p. 302), aunque esto no quiera decir que sea cuantificable. De forma general, se dice que el *LD* debe tener una respuesta mínima donde al menos el 95 % de las determinaciones sean positivas (respuesta positiva en presencia del analito); estadísticamente se ha comprobado que este valor es cercano a tres veces la desviación estándar de la determinación del blanco del método ($3 S_B$) (Fig. 5) (Miller & Miller, 2002, pp. 125 - 126; Mongay Fernández, 2005, p. 306). Se dice que el punto donde el 50 % de las determinaciones son positivas se conoce como *límite de decisión* (Miller & Miller, 2002, p. 126).

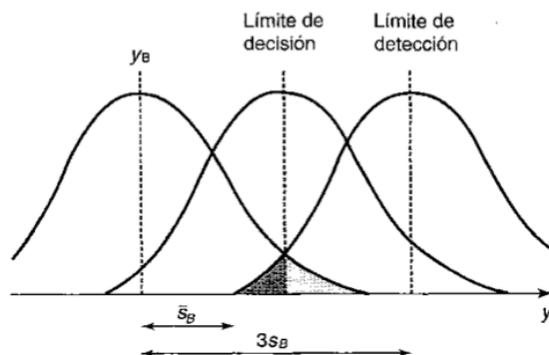


Figura 5. Definiciones de límites de decisión y detección (Miller & Miller, 2002, p. 126).

Por otro lado el *límite de cuantificación (LC)* lo definen como la concentración que puede determinarse con una precisión y una exactitud aceptables bajo las condiciones establecidas de prueba (CENAM & ema, 2012; Eurachem, 2005). Estadísticamente se ha sugerido que este valor sea diez veces la desviación estándar del blanco del método (Miller & Miller, 2002, p. 127).

c. Recobro

Para evaluar la exactitud del sistema se realiza la prueba de *recobro*. Se define como la proporción de la cantidad de analito, presente en la porción de la muestra o adicionado a ésta, que es cuantificada por el método de ensayo (CENAM & ema, 2012). Mientras que la exactitud nos indica qué tan cercano está el valor obtenido en la medición al valor verdadero (Magnusson & Örnemark, 2014). Este parámetro de desempeño puede indicar la presencia de interferencias, debido a que su presencia genera una menor exactitud en la mediciones y por lo tanto un *recobro* fuera del intervalo aceptable.

d. Repetibilidad

Se define como las condiciones según las cuales hay concordancia entre las determinaciones independientes realizadas por un solo analista, utilizando los mismos instrumentos, el mismo laboratorio y el mismo objeto de prueba dentro de

intervalos cortos de tiempo (Eurachem, 2005; García et al., 2002).

La prueba de *repetibilidad* puede evaluar la precisión de las determinaciones a diferentes niveles dependiendo del robustez del parámetro, es decir, el número de variables a considerar. Ésta puede evaluarse entre determinaciones, entre réplicas o bien entre lotes (Barwick & Prichard, 2011). La decisión del tipo de prueba a realizar recae en las necesidades del laboratorio y el tipo de método, o sea, si es para uso rutinario o temporal.

Hay que tomar en cuenta que el uso de pruebas más robustas generan resultados con mayor variabilidad, sin embargo, pruebas como la evaluación de la *repetibilidad* entre lotes (también conocida como *precisión intermedia*), genera resultados mucho más reales y una estimación de variabilidad de largo plazo (Barwick & Prichard, 2011).

e. Reproducibilidad

Esta prueba es muy similar a la prueba de *repetibilidad*, aunque no hay que confundirlas. *Reproducibilidad* se define como las condiciones según las cuales los resultado de prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, usando diferentes laboratorios, operadores o distintos equipos (Eurachem, 2005).

Al igual que la *repetibilidad*, la *reproducibilidad* tiene como finalidad evaluar la precisión de las determinaciones, pero a condiciones más robustas, en este caso modificando las condiciones de trabajo. Esta prueba se hace con el objetivo de demostrar que los resultados emitidos son independientes de el o los operadores, equipo o laboratorio. La selección de qué variable o variables se quieren modificar, depende de que es lo que se quiere evidenciar, en este caso al ser un método normado no se considera necesario el cambio de laboratorio, pero sí el cambio del equipo o el analista, ya que se busca tener un método que sea realizado por más de una persona dentro del laboratorio.

f. Incertidumbre

Este parámetro de desempeño es indispensable ya que su determinación es necesaria para dar validez a los resultados emitidos (IMNC, 2006a).

La *incertidumbre* (conocida también como *incertidumbre de medida*) se define como el parámetro no negativo asociado a la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos al mensurando (Ellison & Williams, 2012; Eurachem, 2005; IMNC, 2009). Su uso es indispensable en cualquier tipo de medición analítica, ésta se expresa como un intervalo junto al valor del mensurando; al expresar los resultado de esta forma se asegura que dentro de éste intervalo se encuentra el valor verdadero del mensurando (Maroto, Riu, Boqué, & Rius, 2007), o sea, la concentración del analito en la muestra.

Al calcular la *incertidumbre* lo que se desea es estimar la dispersión de una medición considerando las fuentes de error que afecten al resultado final de una medición; esto podría confundirse con el término *precisión*, sin embargo, a diferencia de ésta, la *incertidumbre* depende de la *trazabilidad* ya que debe contener el valor verdadero de la medición, el cual sólo se puede obtener a partir de una correcta verificación de la *trazabilidad* del procedimiento analítico (Maroto et al., 2007) utilizando MR o MRC adecuados para el método, material volumétrico calibrado y equipos calificados.

Para lograr realizar el cálculo de la *incertidumbre*, una vez que se ha verificado la *trazabilidad* del procedimiento analítico, es importante realizar un estudio de las fuentes de error que afecten significativamente la medición del mensurando utilizando métodos de análisis adecuados (IMNC, 2006a). Las principales fuentes de *incertidumbre* se pueden atribuir a los siguientes factores (CENAM & ema, 2012; Duffau et al., 2010; Ellison & Williams, 2012; INECC-CCA, 2010):

- ⇒ Toma de la muestra
- ⇒ Efectos de la muestra: matriz, conservación, etcétera
- ⇒ Sesgos Instrumentales
- ⇒ Pureza de Reactivos: materiales de referencia, preparación de estándares
- ⇒ La habilidad del analista

- ⇒ Las debidas a los certificados de calibración
- ⇒ Condiciones de medición: temperatura, humedad, etcétera
- ⇒ Modelo matemático con el cual se realiza la medición (por ejemplo interpolación)
- ⇒ El blanco

Una vez identificadas las fuentes de *incertidumbre* es importante saber cuáles aportan contribuciones significativas para considerarlas en el cálculo y sólo mencionar las que pueden resultar significativas bajo condiciones que puedan ocurrir a lo largo de la medición (CENAM & ema, 2012).

2.4.2 Confirmación del método

Consiste en aplicar los parámetros de desempeño que muestren que el laboratorio es capaz bajo sus condiciones trabajo, de aplicar un método que ya está normado o probado por alguna organización técnica reconocida (IMNC, 2006a; INECC-CCA, 2010). En este caso el método aplicado es el publicado en el Diario Oficial de la Federación “*La Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio*”, apéndice B, sección B.4 “*Método por espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente*” (SEMARNAT, 2007).

Los laboratorios que trabajan bajo un Sistema de Gestión de Calidad, tienen la obligación de confirmar cada uno de los métodos utilizados, los cuales deben ser tomados de la última versión vigente (IMNC, 2006a), la última versión de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, se realizó en el año 2006.

Se deben seleccionar aquellos parámetros de desempeño que demuestren la eficiencia de preparación de la muestra y la capacidad de determinación del analito bajo las condiciones de trabajo del laboratorio; es por ello que en las pruebas se analizan muestras de concentración conocida: suelo de referencia

CRM-SA-A, adicionada con el MRC QCS-26. Para las pruebas se realiza la preparación de las muestras conforme a lo establecido en el apartado normativo B sección B.2.1 “*Digestión ácida por microondas*” de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 utilizando únicamente HNO₃ concentrado, el protocolo de trabajo se encuentra documentado en el Apéndice G.

Los parámetros de desempeño para la confirmación del método son: *linealidad del método (junto con exactitud y precisión de método), límite de detección y cuantificación e intervalo de trabajo.*

a. Linealidad del método

Esta prueba tiene como objetivo evidenciar que el método de preparación de muestra es el adecuado para obtener una respuesta en el equipo proporcional a la concentración del analito de manera exacta y precisa.

Dependiendo del tipo de método que se está evaluando, se establece el número mínimo de concentraciones a analizar, las cuales deben incluir al menos al punto medio del intervalo lineal seleccionado, un nivel de concentración mayor y otro menor a éste (García et al., 2002). Adicionalmente se evalúa la exactitud y la precisión calculando el *recobro* y la desviación estándar relativa, respectivamente, a cada uno de los niveles de concentración seleccionados. Con esta información es posible comprobar si existen interferencias de tipo matriz o si el proceso de preparación de la muestra es el adecuado.

Este parámetro de desempeño puede evaluarse de dos formas distintas dependiendo del tipo de muestra que se está utilizando: si se conocen los componentes de la muestra, es posible preparar un *placebo analítico*; si no se conocen los componentes de la muestra, se puede utilizar muestras adicionadas (García et al., 2002). Como la matriz del suelo es muy compleja y puede variar dependiendo del tipo de suelo, no es posible preparar un *placebo analítico*, por lo que en este trabajo se recurre al método de adiciones.

El método de matrices adicionadas consiste en utilizar una muestra de

concentración conocida a la cual se le realizan adiciones a distintos niveles de concentración, comparando la cantidad recuperada con la cantidad adicionada en la muestra.

b. Intervalo ideal de trabajo

Se define como el intervalo de concentraciones donde se obtiene una incertidumbre aceptable, la concentración inferior debe ser igual o mayor al LC (Magnusson & Örnemark, 2014); este intervalo debe caracterizarse por ser en el que se pueden emitir los resultados más precisos y exactos (Eurachem, 2005). Aunque no se considera como un parámetro de desempeño, sólo se puede establecer cuando se hayan realizado todos los parámetros de desempeño.

Se establece como estudio adicional para saber en qué sección del intervalo lineal del método se obtienen mejores resultados y es un indicio para saber cuál debe ser el intervalo de estudio para futuras validaciones con el fin de mejorar el método de determinación.

2.5 Trazabilidad

La *trazabilidad* es una parte muy importante en el proceso de validación, principalmente porque es un componente determinante de la calidad de la medición, y está directamente involucrado con la *incertidumbre de medida* (Maroto et al., 2007). Se define como la propiedad del resultado de una medición de ser relacionada a estándares, generalmente nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones (Currie, 1995; Eurachem, 2005). Cuando se especifica que esta cadena está formada por calibraciones bien documentadas, las cuales contribuyen a la *incertidumbre* de la medición se habla de *trazabilidad metrológica* (Barwick & Prichard, 2011; CENAM & ema, 2012; Duffau et al., 2010; IMNC, 2009). Así, asegurar la *trazabilidad* de una medición implica decir que el resultado es comparable al proporcionado por la referencia utilizada y que, por tanto, es exacto (Maroto et al., 2007).

En laboratorios de ensayo esto es muy importante ya que todos los equipos y/o

instrumentos que tengan un efecto significativo en la exactitud o en la validez de los resultados emitidos, deben demostrar que son trazables a un patrón de referencia nacional o internacional, lo cual debe de especificarse a menos que la incertidumbre inducida por la calibración de éstos se demuestre que es poco significativa en la incertidumbre total del resultado de ensayo (IMNC, 2006a). De esta forma se puede asegurar que todos los resultados emitidos son correctos y comparables (Maroto et al., 2007).

Para lograr la *trazabilidad metrológica* de una medición, se utilizan patrones certificados e instrumentos calibrados que se interconecten entre si hasta un patrón de referencia. Sin embargo, a diferencia de la mediciones físicas, en las mediciones químicas es muy difícil llegar a un patrón de referencia mediante una cadena ininterrumpida de comparaciones en una unidad fundamental del Sistema Internacional de unidades (SI), debido a que en un análisis químico no es posible establecer la trazabilidad de una medición en cada una de las etapas de éste, debido a ello, lo que se hace es trazar todo el procedimiento analítico a un valor de referencia, como el valor de un MRC, un consenso de un ejercicio interlaboratorio o la concentración encontrada en un método de referencia (Maroto et al., 2007). Así, al establecer la *trazabilidad metrológica* de una medición química se deben considerar los siguientes puntos (Barwick & Prichard, 2011; CENAM & ema, 2012):

- ⇒ El resultado de la medición cuyo valor es trazable (en las unidades establecidas por el SI)
- ⇒ Los MRC utilizados deben trazables a los patrones de referencia nacionales o internacionales
- ⇒ Cadena ininterrumpida de comparaciones. (Documentos que indiquen la *trazabilidad metrológica* de los MRC utilizados)
- ⇒ El valor de incertidumbre de cada comparación
- ⇒ La referencia del procedimiento de calibración o método de medición química de cada comparación
- ⇒ La referencia del organismo responsable de la calibración, de la

certificación del MRC, de la realización del método de referencia o del sistema de medición de referencia de cada comparación

Para esta validación las mediciones son trazables al MRC QCS-26 utilizado en la curva de calibración, el cual a su vez es trazable al patrón de referencia del NIST.

3. Parte Experimental

3.1 Instrumentación y datos generales

El ejercicio de validación del método se llevó a cabo utilizando un equipo de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), calificado, marca Thermo Electron, modelo IRIS Intrepid XSP II. Las condiciones de trabajo fueron: temperatura ambiente 24 °C (controlado con un sistema de aire acondicionado), nebulizador concéntrico, tubo central de 1.5 mm, potencia 1 350 W, flujo de muestra 2.4 mL min⁻¹, flujo del nebulizador 17 psi.

El *software* del equipo, TEVA, reporta para cada muestra el promedio de tres lecturas. Todas las determinaciones fueron realizadas mediante observación radial del plasma ya que las matrices de la muestras analizadas son complejas (ver Apéndice A, pág. 82).

Los reactivos utilizados fueron: MRC solución multielemental QCS-26 de 26 elementos, matriz HNO₃ 4% con trazas de HF, marca High Purity Standards, No. de lote: 1223440 y 1324912; suelo de referencia CRM-SA-A (suelo arenoso virgen de las Islas Johns del Condado Charleston al sur de California) marca High Purity Standards, No. de lote 490228 (Tabla 2).

Tabla 2. Concentraciones de los MRC utilizados.

Elemento	QCS-26 (mg L ⁻¹)	CRM-SA-A Digestión total (mg kg ⁻¹)	CRM-SA-A Digestión parcial (mg kg ⁻¹)	Elemento	QCS-26 (mg L ⁻¹)	CRM-SA-A Digestión total (mg kg ⁻¹)	CRM-SA-A Digestión parcial (mg kg ⁻¹)
Ag	100	0.1	----	Mn	100	234	17.9
Al	100	21 700	6 680	Mo	100	1	0.1
As	100	2.0	< 0.005	Na	100	2 740	12
B	100	----	----	Ni	100	3.3	1.53
Ba	100	314	10.1	Pb	100	15.2	6.2
Be	100	0.29	0.14	S	----	160	----
Cd	100	0.03	0.02	Sb	100	< 0.005	< 0.005
Ca	100	3 270	420	Se	100	0.40	0.29
Cr	100	21.5	6.9	Si	50	----	----
Co	100	1.3	0.43	Sn	----	----	0.4
Cu	100	3.2	2.2	Sr	----	----	3
Fe	100	9 270	4 380	Tl	100	< 0.005	< 0.005
K	1 000	7 070	140	Ti	100	4 000	40
Li	----	4	----	V	100	8	8
Mg	100	1 030	220	Zn	100	11	6.5

HNO₃ al 70 % grado analítico marca Meyer y agua tipo I. Los materiales usados fueron: micropipetas calibradas de volumen variable (2 – 20 µL, 20 – 200 µL y 100 – 1000 µL) marca RAININ y matraces volumétricos verificados clase A marca Pyrex de 10 y 50 mL.

Se considera que un método normado ha sido probado rigurosamente para su emisión e implementación, por lo tanto se requirió la realización de una *validación parcial*, la cual implica una menor cantidad de parámetros de desempeño, tomando como base los lineamientos establecidos por la “*Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente*” elaborado por CENAM en colaboración con la “ema” (CENAM & ema, 2012).

Para facilitar el análisis de los resultados, los parámetros de desempeño se dividen en dos grupos: validación del sistema y confirmación del método.

3.2 Plan de validación

A continuación se presenta un cuadro resumen de la validación tanto del sistema como de la confirmación del método.

- Validación del sistema

Tabla 3. Cuadro de plan de validación del sistema.

Parámetro	Analizar	Obtener	Criterio
<i>Linealidad y sensibilidad analítica</i>	Preparar 5 curvas de calibración con al menos 5 niveles de concentración de MRC dentro del intervalo establecido y medir.	Gráfica de la respuesta en función de la concentración. Análisis de regresión lineal por el método de mínimos cuadrados. r^2 m (pendiente) (INECC-CCA, 2010; Magnusson & Örnemark, 2014)	$r^2 \geq 0.98$ (INECC-CCA, 2010) La sensibilidad analítica se obtiene del valor de la pendiente de la curva de calibración. (Magnusson & Örnemark, 2014)
<i>LD y LC</i>	Preparar una curva de calibración de bajas concentraciones y medir. Se preparan 5 soluciones independientes de 0.5 mg L ⁻¹ (MRC de lote distinto al usado para las curvas de calibración).	Desviación estándar de las respuestas obtenidas. $LD = \frac{3 \times s}{m}$ $LC = \frac{10 \times s}{m}$ (García et al., 2002; Magnusson & Örnemark, 2014)	
<i>Recobro</i>	Preparar 15 soluciones independientes de MRC de la misma concentración dentro del intervalo establecido en la prueba de <i>linealidad</i> (MRC de lote distinto al usado para las curvas de calibración).	Promedio de la concentración. $\% \text{ recobro} = \frac{C_{obtenida}}{C_{esperada}} \times 100$ (INECC-CCA, 2010; Magnusson & Örnemark, 2014)	$\% \text{ Recobro} = (100 \pm 10)\%$. (SEMARNAT, 2007)
<i>Repetibilidad</i>	Preparar 5 soluciones de MRC independientes de la misma concentración dentro del intervalo establecido en la prueba de <i>linealidad</i> (MRC de lote distinto al usado para las curvas de calibración). Este procedimiento se repite 2 veces más por	Desviación estándar relativa de la concentración. $\% \text{ DER} = \frac{s}{C_{obtenida}} \cdot 100$ (Eurachem, 2005) Análisis estadístico de homogeneidad con χ^2 a un intervalo de confianza del 95 % (IMNC, 2006b)	Desviación estándar relativa (<i>DER</i>) igual o menor al 3 % (García et al., 2002) $\chi^2_{\text{Calculado}} < \chi^2_{\text{Tablas}}$ (IMNC, 2006b)

	el mismo analista en un intervalo corto de tiempo.		
<i>Reproducibilidad</i>	Preparar 5 soluciones de MRC independientes de la misma concentración dentro del intervalo establecido en la prueba de <i>linealidad</i> (MRC de lote distinto al usado para las curvas de calibración). Este procedimiento se repite 1 vez más por un analista distinto.	Desviación estándar relativa de la concentración. $\%DER = \frac{s}{C_{obtenida}} \cdot 100$ (Eurachem, 2005) Análisis estadístico ANOVA de un factor a un intervalo de confianza del 95 % (Ramis Ramos & Álvarez-Coque, 2001, p. 70)	Desviación estándar relativa (<i>DER</i>) igual o menor al 5 % $F_{Calculado} < F_{Tablas}$ (Ramis Ramos & Álvarez-Coque, 2001, p. 74)
<i>Incertidumbre</i>	Se evalúan todas las contribuciones a la incertidumbre. Se plantea la ecuación para la incertidumbre combinada. Preparar 5 curvas de calibración con al menos 5 niveles de concentración de MRC dentro del intervalo establecido y medir. Realizar 7 determinaciones del blanco utilizado en la curva de calibración. Realizar 3 determinaciones de una concentración de MRC cercano o igual al nivel medio de concentración según el intervalo seleccionado.	Calcular la incertidumbre combinada y expandida.	

- Confirmación del método

Tabla 4. Cuadro de plan de confirmación del método.

Parámetro	Analizar	Obtener	Criterio
<i>Linealidad del método</i>	Preparar 3 curvas de matrices adicionadas con MRC con al menos 4 niveles de concentración dentro del intervalo establecido en la <i>validación del sistema</i> (Apéndice G). Utilizar como muestra un suelo de referencia de bajas concentraciones con el	Recobro de las muestras adicionadas, su promedio y desviación estándar relativa. Gráfica de la cantidad recuperada de MRC en función de la cantidad adicionada a la matriz. r^2	$r^2 \geq 0.98$ Intervalo de confianza para la ordenada al origen (IC_b) que contenga al 0 (García et al., 2002). <i>Recobro</i> promedio del $(100 \pm 20)\%$ (SEMARNAT, 2007)

	<p>fin de que las concentraciones del analito en la muestra se encuentren debajo del LC, del sistema y evaluar sólo los efectos de la matriz.</p>	$IC_b = b \pm t_{(0.95, n-2)} \cdot s_b$ <p>(García et al., 2002)</p> $\%recobro = \frac{\sum_i \%recobro_i}{n}$ $\%DER = \frac{s}{\%recobro} \cdot 100$ <p>(Eurachem, 2005; Magnusson & Örnemark, 2014)</p>	<p>Desviación estándar relativa promedio menor al 15% (CCAYAC, 2011)</p>
LD y LC	<p>Preparar una curva de matrices adicionadas con bajas concentraciones de MRC del intervalo establecido en la <i>linealidad del método</i>, (Apéndice G). Utilizar como muestra un suelo de referencia de bajas concentraciones con el fin de que las concentraciones del analito en la muestra se encuentren debajo del LC, del sistema y evaluar sólo los efectos de la matriz. Realizar 5 determinaciones del blanco del método, consistente en una muestra sin MRC adicionado. Preparar 5 muestras adicionadas de 0.5 mg L⁻¹ de MRC. Los datos obtenidos para todas las muestras adicionadas se corrigen restándoles la respuesta de los blancos del método.</p>	<p>Gráfica de la respuesta corregida en función de la cantidad de MRC adicionado.</p> <p>Desviación estándar de la respuesta de las muestras adicionadas de bajas concentraciones.</p> $LD = \frac{3 \times s}{m}$ $LC = \frac{10 \times s}{m}$ <p>(García et al., 2002; Magnusson & Örnemark, 2014)</p>	
<i>Intervalo ideal de Trabajo</i>	<p>A partir de los resultados de LD y LC del método y el cálculo de la incertidumbre se establece el <i>intervalo ideal de trabajo</i></p>	<p>Intervalo de concentraciones en el cual el nivel más bajo de concentración sea mayor o igual al LC y que tenga una incertidumbre relativa igual o menor al 20%</p>	

3.3 Metodología de la validación del sistema

a. Linealidad y sensibilidad analítica

El intervalo de concentraciones a evaluar se seleccionó con base en las concentraciones de referencia totales que establece la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 y el método de preparación de la muestra (ver Tabla 1 y Apéndice G) mediante la siguiente ecuación:

$$C_{\text{mínima}} = \frac{m_{\text{muestra}} \cdot C_{\text{total de referencia}} \cdot 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{L}}}{V_{\text{dilución}}}$$

Donde:

$C_{\text{mínima}}$ es la concentración mínima que debe de leerse en el intervalo de trabajo en mg L^{-1}

m_{muestra} es la masa de la muestra, se consideran 0.5 g conforme se indica el en apéndice B sección B.2.1 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

$C_{\text{total de referencia}}$ concentración total de referencia indicada en la Tabla 1.

$V_{\text{dilución}}$ es el volumen de dilución de la muestra, 50 mL, ver Apéndice G.

A continuación se presentan las concentraciones mínimas que se deben leer en el intervalo de trabajo dependiendo el uso del suelo que se esté evaluando (Tabla 5).

Tabla 5. Concentraciones mínimas que deben medirse en el intervalo de trabajo dependiendo el tipo de suelo que se esté evaluando

Elemento	Suelo de uso agrícola/residencial/comercial (mg L^{-1})	Suelo de uso industrial (mg L^{-1})
Ag	3.90	51.00
As	0.22	2.60
Ba	54.00	670.00
Be	1.50	19.00
Cd	0.37	4.50
Ni	16.00	200.00
Pb	4.00	8.00
Se	3.90	5.10
Tl	0.06	0.67
V	0.78	10.00

A pesar de que el intervalo de concentraciones es muy amplio, se estableció un intervalo basándose en las concentraciones más bajas, en el caso de TI se tuvo que descartar la posibilidad de leer por debajo de las concentraciones máximas permisibles en suelos agrícolas/residenciales/comerciales ya que su valor está muy por debajo de los demás elementos.

A partir del MRC QCS-26 No. lote 1223440 se prepararon de manera independiente 5 curvas de calibración conforme a la Tabla 6. Para aforar se utilizó solución ácida de HNO₃ al 2 % v/v y se midieron en el equipo ICP-OES (para ver el método de determinación en ICP-OES, ver el Apéndice G).

Tabla 6. Preparación de la curva de calibración.

Volumen de alícuota QCS-26 (µL)	Volumen de aforo (mL)	Concentración analito (mg L ⁻¹)
10	10	0.1
20		0.2
50		0.5
100		1.0
200		2.0
300		3.0
400		4.0
500		5.0

Como control de calidad entre cada curva de calibración se introdujo una solución de 2 mg L⁻¹ de MRC QCS-26 No. Lote 1324912, para verificar que la respuesta del equipo no variara a lo largo de las mediciones. Se pasaba la prueba control si la medición tenía un recobro del (100 ± 5) %, en caso de que no pasara la prueba control era necesario recalibrar y repetir el análisis de las muestras medidas después del último control aprobado (López, 2013).

A partir de los datos obtenidos, se graficó una sola curva de calibración para cada elemento tomando cada una de las respuestas obtenidas en función de la concentración. Con ello se elaboró un análisis estadístico de regresión lineal por medio del método de mínimos cuadrados (ver Apéndice B).

La *sensibilidad analítica* se evaluó a partir de la pendiente obtenida por la regresión lineal, mientras que la *linealidad* se evaluó calculando el coeficiente de

determinación r^2 ; considerando que el intervalo era lineal si r^2 era mayor a 0.98 (INECC-CCA, 2010; Miller & Miller, 2002).

b. Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) del sistema

Una vez que se estableció el intervalo lineal, se preparó una curva de calibración a partir del MRC QCS-26 No. lote 1223440 con los cuatro niveles de concentración más bajos para cada elemento (ver Apéndice D) y se realizó una regresión lineal por el método de mínimos cuadrados (Apéndice B).

Adicionalmente se prepararon 5 soluciones de 0.5 mg L^{-1} del MRC QCS-26 con No. de lote 1324912, conforme a lo establecido en la Tabla 5. Se obtuvo la respuesta de cada una de las soluciones preparadas y se calculó su desviación estándar. Finalmente el LD y LC se calculó de la siguiente manera (García et al., 2002; Magnusson & Örnemark, 2014):

$$LD = \frac{3 \times s}{m}$$

$$LC = \frac{10 \times s}{m}$$

Donde:

LD es el límite de detección en mg L^{-1} .

LC es el límite de cuantificación mg L^{-1} .

m es la pendiente de la ecuación de la recta de la curva de calibración promedio realizada a partir de las concentraciones más bajas en L cuentas $\text{mg}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

s es la desviación estándar de la respuesta en las determinaciones realizadas en cuentas s^{-1} .

Nota: Si el LC obtenido era mayor al nivel de concentración más bajo establecido en la prueba de *linealidad*, se repetía esta última tomando como nivel más bajo de concentración el primer nivel superior al valor del LC obtenido inicialmente y se recalculaba el LD y LC .

c. Recobro

Se prepararon 15 soluciones de 2 mg L⁻¹ de manera independiente a partir del MRC QCS-26 No. de lote 1324912 y se midieron en el ICP-OES (Apéndice G). A partir de los resultados se calculó el recobro (INECC-CCA, 2010; Magnusson & Örnemark, 2014):

$$\%recobro = \frac{\overline{C_{obtenida}}}{C_{esperada}} \times 100$$

Donde:

$\overline{C_{obtenida}}$ es la concentración promedio de las determinaciones realizadas en mg L⁻¹.

$C_{esperada}$ es la concentración esperada según el MRC y el factor de dilución de las soluciones en mg L⁻¹.

En este caso, la $C_{esperada}$ fue de 2 mg L⁻¹. El resultado obtenido está expresado en porcentaje. El criterio de aceptación fue un *recobro* del (100 ± 10)%, tomando como criterio referencia lo establecido para las soluciones control en el apéndice B.3 sección 7 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

d. Repetibilidad

Nota: Como el método a validar es de uso rutinario se decidió que la evaluación fuera entre lotes, con el fin de asegurar que los resultados emitidos a lo largo del día son poco variables.

Se prepararon 5 soluciones de 2 mg L⁻¹ MRC QCS-26 No. lote 1324912 de manera independiente y se cuantificaron en el ICP-OES (Apéndice G). Este procedimiento se repitió 2 veces más en un intervalo corto de tiempo. Todo se realizó por el mismo analista, se utilizó el mismo instrumental y se determinó con el mismo equipo.

La precisión se evaluó calculando la desviación estándar relativa de las

determinaciones realizadas (Eurachem, 2005):

$$\%DER = \frac{s}{\overline{C}_{obtenida}} \cdot 100$$

Donde:

$\%DER$ es la desviación estándar relativa en porcentaje.

s es la desviación estándar de las repeticiones en mg L^{-1} .

$\overline{C}_{obtenida}$ es el promedio de las repeticiones en mg L^{-1} .

Como criterio de aceptación se estableció que el sistema era preciso si la desviación estándar relativa era igual o menor al 3 % (García et al., 2002).

Adicionalmente se realizó una prueba estadística de homogeneidad con χ^2 (*ji o chi cuadrada*) (ver Apéndice E), donde se estableció como hipótesis nula, H_0 , que las determinaciones de cada muestra provenían de la misma población y que por lo tanto el sistema era repetible; y como hipótesis alterna, H_1 , que las determinaciones de cada muestra no pertenecían a la misma población y que por lo tanto el sistema no era repetible. Como criterio de aceptación H_0 se aceptaba si la χ^2 calculada era menor a la reportada en tablas estadísticas a un nivel de confianza del 95 % ($\alpha = 0.05$) (IMNC, 2006b).

e. Reproducibilidad

Se prepararon 5 soluciones de 2 mg L^{-1} MRC QCS-26 No. lote 1324912 de manera independiente y se cuantificaron en el ICP-OES (Apéndice G). Este procedimiento se repitió 1 vez más con un analista distinto, usando el mismo instrumental y el mismo ICP-OES.

La precisión intermedia se evaluó calculando la desviación estándar relativa de las determinaciones realizadas (Eurachem, 2005):

$$\%DER = \frac{s}{\overline{C}_{obtenida}} \cdot 100$$

Donde:

$\%DER$ es la desviación estándar relativa en porcentaje.

s es la desviación estándar de las repeticiones en mg L^{-1} .

$\overline{C}_{obtenida}$ es el promedio de las repeticiones en mg L^{-1} .

Como criterio de aceptación se estableció que el sistema era preciso si la desviación estándar relativa era igual o menor al 5 %.

Nota: Al no existir un criterio de aceptación de referencia respecto a este parámetro de desempeño, es permitido que el laboratorio justifique sus propios criterios siempre y cuando se adecuen a sus necesidades y se justifiquen (CENAM & ema, 2012; García et al., 2002; INECC-CCA, 2010). En este caso se estableció una desviación estándar relativa máxima del 5 %, ya que la variación debe ser mayor que en el caso de la repetibilidad, aunque no demasiado ya que la única variante es el analista y no hay efectos matriz.

La *reproducibilidad* también se evaluó por medio de la prueba estadística ANOVA de un factor (ver Apéndice F) con el fin de saber si existían diferencias significativas en las determinaciones entre analistas. Se establece como hipótesis nula, H_0 , que la dispersión entre las determinaciones de cada analista son poco significativas, siendo el sistema reproducible; y como hipótesis alterna, H_1 , que la dispersión de las determinaciones entre analistas difieren significativamente, es decir, que el sistema no es reproducible. Criterio de aceptación fue, H_0 se acepta si la F calculada es menor a la reportada en la tablas estadísticas a un nivel de confianza del 95 % ($\alpha = 0.05$) (Ramis Ramos & Álvarez-Coque, 2001, p. 74).

f. Incertidumbre

Fuentes de incertidumbre

Para realizar el análisis de las fuentes de incertidumbre se tomó como base el curso-taller “Cálculo de Incertidumbre en Técnicas Espectroscópicas y Medición

de pH” impartido por el Dr. José Luz González Chávez el 25 de Octubre y 8 de noviembre del año 2013 dentro del LABQA; como también el procedimiento de preparación de muestras establecido en el apéndice B, sección B.2.1 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (ver Apéndice G).

A continuación se muestra un diagrama con los puntos de la preparación de muestra donde se encuentran las fuentes de incertidumbre más importantes (Fig. 6). Su selección se basa en el hecho de que son aquellos pasos donde se realizan las mediciones más precisas para la obtención de una buena determinación del analito en la muestra.

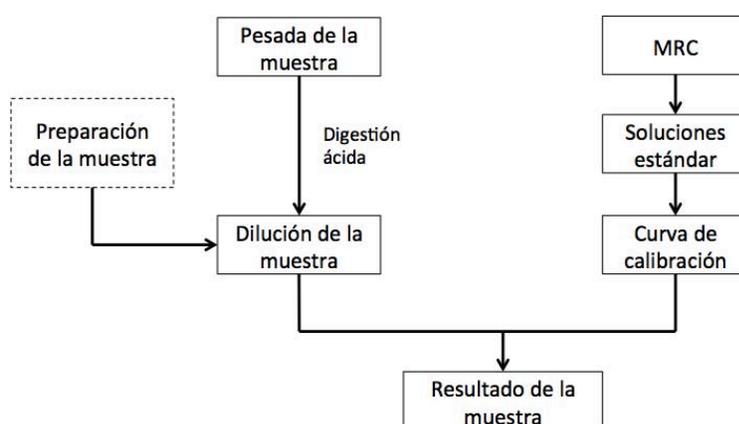


Figura 6. Pasos del método donde se encuentran las fuentes de incertidumbre más importantes en la determinación de metales y metaloides en suelos por ICP-OES.

Con base en la Figura 6 se elaboraron los diagramas de Ishikawa con el fin de desglosar los factores que afectan en la determinación del analito (Fig. 7 y 8). La primera fuente de incertidumbre proviene de la balanza con la que se mide la masa de la muestra. Posteriormente el aforo de la muestra después de haber hecho el proceso de digestión (Fig. 7). Finalmente esta la respuesta instrumental, la cual depende del MRC utilizado y su dilución para preparar los estándares de la curva de calibración, el error generado al determinar por esta técnica analítica y el tipo de blanco utilizado (Fig. 8).

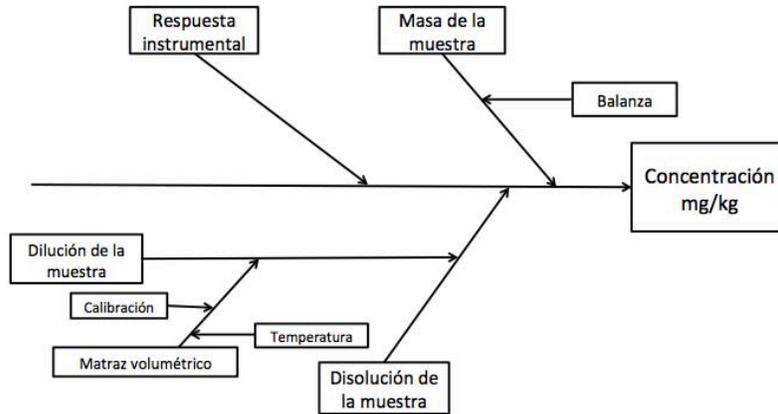


Figura 7. Diagrama de Ishikawa de la incertidumbre del método.

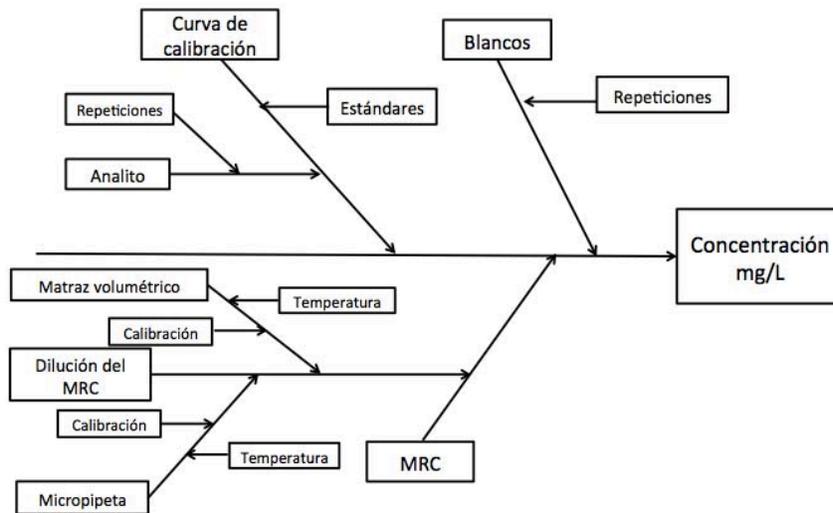


Figura 8. Diagrama de Ishikawa de la incertidumbre de la respuesta instrumental.

De esta forma es posible diseñar el modelo matemático de la incertidumbre en la muestra analizada, la cual al simplificarla queda expresada de la siguiente forma (González Chávez, 2013):

$$U_{C_x} = \sqrt{u_{C_x}^2 + u_{MRC}^2 + u_{Blanco}^2}$$

$$U_{\text{exp}(k=2)} = U_{C_x} \cdot 2$$

Donde:

U_{C_x} es la incertidumbre de la concentración del analito emitida por el equipo en mg L^{-1} .

u_{C_x} es la incertidumbre debida a la curva de calibración en mg L^{-1} .

u_{MRC}^2 es la incertidumbre debida a la disolución estándar de menor concentración preparada a partir del MRC en mg L^{-1} .

u_{Blanco} es debida al blanco utilizado al preparar la curva de calibración mg L^{-1} .

$U_{\text{exp}(k=2)}$ es la incertidumbre expandida a un intervalo de confianza del 95 % en mg L^{-1} .

Finalmente se realizó un estudio teórico de la variación de la incertidumbre relativa a lo largo del intervalo establecido en la prueba de *linealidad*, para ello se calculó la incertidumbre combinada y expandida para varias concentraciones, así como su respectiva incertidumbre relativa:

$$U_{rel} = \frac{U_{\text{exp}(k=2)}}{C_x} \cdot 100$$

Donde:

U_{rel} es la incertidumbre relativa en porcentaje.

C_x es la concentración del analito emitida por el equipo en mg L^{-1} .

$U_{\text{exp}(K=2)}$ es la incertidumbre expandida a un intervalo de confianza del 95 % en mg L^{-1} .

A partir de este estudio se obtuvo cuál es el intervalo donde se puede asegurar que las mediciones tienen una incertidumbre relativa menor al 20 %.

Experimentación

A partir del MRC QCS-26 No. Lote. 1223440 se prepararon 5 curvas de calibración como se muestra a continuación (Tabla 7):

Tabla 7. Curva de calibración para la prueba de incertidumbre.

Volumen de alícuota QCS-26 (μL)	Volumen de aforo (mL)	Concentración analito (mg L^{-1})
Blanco	10	-
10		0.1
20		0.2
50		0.5
100		1.0
200		2.0
300		3.0
400		4.0
500		5.0

Cabe destacar que a diferencia de la prueba de *linealidad*, aquí fue necesario tomar en cuenta la lectura del blanco dentro de la curva de calibración. El intervalo que se evaluó para cada elemento dependió de los resultado obtenidos de la prueba de linealidad.

Como control de calidad, al final de cada curva de calibración se introdujo una solución de 2 mg L^{-1} de MRC QCS-26 No. lote 1324912, para verificar que la respuesta del equipo no variara a lo largo de las mediciones. Se pasaba la prueba control si la medición tenía un recobro del $(100 \pm 5) \%$, en caso de que no pasara la prueba control era necesario repetir recalibrar y repetir el análisis de las muestras medidas después del último control aprobado (López, 2013). Adicionalmente se realizaron 7 mediciones del blanco, solución de HNO_3 al 2% v/v, así como 3 mediciones de una solución de MRC a 2 mg L^{-1} .

El desarrollo del modelo matemático, su cálculo y la determinación del intervalo donde la incertidumbre relativa es menor al 20% encuentran en el Apéndice J.

3.4 Metodología de la confirmación del método

Nota: La experimentación de la confirmación en matriz (suelo), descrita a continuación fue llevada por la analista de preparación de muestras para análisis espectroscópico del LABQA, quien llevó a cabo toda la experimentación ajena a la medición por ICP-OES.

El método de preparación de muestras por digestión con HNO_3 concentrado, asistida por microondas está descrito en el Apéndice G, el cual está basado en lo que establece el apéndice B sección B.2.1 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

a. Linealidad del método

Se prepararon 3 curvas de matrices adicionadas utilizando suelo de referencia CRM-SA-A No. de lote 490228 como matriz, mientras que la solución estándar fue el MRC QCS-26 No. de lote 1324912. Todas las muestras adicionadas se

preparan siguiendo lo descrito en el Apéndice G y se midieron en el ICP-OES. Las condiciones de la curva de matrices adicionadas se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de la curva de matrices adicionadas.

Volumen de alícuota QCS-26 (µL)	Muestra CRM-SA-A (g)	Vol. de aforo después de la digestión (mL)	Concentración final en la muestra de QCS-26 (mg L ⁻¹)
50	0.2	50	0.1
100			0.2
250			0.5
1000			2.0
1500			3.0
2500			5.0

Adicionalmente se prepararon 5 blancos del método, consistentes en muestras de suelo de referencia (0.2 g) sin MRC adicionado y se calculó el promedio.

Como control de calidad cada 10 lecturas se introdujo un blanco del sistema (HNO₃ al 2 % v/v) para limpiar el equipo y se introdujo una solución control de 2 mg L⁻¹ de MRC QCS-26 No. de lote 1324912, se pasaba la prueba control si el recobro era del (100 ± 10) % (López, 2013).

A partir de los datos obtenidos se calculó la cantidad recuperada del analito proveniente del MRC:

$$C_{MRC \text{ recuperado}} = C_{recuperada_i} - C_{muestra_i}$$

Donde:

$C_{MRC \text{ recuperado}}$ es la cantidad recuperada del analito proveniente del MRC en mg L⁻¹.

$C_{recuperada_i}$ es la cantidad obtenida del analito en la muestra adicionada en mg L⁻¹.

$C_{muestra_i}$ es la cantidad promedio obtenida del analito en la muestra sin adicionar (blanco del método) en mg L⁻¹.

Una vez obtenidos los valores de $C_{MRC \text{ recuperado}}$, éstos se graficaron en función de la cantidad de MRC adicionado y se realizó un análisis estadístico por regresión lineal utilizando el método de mínimos cuadrados (Apéndice B) (García et al., 2002). A partir de los resultados de la regresión se calculó la r^2 a partir del coeficiente de correlación de Pearson, como también el intervalo de confianza de

la ordenada al origen (IC_b) (García et al., 2002):

$$IC_b = b \pm t_{(0.95, n-2)} \cdot s_b$$

$$s_b = s_{C_c/C_a} \sqrt{\frac{\sum_i C_{a_i}^2}{n \sum_i (C_{a_i} - \overline{C_a})^2}}$$

Donde:

IC_b es el intervalo de confianza de la ordenada al origen.

b es la ordenada al origen en mg L^{-1} .

$t_{(0.95, n-2)}$ es la t de Student a un 95 % de confianza para $n - 2$ grados de libertad.

s_b es la desviación estándar de la ordenada al origen en mg L^{-1} (ver Apéndice B).

$s_{C_c/C_a} = s_{y/x}$ es la desviación estándar debida a la relación entre la cantidad adicionada y la cantidad recuperada y corregida en mg L^{-1} (ver Apéndice B).

C_{a_i} es cada cantidad adicionada utilizada para elaborar el gráfico en mg L^{-1} .

$\overline{C_a}$ es el promedio de todas las cantidades adicionadas utilizadas para elaborar el gráfico en mg L^{-1} .

n es el número de niveles de concentración por el número de determinaciones realizadas en cada nivel de concentración.

Se consideró que el método era lineal si después del análisis estadístico se obtenía un coeficiente de determinación, r^2 , mayor a 0.98 y un intervalo de confianza de la ordenada al origen que contuviera al cero (García et al., 2002), de lo contrario se eliminaban los niveles de concentración más bajos o más altos de la curva de adiciones estándar y se repetía el análisis estadístico. El objetivo de esto era establecer el intervalo donde el método asegurara ser lineal.

Una vez que se establecieron los intervalos lineales, se calculó el recobro para cada una de las matrices adicionadas de ese intervalo y se obtuvo un promedio (INECC-CCA, 2010; Magnusson & Örnemark, 2014):

$$\overline{\%recobro} = \frac{\sum_i \%recobro_i}{n}$$

$$\%recobro_i = \frac{C_{recuperada_i} - C_{muestra_i}}{C_{adicionada_i}} \cdot 100$$

Donde:

$\overline{\%recobro}$ es el recobro promedio del método.

$\%recobro_i$ es el recobro de cada una de las determinaciones realizadas.

n es el número de niveles de concentración por el número de determinaciones realizadas en cada nivel de concentración.

$C_{recuperada_i}$ es la cantidad obtenida del analito en la muestra adicionada en mg L^{-1} .

$C_{muestra_i}$ es la cantidad obtenida del analito en la muestra sin adicionar en mg L^{-1} .

$C_{adicionada_i}$ es la cantidad del analito adicionado a la muestra en mg L^{-1} .

Posteriormente se calculó la desviación estándar del recobro promedio (Eurachem, 2005; García et al., 2002):

$$\%DER = \frac{s}{\overline{\%recobro}} \cdot 100$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (\%recobro_i - \overline{\%recobro})^2}{n-1}}$$

Donde:

$\%DER$ es la desviación estándar relativa dada en porcentaje.

s es la desviación estándar del recobro promedio.

$\overline{\%recobro}$ es el recobro promedio del método.

$\%recobro_i$ es el recobro de cada una de las determinaciones realizadas.

n es el número de niveles de concentración por el número de determinaciones realizadas en cada nivel de concentración.

Como criterio de aceptación se estableció un *recobro* promedio del $(100 \pm 20) \%$

(SEMARNAT, 2007) y una desviación estándar relativa promedio menor al 15 % (CCAYAC, 2011).

b. Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) del método

El *LD* y *LC* del método se calculan bajo el mismo fundamento que en el sistema, sin embargo, para la confirmación del método se decide utilizar la desviación estándar de muestras adicionadas de baja concentración (Eurachem, 2005), con el fin de evaluar la variación de las lecturas debido a la presencia de los posibles efectos de matriz y así asegurar una determinación positiva y que sea posible estimar un *LD* y *LC* más cercano al valor real.

Se preparó una curva de matrices adicionadas con los cuatro niveles más bajos de concentración del intervalo establecido en la prueba de *linealidad del método*, utilizando el método de preparación de muestras de digestión con HNO₃ concentrado asistido por microondas que se encuentra en el Apéndice G y determinándolas en el ICP-OES.

A partir de los datos obtenidos en la curva de matrices adicionadas se calculó la cantidad recuperada del analito proveniente del MRC:

$$C_{MRC \text{ recuperado}} = C_{recuperada_i} - C_{muestra_i}$$

Donde:

$C_{MRC \text{ recuperado}}$ es la cantidad recuperada del analito proveniente del MRC en mg L⁻¹.

$C_{recuperada_i}$ es la cantidad obtenida del analito en la muestra adicionada en mg L⁻¹.

$C_{muestra_i}$ es la cantidad obtenida del analito en la muestra sin adicionar en mg L⁻¹.

Estos valores se transformaron a respuesta mediante la ecuación de la curva de calibración con la que se realizaron las mediciones en el ICP-OES y se realizó una nueva curva de calibración de la respuesta corregida en función de la cantidad de MRC adicionado.

Adicionalmente se prepararon y midieron en el equipo 5 blancos del método,

consistentes en muestras de suelo de referencia (0.2 g) sin MRC adicionado. Así como 5 muestras adicionadas con 0.5 mg L⁻¹ de MRC, las cuales fueron preparadas de la misma forma que la curva de matrices adicionadas (Tabla 7).

A partir de los resultados de las muestras adicionadas de 0.5 mg L⁻¹ se calculó la desviación estándar de su respuesta (García et al., 2002):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (R_i - \bar{R})^2}{n-1}}$$

Donde:

R_i es la respuesta de la determinación realizada en cuentas s⁻¹.

\bar{R} es la respuesta promedio de las determinaciones realizadas en cuentas s⁻¹.

n es el número de determinaciones realizadas.

s es la desviación estándar de la respuesta en las determinaciones realizadas en cuentas s⁻¹.

Finalmente el LD y LC se calculó de la siguiente manera:

$$LD = \frac{3 \times s}{m}$$

$$LC = \frac{10 \times s}{m}$$

Donde:

LD es el límite de detección en mg L⁻¹.

LC es el límite de cuantificación mg L⁻¹.

m es la pendiente de la ecuación de la recta de la curva de matrices adicionadas realizada a partir de las concentraciones más bajas en L cuentas mg⁻¹ s⁻¹.

s es la desviación estándar de la respuesta en las determinaciones realizadas de 0.5 mg L⁻¹ en cuentas s⁻¹.

Nota: Si el LC obtenido era mayor al nivel de concentración más bajo establecido en la prueba de *linealidad del método*, se repetía esta última tomando como nivel más bajo de concentración el primer nivel superior al valor del LC obtenido inicialmente y se recalculaba el LD y LC .

c. Intervalo ideal de trabajo

El *intervalo ideal de trabajo* se estableció para aquellos elementos que aprobaron todos los criterios de aceptación establecidos para la validación del sistema, así como en la confirmación del método.

El *intervalo ideal de trabajo* para cada elemento tenía como requisito que la concentración más baja fuera mayor o igual al *LC* del método, tuviera un incertidumbre relativa menor al 20 % y que estuviera dentro del intervalo lineal del método.

Nota: Cabe remarcar que el intervalo de trabajo no es una prueba de desempeño, sin embargo, sólo se pudo establecer a partir de los resultados obtenidos de todos los parámetros de desempeños y por consiguiente no conlleva ningún procedimiento experimental.

4. Resultados y discusión de resultados

4.1. Selección de las longitudes de onda para la validación

Como ya se mencionó, el ICP-OES tiene la capacidad de generar resultados para un solo elemento en diferentes longitudes de onda (ver pag. 12), por lo que fue necesario realizar una selección previa de longitudes de onda.

Aunque el software del equipo ya tiene almacenado en su memoria cuales son las longitudes de onda en las que se pueden obtener resultados confiables o con pocas interferencias, fue necesario realizar un estudio más detallado para eliminar aquellas longitudes de onda que presentaran interferencias espectrales considerables.

Se realizó una curva de calibración con la cual se hizo un estudio de los espectros de emisión en función de la concentración mediante un gráfico de intensidad en función de la longitud de onda. A partir de ello se eliminaron aquellas longitudes de onda donde existían interferencias espectrales significativas. De la misma manera se eliminaron aquellas longitudes de onda donde se obtuvieron curvas de calibración con pendientes negativas y con coeficientes de determinación, r^2 , menores a 0.98. La validación se realizó en todas las longitudes de onda de cada elemento que cumplían estos criterios.

En el presente trabajo para cada elemento se presenta sólo la longitud de onda que mejor cumplió con los criterios de aceptación tanto de la validación del sistema como de la confirmación del método.

Todos los *documentos de la trazabilidad* se encuentran en el Apéndice K.

4.2 Resultados de la validación del sistema

a. Linealidad y sensibilidad analítica

A continuación se muestran los resultados de la evaluación de la *linealidad* y *sensibilidad* para Cd $\lambda=228.8$ nm. Los gráficos de los demás elementos se encuentran en el Apéndice C.

Tabla 9. Datos de la curva de calibración de Cd $\lambda=228.8$ nm.

Conc. analito (mg L ⁻¹)	Respuesta 1 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 2 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 3 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 4 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 5 (cuentas s ⁻¹)
0.1	5.42	5.94	5.85	6.00	5.98
0.2	9.66	10.15	10.43	10.57	10.16
0.5	21.18	22.65	23.17	23.30	22.73
1.0	41.59	44.66	45.39	45.54	44.69
2.0	85.01	91.51	93.21	94.62	91.70
3.0	126.20	134.30	137.30	143.10	135.90
4.0	172.10	178.80	184.00	190.00	182.80
5.0	213.20	225.20	231.70	239.80	227.20

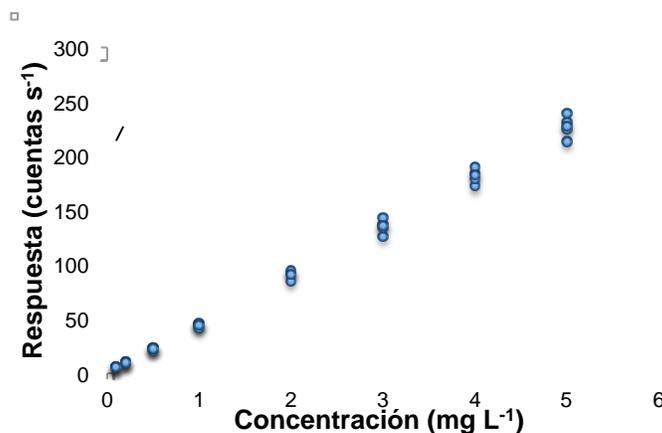


Figura 9. Curva de calibración para la prueba de *linealidad* de Cd $\lambda=228.8$ nm.

La ecuación obtenida corresponde al de la recta del tipo $y = m x + b$.

Tabla 10. Datos de la regresión lineal para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Ecuación de la recta	m (L cuentas mg ⁻¹ s ⁻¹)	b (cuentas s ⁻¹)	r^2
$y = 45.28 x + 0.40$	45.28	0.40	0.997

De la misma forma se obtienen los resultados para cada uno de los demás elementos presentados en la siguiente tabla.

Tabla 11. Resumen de resultados para IL y sensibilidad.

Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd
λ (nm)	328.0	193.7	455.4	313.0	228.8
IL (mg L ⁻¹)	0.1 - 5.0	0.2 - 5.0	0.1 - 5.0	0.1 - 5.0	0.1 - 5.0
Sensibilidad (L cuentas mg ⁻¹ s ⁻¹)	30.15	3.80	478.15	940.29	45.28
<i>b</i> (cuentas s ⁻¹)	-1.24	-0.53	1.20	16.64	0.40
<i>r</i> ²	0.997	0.996	0.994	0.987	0.997

Elemento	Ni	Pb	Se	Tl	V
λ (nm)	221.6	216.9	196.1	190.8	292.4
IL (mg L ⁻¹)	0.1 - 5.0	0.5 - 5.0	0.1 - 5.0	0.2 - 5.0	0.1 - 5.0
Sensibilidad (L cuentas mg ⁻¹ s ⁻¹)	8.75	0.58	3.89	0.69	20.49
<i>b</i> (cuentas s ⁻¹)	1.02	0.56	0.73	0.01	-1.61
<i>r</i> ²	0.998	0.993	0.992	0.991	0.996

A partir del análisis estadístico de la prueba de linealidad se puede observar que para cada uno de los elementos analizados se cumple con el criterio de aceptación (Tabla 11), es decir, en cada una de las longitudes de onda seleccionadas se presenta una respuesta directamente proporcional a la concentración del analito en cuestión, en el intervalo seleccionado con un valor de *r*² menor a 0.98 en todos los casos.

Es posible apreciar que cada uno de los elementos presenta una *sensibilidad analítica* distinta, entre más grande es el valor de la pendiente de la curva de calibración, el equipo a esa longitud de onda es capaz de registrar con mayor certeza cambios mínimos de concentración del analito. Siendo el Be $\lambda = 313.0$ nm el más sensible y el Pb $\lambda = 216.9$ nm el menos sensible.

De la misma forma aquellas longitudes de onda que presentan una muy alta *sensibilidad analítica*, como Ba $\lambda = 455.4$ nm y Be $\lambda = 313.0$ nm, o muy baja, como Pb $\lambda = 216.9$ nm y Tl $\lambda = 190.8$ nm; presentan un coeficiente de determinación más bajo que los demás elementos. En el caso del Ba y Be al ser tan sensibles, son más susceptibles a los cambios de concentración y a los ligeros cambios de condiciones del área de trabajo, por lo que se acentúan los cambios de la respuesta entre curva y curva de calibración. Mientras que en el caso de Pb y Tl al

ser tan poco sensibles pierden precisión a concentraciones bajas, ya que no son capaces de generar una respuesta adecuada a estas concentraciones, motivo por el cual su intervalo lineal es menor al de los demás elementos (Tabla 11).

En el caso de la longitud de onda de As $\lambda = 193.7$ nm, el intervalo lineal se tuvo que reducir a (0.2 – 5.0) mg L⁻¹ debido a que a 0.1 mg L⁻¹ se presentaron respuestas negativas, lo cual era de esperarse al observar la ecuación de la regresión lineal para esta longitud de onda. A partir de ello se sugiere realizar una revisión más detallada del gráfico de la intensidad registrada por el equipo en función de la longitud de onda con el fin de comprobar que la integración de la respuesta es la adecuada o ver si se trata de una interferencia óptica presente a esa longitud de onda.

Nota: A pesar de que la sensibilidad del Pb $\lambda = 216.9$ nm es muy pequeña, cabe mencionar que ésta presenta una mejor precisión y recobro que la otra longitud de onda que se validó para este elemento (no se presentan datos), por lo que se consideró como una longitud de onda más adecuada para cuantificar Pb.

b. Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) del sistema

A continuación se presenta los datos de Cd $\lambda=228.8$ nm como ejemplo del tratamiento de resultados para la obtención del LD y LC. Los gráficos obtenidos para los demás elementos se encuentran en el Apéndice D.

Tabla 12. Curva de calibración de bajas concentraciones, para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Concentración (mg L⁻¹)	Respuesta (cuentas s⁻¹)
0.1	5.94
0.2	10.15
0.5	22.65
1.0	44.66

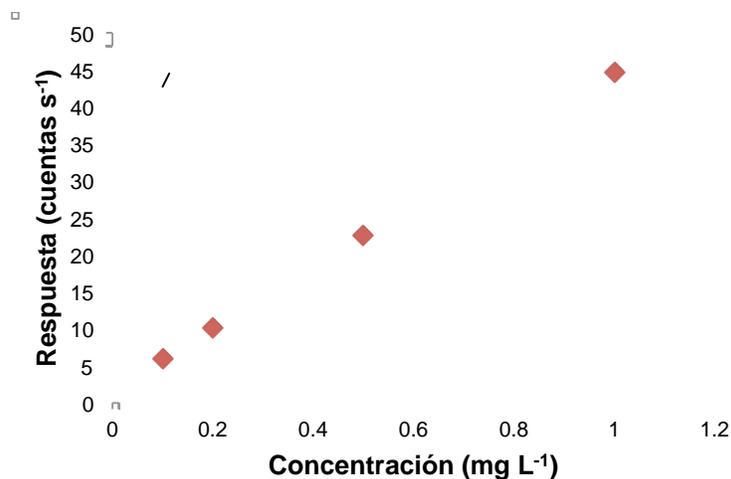


Figura 10. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Los resultados de la regresión lineal son los siguientes:

Tabla 13. Datos de la regresión lineal para Cd $\lambda=228.8$ nm.

<i>m</i> (L cuentas mg^{-1} s^{-1})	<i>b</i> (cuentas s^{-1})	r^2
43.02	1.49	0.999

A partir de las repeticiones de 0.5 mg L^{-1} se obtuvo la respuesta de cada una de las lecturas mediante la ecuación de la recta obtenida por la regresión lineal de la curva de calibración (Tabla 13) y finalmente se calcula de desviación estándar (Tabla 14).

Tabla 14. Determinaciones de las soluciones de 0.5 mg L^{-1} de Cd $\lambda=228.8$ nm.

Cantidad determinada (mg L^{-1})	Respuesta (cuentas s^{-1})
0.49	22.53
0.49	22.60
0.49	22.47
0.49	22.45
0.49	22.71
Desviación estándar	0.10

De esta forma se calcula LD y LC :

$$LD = \frac{3 \times (0.10 \text{ cuentas} \cdot \text{s}^{-1})}{(43.02 \text{ L} \cdot \text{cuentas} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})} = 0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$LC = \frac{10 \times (0.10 \text{ cuentas} \cdot \text{s}^{-1})}{(43.02 \text{ L} \cdot \text{cuentas} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})} = 0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

A continuación se presenta una tabla donde se muestran los LD y LC de todos los elementos evaluados (Tabla 15).

Tabla 15. Resumen de los LD y LC del sistema obtenidos.

Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
λ (nm)	328.0	193.7	455.4	313.0	228.8	221.6	216.9	196.1	190.8	292.4
LD (mg L ⁻¹)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.11	0.02	0.04	0.01
LC (mg L ⁻¹)	0.06	0.06	0.05	0.05	0.02	0.04	0.35	0.07	0.12	0.05

A partir de los resultados obtenidos en la Tabla 15, se puede observar que para todos los elementos, a excepción de Pb $\lambda = 216.9$ nm y Tl $\lambda = 190.8$ nm, los LD y LC tienen un valor menor al primer nivel de concentración del intervalo de linealidad inicial (0.1 – 5 mg L⁻¹), lo cual indica que el intervalo seleccionado es adecuado para su determinación.

Pb $\lambda = 216.9$ nm y Tl $\lambda = 190.8$ nm presentaron LD y LC más altos que los demás elementos debido a su precisión a bajas concentraciones que como ya se mencionó en las discusiones de la prueba de *linealidad*, se deben a la baja sensibilidad analítica que presentan estos elementos.

c. Recobro

A continuación se presenta el caso de Cd $\lambda=228.8$ nm en la Tabla 16.

Tabla 16. Resultados de la prueba de recobro para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Cantidad adicionada (mg L ⁻¹)	Cantidad recuperada (mg L ⁻¹)			Promedio (mg L ⁻¹)	Recobro (%)
2.00	1.982	2.158	2.102	2.08	104.2
	2.054	2.153	2.125		
	2.065	2.089	2.046		
	2.097	2.031	2.117		
	2.124	2.04	2.072		

A continuación se muestra una tabla resumen con los resultados de los elementos evaluados (Tabla 17).

Tabla 17. Resumen de resultados de la prueba de *recobro*.

Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
λ (nm)	328.0	193.7	455.4	313.0	228.8	221.6	216.9	196.1	190.8	292.4
% recobro	100.7	101.4	105.5	92.5	104.2	100.4	101.4	102.5	103.4	101.5

A partir de la Tabla 17, se puede observar que todos los elementos cumplen con el criterio de aceptación, por lo que se puede establecer que las mediciones en el sistema son exactas y que las interferencias espectrales presentes son mínimas.

d. Repetibilidad

Resultados:

Se presenta la tabla resumen con los resultados obtenidos para cada uno de los elementos evaluados (Tabla 19). Cabe remarcar que para cada uno de los elementos el número de variables y determinaciones fue el mismo, por lo que el valor de χ^2 reportado en tablas es igual en todos los casos (Tabla 18). Las ecuaciones utilizadas para la obtención de los valores de χ^2 se encuentran en el Apéndice E.

Tabla 18. Valor de la χ^2 reportada en tablas.

Prueba estadística	Grados de libertad	Valor reportado en tablas ($\alpha = 0.05$)
χ^2	8	15.51

Tabla 19. Resumen de resultados para la prueba de *repetibilidad*.

Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
λ (nm)	328.0	193.7	455.4	313.0	228.8	221.6	216.9	196.1	190.8	292.4
DER (%)	2.5	2.9	2.5	2.6	2.3	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Repetibilidad (χ^2)	11.59	15.45	13.99	11.69	13.16	14.54	11.69	11.61	11.44	15.48

Al realizar los cálculos estadísticos de los datos obtenidos para la prueba de *repetibilidad* se observa que todos los elementos son repetibles debido a que su desviación estándar relativa es menor o igual al 3 %. A pesar de ello, se puede apreciar que la repetibilidad del analista están casi en el límite aceptable para todos los elementos.

Al comparar los datos de las Tablas 18 y 19 podemos observar que para todos los elementos se obtuvieron valores de χ^2 menores al reportado en la tabla estadística, por lo que en todos los casos se acepta H_0 , esto significa que para cada una de las longitudes de onda seleccionadas las determinaciones son repetibles ya que sus muestras son homogéneas. De la misma forma se reitera que los resultados están dentro del límite repetible ya que los valores de χ^2 son cercanos al valor reportado en la tabla estadística (Tabla 18).

Adicionalmente, a pesar de que las determinaciones de todos los elementos se realizan en una lectura simultánea, las variaciones para cada elemento son distintas, esto se confirma al obtener distintitos valores de %DER y χ^2 . Este fenómeno se debe a que cada determinación elemental se realiza en una longitud de onda distinta, y cada una tiene una diferente sensibilidad analítica, sin embargo, los intervalos de valores de % DER y χ^2 obtenidos no son pequeños, ya que la variabilidad depende principalmente de la habilidad del analista y las condiciones de análisis del equipo, las cuales son las mismas para todos los elementos.

e. Reproducibilidad

Se presenta una tabla resumen con los resultados obtenidos para cada uno de los elementos evaluados (Tabla 21). Cabe remarcar que para cada uno de los elementos el número de variables y determinaciones fue el mismo, por lo que el valor F reportado en tablas es igual en todos los casos (Tabla 20). Las ecuaciones utilizadas para la obtención de los valores de F se encuentran en el Apéndice F.

Tabla 20. Valor de la F reportada en tablas.

Prueba estadística	Grados de libertad	Valor reportado en tablas ($\alpha = 0.05$)
F	$v_1=1$ $v_2=8$	5.318

Tabla 21. Resumen de resultados para la prueba de *reproducibilidad*.

Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
λ (nm)	328.0	193.7	455.4	313.0	228.8	221.6	216.9	196.1	190.8	292.4
<i>DER</i> (%)	1.4	1.7	3.1	3.0	2.7	1.3	1.7	3.2	2.9	2.9
Reproducibilidad (F)	0.01	0.70	2.86	0.20	3.06	0.83	0.05	0.07	0.01	3.34

Al analizar los resultados obtenidos para esta prueba, destaca el hecho de que ninguno de los elementos en sus respectivas longitudes de onda tiene una desviación estándar mayor al 5 %, por lo que el sistema es reproducible. Por otro lado al comparar los %*DER* obtenidos en esta prueba y compararlos con los de la prueba de *repetibilidad* (Tablas 19 y 21) se observa que muchos de los valores obtenidos en la prueba de *reproducibilidad* son menores a los de *repetibilidad*, lo cual no es incorrecto, sólo indica que la variación de los datos generados por cada analista son similares y que posiblemente los %*DER* obtenidos en la prueba de *repetibilidad* sean menores en futuras validaciones.

Por otro lado, el valor de F representa la diferencia entre la dispersión de cada analista y la dispersión total de todas las determinaciones, de tal forma que entre mayor sea el valor de F , mayor es la diferencia entre las determinaciones de cada analista (Ramis Ramos & Álvarez-Coque, 2001, p. 74). Partiendo de esto y tomando en cuenta que los valores de F calculados para cada elemento son menores al reportado en la tabla estadística (Tablas 20 y 21), se puede establecer que no hay diferencia significativa en las determinaciones realizadas entre

analistas y que por lo tanto los resultados emitidos son independientes del analista que realizó las mediciones.

f. Incertidumbre

A continuación se muestran los resultados del cálculo de la incertidumbre a un nivel de confianza del 95 % ($k=2$), así como el intervalo de concentración en el cual la incertidumbre relativa del analito es igual o menor al 20 % (Tabla 22):

Tabla 22. Incertidumbre expandida ($k=2$).

Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd
λ (nm)	328.0	193.7	455.4	313.0	228.8
$U_{\text{exp}(K=2)}$ (mg L⁻¹) *	0.12	0.13	0.15	0.23	0.12
Intervalo donde $U_{\text{rel}} \leq 20\%$ (mg L⁻¹)	0.6 – 5.0	0.7 – 5.0	0.8 – 5.0	1.1 – 5.0	0.6 – 5.0

Elemento	Ni	Pb	Se	Tl	V
λ (nm)	221.6	216.9	196.1	190.8	292.4
$U_{\text{exp}(K=2)}$ (mg L⁻¹) *	0.10	0.16	0.18	0.19	0.13
Intervalo donde $U_{\text{rel}} \leq 20\%$ (mg L⁻¹)	0.5 – 5.0	0.8 – 5.0	0.9 – 5.0	1.0 – 5.0	0.7 – 5.0

* La $U_{\text{exp}(k=2)}$ calculada a partir de una solución de 2 mg L⁻¹.

Al realizar los cálculos de la incertidumbre se observó que la principal fuente de *incertidumbre* es la generada por la respuesta de la curva de calibración, por lo que no importa cuál sea la concentración que se mida dentro de la curva la calibración, la incertidumbre será prácticamente la misma, es por ello que para calcularla sólo se utilizó una solución de 2 mg L⁻¹ leída por triplicado, sin embargo, en la mayoría de los resultados, las incertidumbres son mayores al nivel más bajo de concentración del intervalo lineal, por lo que es necesario establecer en el futuro un intervalo lineal con concentraciones más altas para que la incertidumbre relativa al intervalo de trabajo sea pequeña.

El intervalo donde la incertidumbre relativa es menor al 20 % no es un criterio de aceptación, sin embargo, es el intervalo donde se pueden obtener los resultados de mejor calidad según los parámetros de calidad del LABQA (López, 2013). En

este caso, como ya se mencionó, es evidente la necesidad de establecer un nuevo intervalo lineal con concentraciones más altas en las próximas validaciones con el fin de obtener resultados más confiables.

Al comparar estos intervalos con las concentraciones mínimas que se deben de leer conforme a lo establecido por las concentraciones de referencia totales marcadas por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (Tabla 5) destaca el hecho de que el equipo en las condiciones de trabajo no es capaz de detectar concentraciones por debajo de los máximos permisibles en suelos agrícolas/comerciales/residenciales para As y Cd con una incertidumbre menor al 20 %, mientras que para Tl no es posible determinar de manera confiable concentraciones por debajo de los máximos permisibles requeridos en dicha norma, tanto para los tipos de suelo ya mencionados como para uso industrial, lo cual se debe corregir en las futuras validaciones ya que esto no es adecuado para aplicarlo con los criterios establecidos por la norma.

Finalmente al comparar las incertidumbres obtenidas, Be fue uno de los elementos con la mayor incertidumbre, lo cual es debido a que es el elemento que presentó menor linealidad en comparación con los demás.

Cabe destacar que el cálculo de la incertidumbre es aplicable para todas las muestras de suelos preparadas por digestión con HNO₃ concentrado asistida por microondas, ya que como se menciona en el Apéndice J, la incertidumbre aportada por la preparación de la muestra no es significativa.

4.3 Resultados de la confirmación del método

a. Linealidad del método

Se muestra un ejemplo con Cd $\lambda=228.8$ nm. Los gráficos de los demás elementos se encuentran en el Apéndice H.

Se presentan los resultados obtenidos de las curvas de matrices adicionadas (Tabla 23).

Tabla 23. Curvas de matrices adicionadas para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Cantidad adicionada de MRC (mg L⁻¹)	Cantidad recuperada 1 (mg L⁻¹)	Cantidad recuperada 2 (mg L⁻¹)	Cantidad recuperada 3 (mg L⁻¹)
0.10	0.09	0.09	0.10
0.20	0.19	0.20	0.19
0.50	0.50	0.47	0.49
2.00	2.04	2.00	1.99
3.00	3.00	2.86	2.96
5.00	5.04	4.67	4.87

Adicionalmente estos fueron los resultados de las determinaciones de los blancos del método (suelo de referencia CRM-SA-A) (Tabla 24)

Tabla 24. Blancos del método para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Blanco del método (CRM-SA-A) (mg L⁻¹)	0.0029
	0.0047
	0.0035
	0.0029
	0.0057
Promedio (mg L⁻¹)	0.00394

Se calculó la cantidad de MRC recuperado restando el promedio de los blancos del método a los valores de la cantidad recuperada de la Tabla 23 y se reacomodaron para realizar el gráfico de la cantidad de MRC recuperado en función del MRC adicionado (Fig. 11), así como para calcular el recobro promedio y su desviación estándar relativa (*DER*) (Tabla 25).

Tabla 25. Datos de la linealidad del método para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Cantidad adicionada de MRC (mg L^{-1})	Cantidad recuperada de MRC (cuentas s^{-1})	% Recobro
0.10	0.09	89.8
0.10	0.10	96.0
0.10	0.11	110.0
0.20	0.19	94.9
0.20	0.19	94.2
0.20	0.19	97.4
0.50	0.49	98.6
0.50	0.49	97.8
0.50	0.49	97.7
2.00	2.04	102.0
2.00	1.99	99.5
2.00	1.97	98.3
3.00	3.00	99.9
3.00	2.95	98.4
3.00	2.95	98.3
5.00	5.03	100.6
5.00	4.87	97.4
5.00	4.90	98.0
Promedio (%)		98.3
DER (%)		4.0

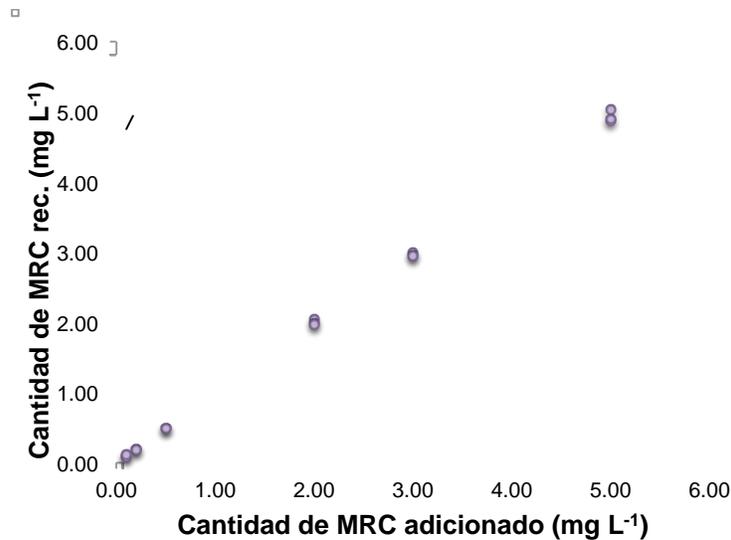


Figura 11. Gráfico de la linealidad del método para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Tabla 26. Datos de la regresión lineal para Cd $\lambda=228.8$ nm.

m	b (mg L^{-1})	r^2	s_b (mg L^{-1})
0.99	0.001	0.999	0.012

Para este caso $t_{(0.95,18-2)}$ tiene un valor de 2.12, por lo que el intervalo se

determina de la siguiente manera:

$$LS = 0.001 \text{ mg} \cdot L^{-1} + 2.12 \times 0.01 \text{ mg} \cdot L^{-1} = 0.03 \text{ mg} \cdot L^{-1}$$

$$LI = 0.001 \text{ mg} \cdot L^{-1} - 2.12 \times 0.01 \text{ mg} \cdot L^{-1} = -0.03 \text{ mg} \cdot L^{-1}$$

LS es el límite superior y LI el inferior del intervalo de confianza de la ordenada al origen.

A continuación se presentan los resultados para todos los elementos (Tabla 27).

Tabla 27. Resumen de los resultados de la prueba de linealidad del método.

Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd
λ (nm)	328.0	193.7	455.4	313.0	228.8
IL (mg L ⁻¹)	0.1 – 5.0	0.5 – 5.0	0.1 – 5.0	0.1 – 5.0	0.1 – 5.0
m	0.66	0.87	0.95	0.83	0.99
b	0.06	-0.06	0.02	0.01	0.001
IC_b	-0.15 – 0.03	-0.08 – 0.03	-0.02 – 0.05	-0.02 – 0.03	-0.03 – 0.03
r^2	0.990	0.999	0.999	0.999	0.999
$\overline{\%recobro}$	52.7	86.3	97.7	84.3	98.3
Repetibilidad (% DER)	30.6	3.7	4.4	2.9	4.0

Elemento	Ni	Pb	Se	Tl	V
λ (nm)	221.6	216.9	196.1	190.8	292.4
IL (mg L ⁻¹)	0.5 – 5.0	0.5 – 5.0	0.5 – 5.0	0.5 – 5.0	0.2 – 5.0
m	0.90	0.98	0.88	0.98	0.96
b	-0.04	-0.02	-0.02	-0.05	-0.003
IC_b	-0.10 – 0.02	-0.31 – 0.28	-0.09 – 0.06	-0.23 – 0.13	-0.04 – 0.03
r^2	0.999	0.981	0.998	0.993	0.999
$\overline{\%recobro}$	86.9	96.5	85.5	94.0	95.6
Repetibilidad (% DER)	4.9	7.7	5.2	5.9	1.6

En la Tabla 27 se observa que casi todos los elementos cumplen los criterios de aceptación para considerar que el método es lineal a excepción de Ag que no cumple con estos criterios debido a que el recobro promedio del método es menor al 80 % y una desviación estándar relativa mayor al 15 %.

Al consultar en la literatura, se encontró que la Ag en contacto con el suelo suele

realizar procesos de intercambio iónico y sorción muy estables, también se ha reportado que dependiendo del tipo de suelo se pueden dar los casos en que no se pueda realizar una desorción posterior de ésta (Clemente, 2013). Por lo que la explicación más plausible es que la digestión parcial por digestión ácida asistida por microondas no es suficiente para destruir de manera cuantitativa todos los enlaces o interacciones que tiene la Ag con el suelo analizado y que gran parte de ésta se pierda en el proceso de filtración en la preparación de la muestra (ver Apéndice G).

En cuanto a interferencias ópticas éstas se pueden descartar, ya que en las pruebas de *recobro* en el sistema y *linealidad*, la Ag presenta un comportamiento que cumple los criterios de aceptación en ausencia de matriz. Sin embargo, existe la posibilidad que el bajo recobro de Ag se deba a las interferencias generadas por la matriz, causadas principalmente por las propiedades fisicoquímicas de la muestra como una mayor viscosidad o tensión superficial, provocando que en la introducción de la muestra se genere un tamaño de gota más grande durante la formación del aerosol, impidiendo que llegue la cantidad adecuada de Ag a la antorcha.

La pendiente de la gráfica obtenida en esta prueba (Tabla 27) nos habla sobre la tendencia del recobro a diferentes concentraciones, esta información es importante porque muestra cuáles son los elementos más sensibles a los efectos de matriz que se deben de tomar en cuenta al realizar una nueva validación y poder mejorar el método. Cabe destacar que los elementos más susceptibles a estos efectos son Ag, As, Be, y Se ya que son las que tienen las pendientes menores a 0.9 (Tabla 27), lo cual indica una tendencia de recobro menor al 90 %; siendo nuevamente Ag la más susceptible al tener el menor valor de pendiente, lo cual coincide con el recobro promedio del método obtenido.

Finalmente podemos ver que todos los elementos cumplen con el intervalo de confianza en la ordenada al origen ya que todos incluyen al cero (Tabla 27). Esta prueba demuestra que el método está libre de errores sistemáticos debido a que estadísticamente en ausencia de analito adicionado éste no se recupera.

b. Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) del método

A continuación se presentan los datos obtenidos para Cd $\lambda=228.8$ nm como ejemplo del tratamiento de resultados para la obtención del LD y LC. Los gráficos obtenidos para los demás elementos se encuentran en el Apéndice I.

Tabla 28. Resultados de la curva de matrices adicionadas para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Cantidad de MRC adicionado (mg L ⁻¹)	Cantidad recuperada (mg L ⁻¹)	Cantidad de MRC recuperado (mg L ⁻¹)	Respuesta corregida (cuentas s ⁻¹)
0.10	0.11	0.10	5.39
0.20	0.21	0.21	9.58
0.50	0.52	0.51	21.65
1.00	0.97	0.96	39.47
Ecuación de la recta de la curva de calibración	$y = 39.58 x + 1.29$		

Posteriormente se realiza una gráfica de la respuesta corregida en función de la cantidad de MRC adicionado, en este caso Cd (Tabla 29 y Fig. 12).

Tabla 29. Curva de matrices adicionadas, bajas concentraciones, para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Cantidad de MRC adicionado (mg L ⁻¹)	Respuesta corregida (cuentas s ⁻¹)
0.10	5.39
0.20	9.58
0.50	21.65
1.00	39.47

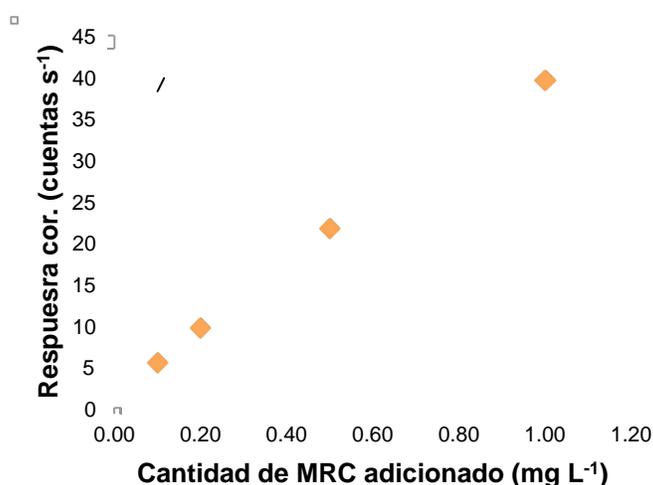


Figura 12. Gráfico para la obtención del LD y LC en el método para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Los resultados de la regresión lineal son los siguientes (Tabla 30).

Tabla 30. Datos de la regresión lineal para Cd $\lambda=228.8$ nm.

<i>m</i> (L cuentas $\text{mg}^{-1} \text{s}^{-1}$)	<i>b</i> (cuentas s^{-1})	r^2
37.78	2.07	0.999

Los resultado de las respuestas obtenidas para las determinaciones de las muestras adicionadas con MRC a 0.5 mg L^{-1} son las siguientes:

Tabla 31. Determinaciones de Cd $\lambda=228.8$ nm en CRM-SA-A adicionado.

Cantidad recuperada (mg L^{-1})	Respuesta (cuentas s^{-1})
0.50	21.00
0.50	20.92
0.50	20.96
0.50	21.00
0.51	21.20
Desviación estándar	0.11

De esta forma se calcula *LD* y *LC*:

$$LD = \frac{3 \times (0.11 \text{ cuentas} \cdot \text{s}^{-1})}{(37.78 \text{ L} \cdot \text{cuentas} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})} = 0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$LC = \frac{10 \times (0.11 \text{ cuentas} \cdot \text{s}^{-1})}{(37.78 \text{ L} \cdot \text{cuentas} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})} = 0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

A continuación se presenta una tabla donde se muestran los *LD* y *LC* de todos los elementos evaluados (Tabla 32).

Tabla 32. Resumen de los *LD* y *LC* obtenidos.

Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
λ (nm)	328.0	193.7	455.4	313.0	228.8	221.6	216.9	196.1	190.8	292.4
<i>LD</i> (mg L^{-1})	-	0.02	0.02	0.03	0.01	0.04	0.16	0.04	0.09	0.02
<i>LC</i> (mg L^{-1})	-	0.07	0.08	0.09	0.03	0.12	0.52	0.14	0.32	0.07

En ICP-OES los efectos matriz dependen esencialmente de las propiedades físicoquímicas de la muestra, debido a que interfieren en el proceso de la formación del aerosol (Aguirre, Fialho, Nóbrega, Hidalgo, & Canals, 2014; D. A. Skoog et al., 2010, p. 869), este tipo de fenómenos afecta directamente en la

sensibilidad y en la precisión del equipo (D. A. Skoog et al., 2010, p. 869), por lo que los *LD* y *LC* también se ven afectados. Pb ($\lambda=216.9$ nm) y Tl ($\lambda=190.8$ nm) siguen siendo poco precisos, sin embargo, sus valores se deben principalmente a la baja sensibilidad que presentan en sus respectivas curvas de calibración como ya se mencionó anteriormente.

Los demás elementos presentan límites de detección y cuantificación aceptables ya que se encuentran por debajo del nivel de concentración más baja del intervalo evaluado en la prueba de *linealidad del método* (Tabla 27). A pesar de ello, cabe hacer notar que en todos los elementos los *LD* y *LC* son mayores en comparación a los obtenidos en el sistema (Tabla 15), lo cual es de esperarse ya que en esta prueba se tiene que tomar en consideración que hay un número mayor de fuentes de error que generan una mayor variación en las determinaciones.

c. Intervalo ideal de trabajo

A continuación se muestra una tabla resumen con el *intervalo ideal de trabajo* para cada elemento (Tabla 33).

Tabla 33. Intervalo ideal de trabajo.

Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd
λ (nm)	328.0	193.7	455.4	313.0	228.8
Intervalo ideal de trabajo (mg L ⁻¹)	-	0.7 – 5.0	0.8 – 5.0	1.1 – 5.0	0.6 – 5.0

Elemento	Ni	Pb	Se	Tl	V
λ (nm)	221.6	216.9	196.1	190.8	292.4
Intervalo ideal de trabajo (mg L ⁻¹)	0.5 – 5.0	0.8 – 5.0	0.9 – 5.0	1.0 – 5.0	0.7 – 5.0

Se puede observar que el *intervalo ideal de trabajo* coincide con el intervalo de concentraciones donde la incertidumbre cumple con los criterios establecidos (Tabla 20), ya que los niveles de concentración más bajos para cada elemento son mayores a su respectivo *LC* del método (ver Tabla 32).

Como Ag no tiene un recobro adecuado, no es posible definir un *intervalo ideal de trabajo*. Por otro lado los demás elementos cumplen con los criterios de

aceptación de todas las pruebas de desempeño, tanto del sistema como del método, por lo que se puede asegurar que los resultados emitidos en estos intervalos serán exactos y precisos.

4.4 Resumen de resultados

A continuación se presenta una tabla resumen (Tabla 34) de los resultados obtenidos tanto de la validación del sistema, como de la confirmación del método.

Tabla 34. Resumen de los resultados de la validación.

	Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
V. S.	λ (nm)	328.0	193.7	455.4	313.0	228.8	221.6	216.9	196.1	190.8	292.4
	IL (mg L ⁻¹)	0.1 - 5.0	0.2 - 5.0	0.1 - 5.0	0.1 - 5.0	0.1 - 5.0	0.1 - 5.0	0.5 - 5.0	0.1 - 5.0	0.2 - 5.0	0.1 - 5.0
	Sensibilidad (L cuentas mg ⁻¹ s ⁻¹)	30.15	3.80	478.15	940.29	45.28	8.75	0.58	3.89	0.69	20.49
	b (cuentas s ⁻¹)	-1.24	-0.53	1.20	16.64	0.40	1.02	0.56	0.73	0.01	-1.61
	r^2	0.997	0.996	0.994	0.987	0.997	0.998	0.993	0.992	0.991	0.996
	LD (mg L ⁻¹)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.11	0.02	0.04	0.01
	LC (mg L ⁻¹)	0.06	0.06	0.05	0.05	0.02	0.04	0.35	0.07	0.12	0.05
	% recobro	100.7	101.4	105.5	92.5	104.2	100.4	101.4	102.5	103.4	101.5
	Rep. DER (%)	2.5	2.9	2.5	2.6	2.3	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	Rep. (χ^2)	11.59	15.45	13.99	11.69	13.16	14.54	11.69	11.61	11.44	15.48
	Reprod. DER (%)	1.4	1.7	3.1	3.0	2.7	1.3	1.7	3.2	2.9	2.9
	Reprod. (F)	0.01	0.70	2.86	0.20	3.06	0.83	0.05	0.07	0.01	3.34
$U_{exp(K=2)}$ (mg L ⁻¹) *	0.12	0.13	0.15	0.23	0.12	0.10	0.16	0.18	0.19	0.13	
Intervalo $U_{rel} \leq 20\%$ (mg L ⁻¹)	0.6 - 5.0	0.7 - 5.0	0.8 - 5.0	1.1 - 5.0	0.6 - 5.0	0.5 - 5.0	0.8 - 5.0	0.9 - 5.0	1.0 - 5.0	0.7 - 5.0	
C. M.	IL (mg L ⁻¹)	0.1 - 5.0	0.5 - 5.0	0.1 - 5.0	0.1 - 5.0	0.1 - 5.0	0.5 - 5.0	0.5 - 5.0	0.5 - 5.0	0.5 - 5.0	0.2 - 5.0
	m	0.66	0.87	0.95	0.83	0.99	0.90	0.98	0.88	0.98	0.96
	b	0.06	-0.06	0.02	0.01	0.001	-0.04	-0.02	-0.02	-0.05	-0.003
	IC_b	-0.15 - 0.03	-0.08 - 0.03	-0.02 - 0.05	-0.02 - 0.03	-0.03 - 0.03	-0.10 - 0.02	-0.31 - 0.28	-0.09 - 0.06	-0.23 - 0.13	-0.04 - 0.03
	r^2	0.990	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.981	0.998	0.993	0.999
	%recobro	52.7	86.3	97.7	84.3	98.3	86.9	96.5	85.5	94.0	95.6
	Rep. % DER	30.6	3.7	4.4	2.9	4.0	4.9	7.7	5.2	5.9	1.6
	LD (mg L ⁻¹)	-	0.02	0.02	0.03	0.01	0.04	0.16	0.04	0.09	0.02
	LC (mg L ⁻¹)	-	0.07	0.08	0.09	0.03	0.12	0.52	0.14	0.32	0.07
Intervalo ideal de trabajo (mg L ⁻¹)	-	0.7 - 5.0	0.8 - 5.0	1.1 - 5.0	0.6 - 5.0	0.5 - 5.0	0.8 - 5.0	0.9 - 5.0	1.0 - 5.0	0.7 - 5.0	

V. S. – Validación del sistema

C. M. – Confirmación del método

* $U_{exp(k=2)}$ para una solución a 2 mg L⁻¹

5. Conclusiones y recomendaciones

Se logró la validación del sistema para todos los elementos evaluados. El sistema es lineal, preciso (repetible y reproducible) y exacto. Es por ello que se puede afirmar la presencia de interferencias espectrales poco significativas que alteren los resultados de la medición. Así, se establece que las longitudes de onda seleccionadas para cada elemento son las adecuadas para su cuantificación.

La validación del sistema sirve como evidencia para demostrar que el equipo es capaz de determinar de forma exacta y precisa Ag, As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb, Se, Tl y V a las longitudes de onda seleccionadas. Esta validación del sistema puede ser aplicable para otras confirmaciones de método enlistadas en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 como son la digestión total utilizando ácido fluorhídrico o una digestión parcial con una mezcla HCl : HNO₃ (1 : 3).

Para las condiciones de trabajo seleccionadas, se confirmó el método en la determinación de As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb, Se, Tl y V por ICP-OES en suelos mediante la digestión ácida asistida con microondas con HNO₃ concentrado (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 apéndice B, sección B.2.1), ya que se logró validar el sistema, confirmar el método y generar mediciones trazables con una incertidumbre asignada. En el caso de Ag no se logró confirmar en matriz debido a los bajos recobros obtenidos en presencia de la matriz.

A pesar de que la mayoría de los resultados están dentro de los criterios de aceptación, es necesario encontrar las condiciones óptimas de trabajo para la mejora del método, con el fin de mejorar su linealidad y mejores recobros ($m = 1$).

La validación del método queda como evidencia del comportamiento tanto del equipo, de las habilidades de los analistas, así como de la eficiencia del mismo, por lo que se establece como referencia y punto de partida para validaciones futuras con el objetivo de mejorar los resultados dentro del cumplimiento de los criterios como parte de la mejora continua dentro de un laboratorio:

- Se recomienda que previo a la próxima validación del sistema y confirmación del método se realice una prueba con muestras adicionales variando las condiciones de flujo para observar el cambio de la respuesta en el equipo y el recobro de las muestras, con el fin de compararlas y encontrar las condiciones donde el método sea más sensible, preciso y exacto, de esta forma las incertidumbres podrían disminuir y permitir la determinación adecuada de As y Cd por debajo de los límites permisibles en suelos de uso comercial/residencial/agricultura y para TI por debajo de los límites permisibles en suelos de uso industrial que establece la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.
- Resulta necesario que para la próxima validación se establezca un intervalo lineal con niveles de concentración más altos tanto para el sistema como para el método, tomando como referencia el *intervalo ideal de trabajo* con el objetivo de que las incertidumbres para todo el intervalo lineal sea adecuado para el tipo de mediciones que se están realizando. Así mismo resulta necesario encontrar un nuevo método para la determinación de los *LD* y *LC* en sistema y en el método, ya que el método estadístico no es lo suficientemente bueno debido a que no considera el error de las mediciones a bajas concentraciones.
- Para mejorar el recobro de Ag en determinaciones con suelo es importante identificar si el problema proviene de las interferencias de la matriz, o bien por una deficiencia en el método de preparación, para ello es necesario observar si al cambiar las condiciones en el equipo los recobros mejoran. De lo contrario se recomienda utilizar una mezcla $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3) como recomienda la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Sin embargo, esto sólo se recomienda utilizar si es totalmente necesario la cuantificación de Ag en el suelo ya que esta mezcla puede generar percloratos y óxidos nítricos que son muy peligrosos por su reactividad y toxicidad, adicionalmente de que esta mezcla puede dificultar la cuantificación de otros elementos (SEMARNAT, 2007).

Bibliografía

- Aguirre, M. Á., Fialho, L. L., Nóbrega, J. a., Hidalgo, M., & Canals, A. (2014). Compensation of inorganic acid interferences in ICP-OES and ICP-MS using a Flow Blurring® multinebulizer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(7), 1 - 25. doi:10.1039/c4ja00079j
- Alloway, B. J. (2013). Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. En B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (3.^a ed., pp. 11-50). United Kindom: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7
- ASTM. (2001). Standard Specification for Reagent Water. *ASTM international*, 51(7916), 4-6.
- ATSDR. (2002). *Resumen de Salud Pública - Berilio*. USA.
- Barwick, V., & Prichard, E. (Eds.). (2011). *Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement - Intraducction to VIM 3* (1.^a ed.). Recuperado a partir de www.eurachem.org
- CCAYAC. Criterios para la validación de métodos fisicoquímicos (2011). México.
- CENAM, & ema. (2012). *Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente*. México.
- Christophersen, O. A., Lyons, G., Haug, A., & Steinnes, E. (2013). Selenium. En B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (3.^a ed., pp. 429-464). United Kindom: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7
- Clemente, R. (2013). Silver. En B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (3.^a ed., pp. 535-544). United Kindom: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7

- Coello, J., & Maspoch, S. (2007). Regrsión lineal por mínimos cuadrados. Calibrado univariable. En M. Blanco & V. Cerdà (Eds.), *Temas Avanzados de Quimiometría* (1.^a ed., pp. 187 - 232). Palma: Universitat de les Illes Balears.
- Currie, L. (1995). International Union of Pure and Applied Chemistry: Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection and Quantification Capabilities. *Pure and Applied Chemistry*, 67 (10), 1699 - 1723.
- Duffau, B., Rojas, F., Guerrero, I., Roa, L., Soto, M., Aguilera, M., & Sandoval, S. (Eds.). (2010). *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: «Aspectos generales sobre la validación de métodos»* (1.^a ed.). Santiago, Chile: Instituto de Salud Pública.
- Ellison, S. L. R., & Williams, A. (Eds.). (2012). *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement* (3.^a ed.). doi:0948926155
- Eurachem. (2005). *Guía Eurachem: Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito - Guía para la Validación de Métodos y Temas Reacionados*. Querétaro, México: CENAM.
- García, M. A., Soberón, E., Cortés, M., Rodríguez, R., Herrera, J. L., Alcántara, A., Chàrvel, A., Mota, R., Garzón, A. (2002). *Guía de validación de métodos analíticos*. México.
- Gonnelli, C., & Renella, G. (2013). Chromium and Nickel. En B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (3.^a ed., pp. 313-334). United Kindom: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7
- González Chávez, J. L. (2013). *Cálculo de la Incertidumbre en Técnicas Espectroscópicas y Mediciones de pH*. Distrito Federal, México.
- H. Congreso de la Union. Ley Federal Sobre Metrologia Y Normalizacion (2014). México: Diario Oficial de la Federación.

- Hernández Hernández, L., & González Pérez, C. (2002). *Introducción al Análisis Instrumental* (1.^a ed.). Barcelona, España: Ariel.
- IMNC. Requisitos generales para competencia de los laboratorios de ensayo y calibración NMX-EC-17025-IMNC-2006, Pub. L. No. NMX-EC-17025-IMNC-2006 (2006). México.
- IMNC. Utilización en la práctica de los valores de exactitud, Pub. L. No. NMX-CH-5726-6-IMNC-2006 (2006). México: Diario Oficial de la Federación.
- IMNC. Vocabulario Internacional de metrología - Conceptos fundamentales y generales, términos asociados (VIM), Pub. L. No. NMX-Z-055-IMNC-2009 (2009). México: Diario Oficial de la Federación.
- INECC-CCA. (2010). *Guía para la Implementación, Validación y Verificación del Desempeño continuo de un Laboratorio*. México.
- ISO. Norma Internacional ISO 9001: Sistemas de Gestión de Calidad - Requisitos, Pub. L. No. ISO 9001 (2008). Genova, Suiza.
- Juárez Sanz, M., Sánchez Andreu, J., & Sánchez Sánchez, A. (2006). *Química del Suelo y Medio Ambiente*. España: Publicaciones de la Universidad de Alicante.
- López, N. R. (2013). *Manual de Calidad* (No. 00). Distrito Federal, México.
- Madejón, P. (2013a). Barium. En B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (3.^a ed., pp. 507-514). United Kingdom: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7
- Madejón, P. (2013b). Thallium. En B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (3.^a ed., pp. 543-550). United Kingdom: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7
- Madejón, P. (2013c). Vanadium. En B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (3.^a ed., pp. 579-588). United Kingdom: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7

- Magnusson, B., & Örnemark, U. (Eds.). (2014). *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics* (2.^a ed.). Recuperado a partir de www.eurachem.org
- Maroto, A., Riu, J., Boqué, R., & Rius, F. X. (2007). Validación de métodos analíticos. Trazabilidad e incertidumbre. En M. Blanco & V. Cerdà (Eds.), *Temas Avanzados de Quimiometría* (1.^a ed., pp. 1 - 40). Palma: Universitat de les Illes Balears.
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica* (4.^a ed.). Madrid, España: Pearson.
- Mongay Fernández, C. (2005). *Quimiometría*. Valencia, España: PUV.
- RAE. (s. f.). Diccionario de la Real Academia Española. Recuperado el 3 de marzo de 2015, a partir de <http://www.rae.es>
- Ramis Ramos, G., & Álvarez-Coque, M. . C. (2001). *Quimiometría* (1.^a ed.). Madrid, España: Síntesis.
- SEMARNAT. La Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio talio y/o, Pub. L. No. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (2007). México: Diario Oficial de la Federación.
- Skoog, A., Holler, J., & Timothy, N. (2007). *Principios de análisis instrumental* (6.^a ed.). D. F., México: McGraw Hill.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2010). *Fundamentos de Química Analítica* (8.^a ed.). D. F., México: CENGAGE Learning.

- Smolders, E., & Mertens, J. (2013). Cadmium. En B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (3.^a ed., pp. 283-312). United Kindom: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (2.^a ed.). New York, USA: Oxford University Press.
- Steinnes, E. (2013a). Lead. En B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (3.^a ed., pp. 395-410). United Kindom: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7
- Steinnes, E. (2013b). Mercury. En B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (3.^a ed., pp. 411-428). United Kindom: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7
- Thompson, M., & Walsh, J. N. (1989). *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry* (2.^a ed.). New York, USA: Blackie.
- Wenzel, W. W. (2013). Arsenic. En B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils* (3.^a ed., pp. 241-282). United Kindom: Springer. doi:10.1007/978-94-007-4470-7

Apéndices

A. Instrumental del ICP-OES

Un equipo ICP-OES se conforma por un sistema de introducción de muestra, una antorcha, generador de radiofrecuencia, espectrómetro, detector y sistema informático (D. A. Skoog et al., 2010, pp. 866 - 867; Thompson & Walsh, 1989, p. 7) (Fig. A.1).

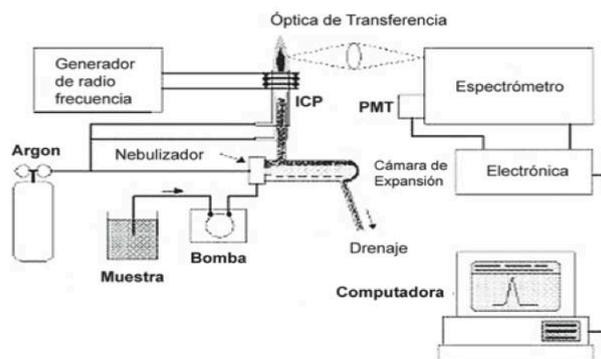


Figura A.1. Esquema general de un equipo ICP-OES.

- **Sistema de introducción de muestra: Nebulizador**

En general todos los sistemas de introducción de muestra tienen como objetivo llevar la muestra hasta la antorcha y sobre todo facilitar el proceso de atomización. Este paso es fundamental en cualquier técnica que utilice plasma acoplado inductivamente ya que los demás procesos dependen de la calidad y cantidad de muestra que llega a la antorcha (Aguirre et al., 2014; Thompson & Walsh, 1989, p. 9).

Dentro de las diversas formas que existen para introducir la muestra a un equipo ICP-OES, la nebulización es una de las más utilizadas. La cual se logra mediante la introducción líquida de la muestra por medio de una bomba peristáltica hasta el nebulizador, donde se genera un aerosol que es conducido a la antorcha mediante un flujo de Ar (Thompson & Walsh, 1989, pp. 8 - 9). El nebulizador más común es el de vidrio (borosilicato) concéntrico (Fig A.2), en el cual la muestra se transporta a la punta por efecto de capilaridad, que al entrar en contacto con el gas a alta

velocidad disgrega el líquido en pequeñas gotas muy finas (aerosol) (D. A. Skoog et al., 2010, pp. 855, 859) (Fig A.3).

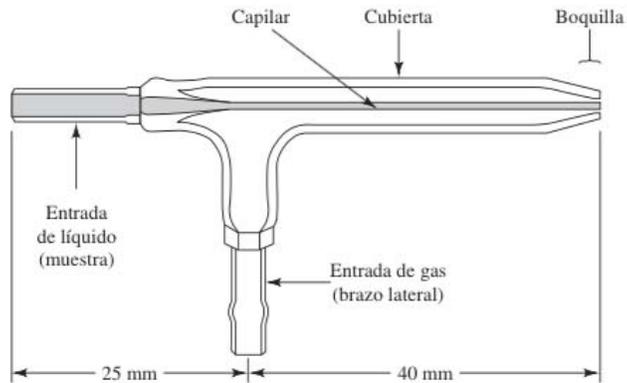


Figura A.2. Nebulizador concéntrico (A. Skoog et al., 2007, p. 859)



Figura A.3. Formación del aerosol.

Aproximadamente el 1 % de la muestra que es introducida por el nebulizador llega a la antorcha, lo cual es suficiente para realizar una buena determinación.

Es importante mencionar que en la determinación por ICP-OES, el flujo de Ar tiene un papel muy importante en diversas etapas de este proceso, el Ar no sólo se utiliza para formar el aerosol y conducirlo a la antorcha, también permite la desolvatación de la muestra y facilitar la vaporización de ésta al llegar a la antorcha.

- **Antorcha y generador de radiofrecuencia: formación del plasma**

La antorcha tiene como finalidad la vaporización, atomización y excitación de los

átomos de la muestra con la finalidad de generar los respectivos espectros de emisión (Fig. A.4).

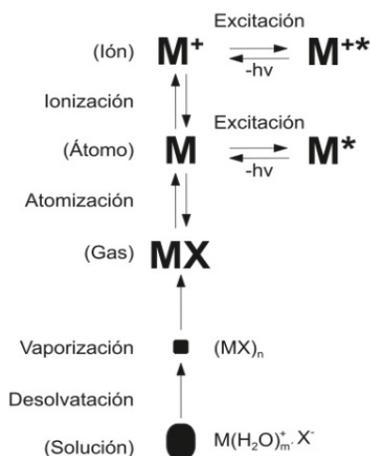


Figura A.4. Generación del espectro de emisión a partir de la introducción de la muestra.

La antorcha se compone de tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye de manera continua Ar (A. Skoog et al., 2007, pp. 255 - 256). El Ar tiene tres funciones, una de ellas es la formación del plasma, otra la del transporte de la muestra y la otra como refrigerante para evitar la descomposición del cuarzo (A. Skoog et al., 2007, p. 256). La función del tubo central es la vaporización e introducción de la muestra, así como la refrigeración de la parte interna de la antorcha, la del tubo intermedio es generar el plasma y el tubo externo se encarga de refrigerar la parte externa de la antorcha (Thompson & Walsh, 1989, p. 10) (Fig. A.5).

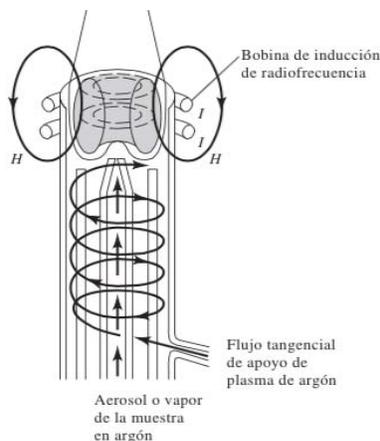


Figura A.5. Antorcha y bobina de inducción de radiofrecuencia (A. Skoog et al., 2007, p. 255).

Por otra parte, el generador de radiofrecuencia generalmente es una bobina de Tesla (Fig. A.5), ésta rodea a la antorcha y es refrigerada por un flujo de agua y glicina. Este generador es capaz de producir una potencia de 500 a 2 000 W y puede trabajar a una radiofrecuencia de 27.12 ó 40.68 MHz (A. Skoog et al., 2007, p. 256).

La inducción del plasma se genera a partir de la introducción de un flujo de Ar en la antorcha. Para formararlo, la fuente de radiofrecuencia ioniza el gas y una chispa enciende al Ar ionizado (A. Skoog et al., 2007, p. 256) (Fig. A.6).

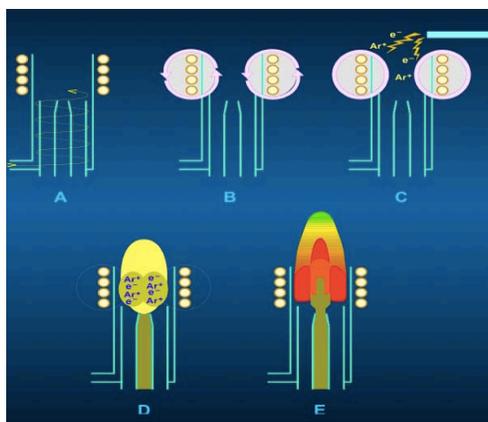


Figura A.6. Formación del plasma.

La temperatura del plasma puede oscilar entre los 6 000 y los 10 000 K (Fig. A.7), con lo cual se asegura la completa atomización de la muestra (A. Skoog et al., 2007, p. 258), mientras que las propiedades conductoras del plasma permiten la fácil excitación de los átomos e iones formados.

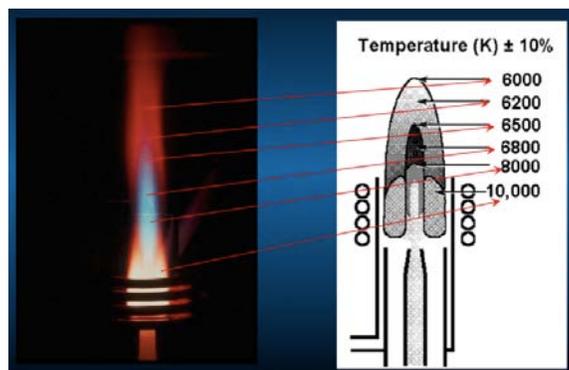


Figura A.7. Temperaturas del plasma.

Por otro lado, el plasma se conforma de diferentes regiones: zona de precalentamiento, la zona inicial de radiación, la región de inducción, la zona analítica normal y la zona de excitación iónica o cola (Fig. A.8) (Thompson & Walsh, 1989, pp. 10 - 11). Entre ellas, la zona analítica normal es la más importante en ICP-OES, ahí es donde se realiza el proceso de atomización, excitación y emisión de luz que llega al espectrómetro para su posterior detección.

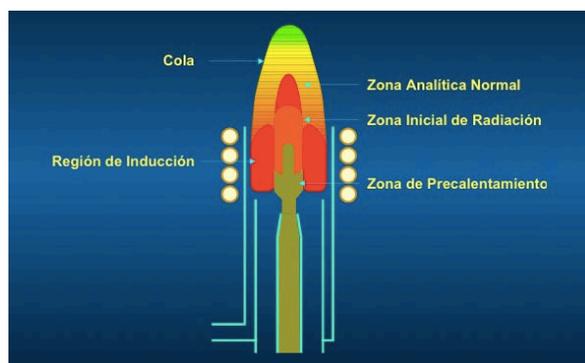


Figura A.8. Regiones del plasma.

- **Sistema óptico y detector**

Una vez que se realizan los procesos de excitación y emisión, es necesaria su detección. La detección se puede realizar de dos formas, mediante una visión axial o radial del plasma (Fig. A.9). La selección del tipo de visión es muy importante, ya que cada una de ellas tiene diferentes características. La visión axial se utiliza en muestras con matrices sencillas y de bajas concentraciones, gracias a sus bajos límites de detección, mientras que se utiliza la visión radial en muestras con matrices más complejas y con altas concentraciones de los analitos ya que genera espectros más estables (D. A. Skoog et al., 2010, pp. 857 - 859).

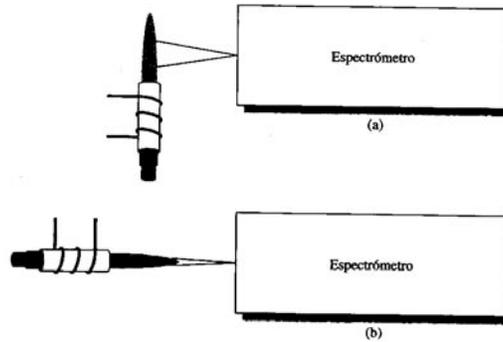


Figura A.9. Geometría de observación (D. A. Skoog et al., 2010, p. 856).

De forma general existen tres tipos de sistemas ópticos: secuenciales, multicanales y de transformada de Fourier, (A. Skoog et al., 2007, p. 259) aunque este último es poco utilizado.

Los espectrómetros secuenciales pasan de una línea de emisión de un elemento hasta la línea de emisión del siguiente elemento deteniéndose lo suficiente para medir sus intensidades de manera satisfactoria. Se caracterizan por permitir el acceso a una gran cantidad de longitudes de onda para cada elemento y su bajo costo instrumental, aunque su análisis es más lento a comparación de los sistemas multicanal (A. Skoog et al., 2007, pp. 259 - 260).

Por otro lado, los espectrómetros multicanal están diseñados para medir los espectros de manera casi simultánea. Se caracterizan por su gran productividad debido a sus múltiples detectores y su alta velocidad de análisis (A. Skoog et al., 2007, pp. 259 - 260).

Entre los distintos detectores existentes en espectroscopia óptica, para ICP-OES se utilizan principalmente fotomultiplicadores o dispositivos de inyección de carga. De manera general los fotomultiplicadores (Fig. A.10) se caracterizan por transformar la energía incidente en forma de radiación, a energía eléctrica en forma de una descarga, el problema de estos detectores es que no diferencian distintas longitudes de onda, por lo que en sistemas multicanal es necesario el uso de varios fotomultiplicadores y es por ello que poco a poco van en desuso (A. Skoog et al., 2007, p. 261). Los dispositivos de inyección de carga son mucho más modernos, éstos se caracterizan por tener miles de elementos transductores que

tienen como objetivo la captura y acumulación de los fotones del espectro de emisión, generando un cambio de potencial que se registra como respuesta (Fig. A.11) (A. Skoog et al., 2007, pp. 262 - 264).



Figura A.10. Fotomultiplicador.

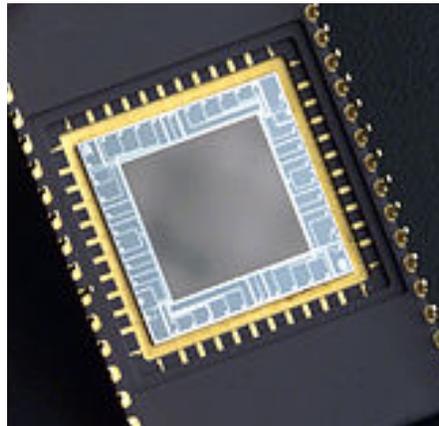


Figura A.11. Dispositivo de Inyección de Carga.

Los sistemas ópticos con dispositivos de inyección de carga se caracterizan por tener un sistema Echellet o sistema óptico de red de escalera para la separación de las longitudes de onda y un prisma de CaF_2 para la selección de los órdenes del espectro (A. Skoog et al., 2007, pp. 262 - 263) (Fig A.12). La ventaja que tiene este tipo de detectores es su capacidad de identificar diferentes longitudes de onda de manera simultánea, lo cual permite el uso de un solo detector para la caracterización y cuantificación de todos los elementos (A. Skoog et al., 2007, p. 262). El uso de estos detectores también permiten la elaboración de gráficos de intensidad en función de la longitud de onda, la cual es una herramienta muy útil para la identificación de interferencias espectrales.

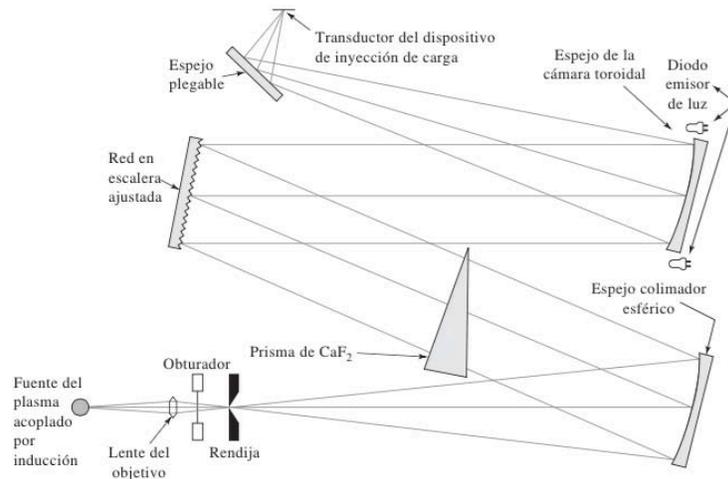


Figura A.12. Diagrama de espectrómetro en escalera con un dispositivo de inyección de carga (A. Skoog et al., 2007, p. 263).

- **Sistema informático**

Una vez obtenida la respuesta emitida por el detector ésta es procesada por el sistema informático.

En ésta como en todas las técnicas ópticas cuantitativas, las determinaciones son indirectas, por lo que el *software* debe ser capaz de realizar una relación respuesta vs concentración.

El sistema informático es uno de los componentes más importantes en ICP-OES porque provee el control de las funciones instrumentales y del procesamiento de datos. Es por eso que este tipo de equipos requieren un *software* especializado para su manejo, el cual permita calibraciones, recalibraciones, análisis cualitativos y cuantitativos, la elaboración de un escaneo de las longitudes de onda, la extracción y almacenamiento de los datos obtenidos, la generación de reportes y que realice protocolos de rutina para el aseguramiento del buen funcionamiento de la instrumentación del equipo (Thompson & Walsh, 1989, pp. 82 - 83).

B. Regresión lineal por el método de mínimos cuadrados

En química, las curvas de calibración son un proceso de comparación en el que se busca la relación entre la señal emitida por un instrumento o equipo con alguna propiedad del analito (Coello & Maspoch, 2007) con el objetivo de cuantificarlo. En la actualidad el uso de esta técnica es muy común en la analítica instrumental debido a la exactitud, sensibilidad, precisión y sobre todo rapidez de sus determinaciones (Miller & Miller, 2002, pp. 111 - 112). Sin embargo, no hay que olvidar que generalmente éste es un método indirecto de análisis y que su efectividad depende del calibrado, el cual debe hacerse correctamente para que los resultados emitidos sean óptimos (Coello & Maspoch, 2007).

Para una curva de calibración se realiza una regresión, la cual generalmente es lineal. El objetivo de una regresión es el estudio entre dos variables cuantitativas, en la que se supone (Mongay Fernández, 2005, p. 281):

- ⇒ En una de las dos variables no se hace recaer ningún error de la medición, generalmente la variable independiente (en las curvas de calibración casi siempre es la respuesta del instrumento)
- ⇒ Toda la fuente de desajuste recae en la variable dependiente (en las curvas de calibración casi siempre es la concentración)

Para realizar una regresión lineal es importante que experimentalmente se defina cuál es el intervalo de estudio ya que por lo general el intervalo lineal entre dos variables es limitado. Una vez que esto se ha establecido se estima el modelo matemático que relacione a las variables en cuestión (Mongay Fernández, 2005, p. 283). Lo que se busca con ello es tratar de calcular la mejor línea recta a través de los puntos de la gráfica de calibrado. Se conoce como método de mínimos cuadrados porque lo que se hace es minimizar la suma de los cuadrados de los errores que presentan entre el valor calculado y el valor real (también conocidos como residuales) (Miller & Miller, 2002, p. 119).

A partir de la regresión lineal se obtiene una ecuación de línea recta:

$$y = mx + b$$

Donde:

y es la variable independiente (eje de las ordenadas).

m es la pendiente de la recta.

x es la variable dependiente (eje de las abscisas).

b es la ordenada al origen (el valor de y cuando $x = 0$).

La forma de obtener la ecuación de la recta estadísticamente es calculando m y b , de la siguiente manera:

$$m = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$

Donde:

m es la pendiente de la recta.

x_i es el valor de cada variable dependiente.

\bar{x} es el valor promedio de las variables dependientes.

y_i es el valor de cada variable independiente.

\bar{y} es el valor promedio de las variables independientes.

b es la ordenada al origen.

De la misma forma es igual de importante conocer los errores aleatorios generados al medir por una curva de calibración, ya que con ellos es posible determinar intervalos de confianza y compararlo con curvas de calibración futuras.

Para calcular la desviación estándar de b :

$$s_b = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

Donde:

s_b es el coeficiente de determinación

$s_{y/x}$ es la desviación estándar debida a la relación de la variable independiente sobre la variable dependiente.

n es el número de puntos con los que se va a realizar la regresión lineal.

x_i es el valor de cada variable dependiente.

\bar{x} es el valor promedio de las variables dependientes.

y_i es el valor de cada variable independiente.

\hat{y}_i es el valor de cada variable independiente calculada por la ecuación de la recta a partir de los valores de cada punto de la variable dependiente.

Para calcular la desviación estándar de m :

$$s_m = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

s_b es el coeficiente de determinación

$s_{y/x}$ es la desviación estándar debida a la relación de la variable independiente sobre la variable dependiente.

x_i es el valor de cada variable dependiente.

\bar{x} es el valor promedio de las variables dependientes.

La confirmación de la relación que hay entre las variables es esencial al realizar

una regresión lineal con el objetivo de evidenciar matemáticamente que la variación de éstas es directamente proporcional, para ello se recurre al cálculo del coeficiente de determinación, r^2 a partir del coeficiente de correlación de Pearson (Miller & Miller, 2002, p. 115). El coeficiente de determinación puede tener un intervalo de valores que van del 0 al 1, indicadores de una relación nula o relación total respectivamente, de tal forma que conforme r^2 sea más cercana a 1, más lineal es la relación (Mongay Fernández, 2005, p. 288).

El criterio para considerar que una curva de calibración es lineal depende del tipo de variables que se estén evaluando, sin embargo, en química analítica se suele considerar que la relación es lineal cuando r^2 es mayor a 0.98. El coeficiente de determinación se calcula (Miller & Miller, 2002, p. 115):

$$r^2 = \frac{\left[\sum_i \{ (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \} \right]^2}{\left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right]}$$

Donde:

r^2 es el coeficiente de determinación.

x_i es el valor de cada variable dependiente.

\bar{x} es el valor promedio de las variables dependientes.

y_i es el valor de cada variable independiente.

\bar{y} es el valor promedio de las variables independientes.

C. Gráficos de la prueba de *linealidad*

Tabla C.1. Datos de la curva de calibración de Ag $\lambda= 328.0$ nm.

Conc. analito (mg L ⁻¹)	Respuesta 1 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 2 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 3 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 4 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 5 (cuentas s ⁻¹)
0.1	2.32	2.53	2.55	2.53	2.47
0.2	5.45	5.42	5.53	5.49	5.42
0.5	13.10	13.89	14.03	14.33	13.96
1.0	27.09	28.16	28.59	29.78	28.64
2.0	55.91	58.74	59.26	61.07	58.75
3.0	82.79	85.42	86.40	92.25	88.76
4.0	115.30	116.50	119.30	126.40	119.70
5.0	142.30	146.60	151.10	161.20	152.90

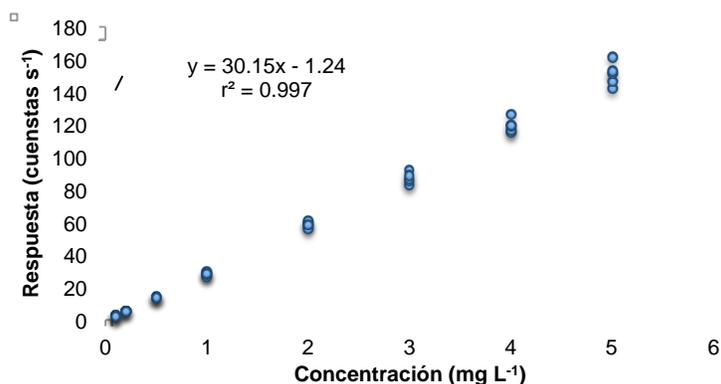


Figura C.1. Curva de calibración para la prueba de *linealidad* de Ag $\lambda= 328.0$ nm.

Tabla C.2. Datos de la curva de calibración de As $\lambda= 193.7$ nm.

Conc. analito (mg L ⁻¹)	Respuesta 1 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 2 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 3 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 4 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 5 (cuentas s ⁻¹)
0.2	0.32	0.29	0.30	0.35	0.31
0.5	1.32	1.35	1.29	1.47	1.32
1.0	3.15	3.18	3.13	3.41	3.16
2.0	6.86	7.07	7.08	7.57	7.08
3.0	10.29	10.46	10.55	11.65	10.70
4.0	14.26	14.27	14.46	15.68	14.64
5.0	17.83	18.10	18.42	19.96	18.35

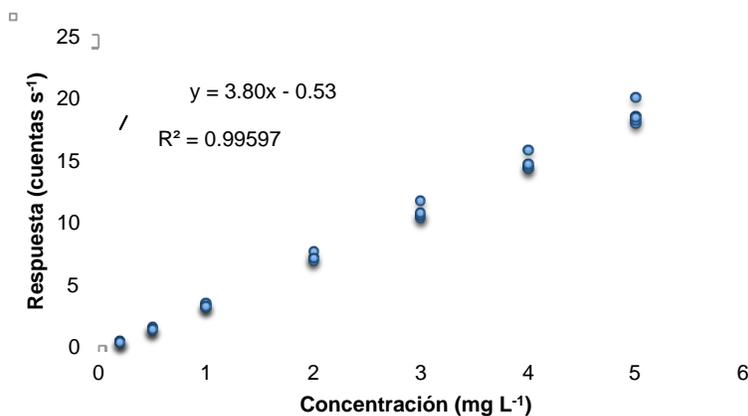


Figura C.2. Curva de calibración para la prueba de *linealidad* de As $\lambda= 193.7$ nm.

Tabla C.3. Datos de la curva de calibración de Ba $\lambda= 455.4$ nm.

Conc. analito (mg L ⁻¹)	Respuesta 1 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 2 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 3 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 4 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 5 (cuentas s ⁻¹)
0.1	42.17	49.48	49.93	50.69	51.53
0.2	89.59	98.55	102.70	102.80	102.30
0.5	215.20	238.30	248.40	249.00	246.40
1.0	433.50	477.50	496.40	499.80	491.10
2.0	874.40	977.00	1003.00	1002.00	977.40
3.0	1287.00	1395.00	1450.00	1490.00	1458.00
4.0	1775.00	1878.00	1971.00	2014.00	1951.00
5.0	2182.00	2339.00	2454.00	2545.00	2464.00

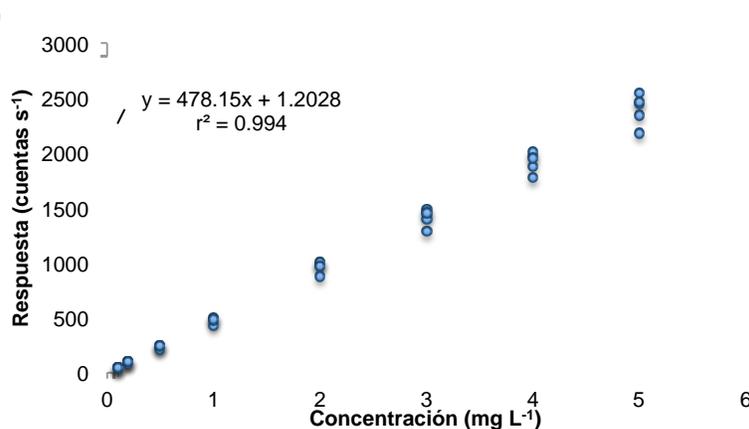


Figura C.3. Curva de calibración para la prueba de *linealidad* de Ba $\lambda= 455.4$ nm.

Tabla C.4. Datos de la curva de calibración de Be $\lambda= 313.0$ nm.

Conc. analito (mg L ⁻¹)	Respuesta 1 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 2 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 3 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 4 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 5 (cuentas s ⁻¹)
0.1	131.70	124.40	116.70	133.30	118.60
0.2	244.40	217.40	207.90	235.00	200.70
0.5	541.80	482.50	459.70	522.90	441.40
1.0	1051.00	934.00	888.90	1013.00	859.70
2.0	2108.00	1901.00	1772.00	2011.00	1710.00
3.0	3049.00	2722.00	2523.00	2947.00	2565.00
4.0	4232.00	3691.00	3522.00	4035.00	3470.00
5.0	5233.00	4704.00	4482.00	4993.00	4354.00

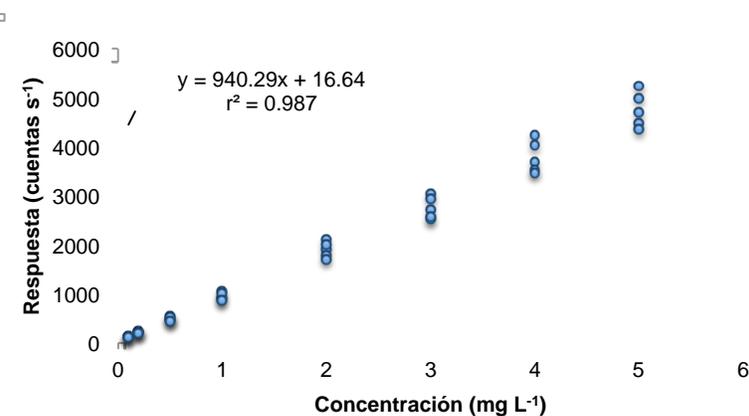


Figura C.4. Curva de calibración para la prueba de *linealidad* de Be $\lambda= 313.0$ nm.

Tabla C.5. Datos de la curva de calibración de Cd $\lambda= 228.8$ nm.

Conc. analito (mg L ⁻¹)	Respuesta 1 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 2 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 3 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 4 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 5 (cuentas s ⁻¹)
0.1	5.42	5.94	5.85	6.00	5.98
0.2	9.66	10.15	10.43	10.57	10.16
0.5	21.18	22.65	23.17	23.30	22.73
1.0	41.59	44.66	45.39	45.54	44.69
2.0	85.01	91.51	93.21	94.62	91.70
3.0	126.20	134.30	137.30	143.10	135.90
4.0	172.10	178.80	184.00	190.00	182.80
5.0	213.20	225.20	231.70	239.80	227.20

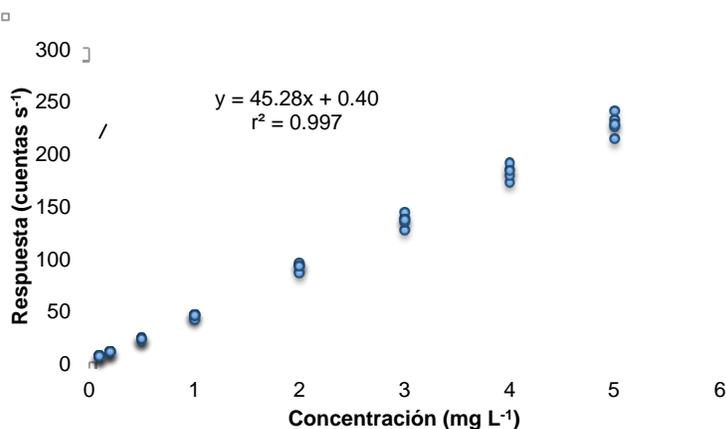


Figura C.5. Curva de calibración para la prueba de *linealidad* de Cd $\lambda= 228.8$ nm.

Tabla C.6. Datos de la curva de calibración de Ni $\lambda= 221.6$ nm.

Conc. analito (mg L ⁻¹)	Respuesta 1 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 2 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 3 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 4 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 5 (cuentas s ⁻¹)
0.1	1.88	2.11	2.09	2.03	2.13
0.2	2.81	2.89	2.96	2.93	2.85
0.5	5.23	5.39	5.38	5.51	5.26
1.0	9.46	9.67	9.56	9.94	9.42
2.0	18.46	18.52	18.35	19.41	18.03
3.0	26.75	26.73	26.35	28.67	26.25
4.0	36.15	35.42	35.28	37.96	35.09
5.0	44.94	44.59	44.16	47.62	43.48

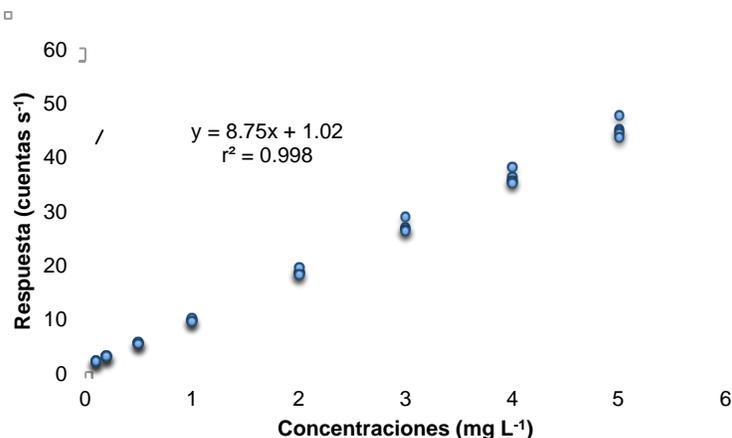


Figura C.6. Curva de calibración para la prueba de *linealidad* de Ni $\lambda= 221.6$ nm.

Tabla C.7. Datos de la curva de calibración de Pb $\lambda= 216.9$ nm.

Conc. analito (mg L ⁻¹)	Respuesta 1 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 2 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 3 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 4 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 5 (cuentas s ⁻¹)
0.5	0.90	0.83	0.76	0.89	0.78
1.0	1.20	1.09	1.07	1.17	1.13
2.0	1.79	1.78	1.76	1.86	1.71
3.0	2.23	2.21	2.26	2.36	2.24
4.0	2.78	2.84	2.85	3.04	2.88
5.0	3.37	3.38	3.46	3.69	3.42

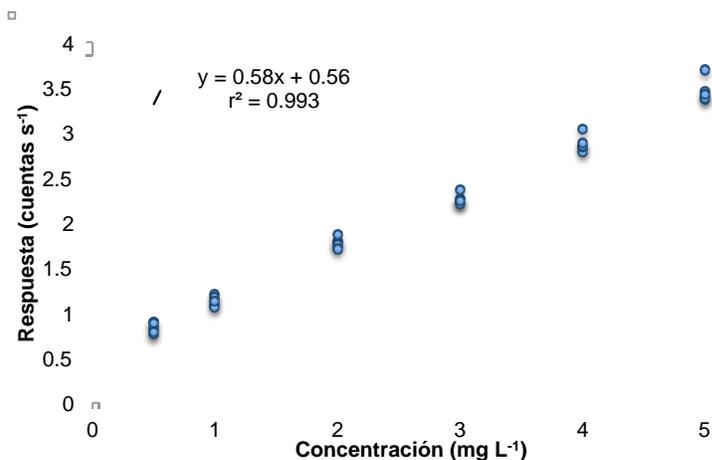


Figura C.7. Curva de calibración para la prueba de *linealidad* de Pb $\lambda= 216.9$ nm.

Tabla C.8. Datos de la curva de calibración de Se $\lambda= 196.0$ nm.

Conc. analito (mg L ⁻¹)	Respuesta 1 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 2 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 3 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 4 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 5 (cuentas s ⁻¹)
0.10	1.14	1.16	1.13	1.33	1.25
0.20	1.54	1.50	1.51	1.67	1.60
0.50	2.49	2.54	2.64	2.86	2.71
1.00	4.20	4.47	4.51	4.80	4.67
2.00	7.83	8.32	8.59	9.07	8.87
3.00	11.22	11.80	12.21	13.38	12.66
4.00	15.17	15.61	16.21	17.65	16.93
5.00	18.63	19.53	20.32	22.03	20.88

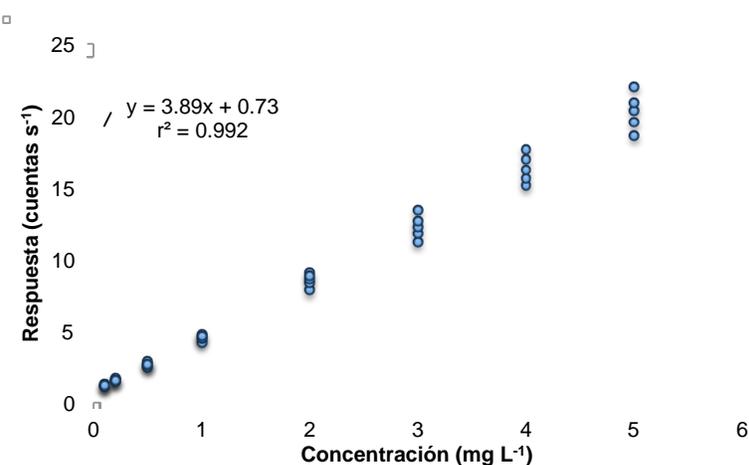


Figura C.8. Curva de calibración para la prueba de *linealidad* de Se $\lambda= 196.0$ nm.

Tabla C.9. Datos de la curva de calibración de TI $\lambda= 190.8$ nm.

Conc. analito (mg L ⁻¹)	Respuesta 1 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 2 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 3 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 4 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 5 (cuentas s ⁻¹)
0.20	0.16	0.21	0.12	0.23	0.19
0.50	0.38	0.40	0.34	0.46	0.36
1.00	0.66	0.66	0.63	0.76	0.67
2.00	1.26	1.33	1.33	1.47	1.41
3.00	1.88	2.03	2.04	2.19	2.07
4.00	2.59	2.73	2.79	3.04	2.88
5.00	3.22	3.40	3.55	3.82	3.57

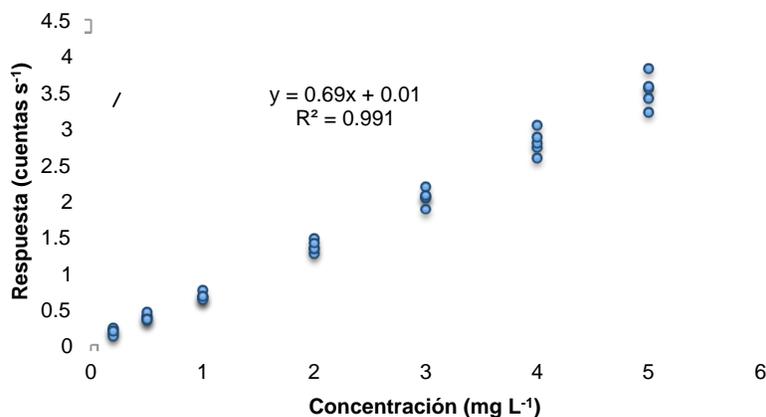


Figura C.9. Curva de calibración para la prueba de *linealidad* de TI $\lambda= 190.8$ nm.

Tabla C.10. Datos de la curva de calibración de V $\lambda= 292.4$ nm.

Conc. analito (mg L ⁻¹)	Respuesta 1 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 2 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 3 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 4 (cuentas s ⁻¹)	Respuesta 5 (cuentas s ⁻¹)
0.10	0.46	0.77	0.80	0.81	0.93
0.20	2.53	2.78	2.97	2.96	2.95
0.50	7.77	8.57	8.99	9.07	8.80
1.00	17.13	18.58	19.20	19.54	19.12
2.00	36.15	39.80	40.62	40.66	39.55
3.00	54.28	57.76	59.53	61.69	59.86
4.00	75.82	78.92	81.83	84.35	81.03
5.00	93.80	99.57	103.70	107.50	103.40

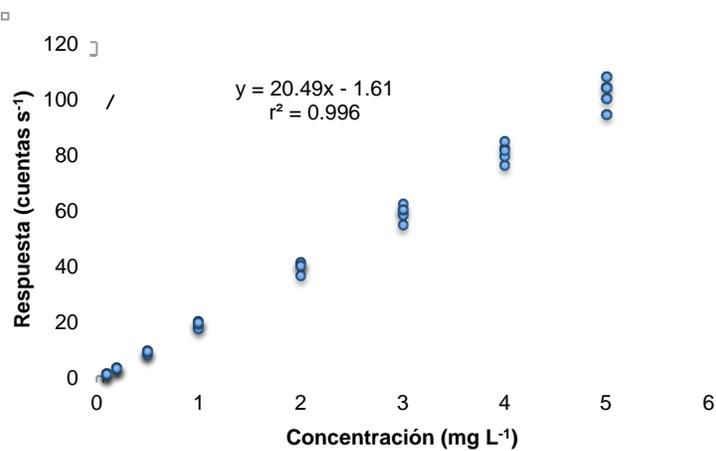


Figura C.10. Curva de calibración para la prueba de *linealidad* de V $\lambda= 292.4$ nm.

D. Gráficos de la prueba del LD y LC en el sistema

Tabla D.1. Curva de calibración promedio para Ag $\lambda=328.0$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.1	2.53
0.2	5.42
0.5	13.89
1	28.16
r^2	0.999

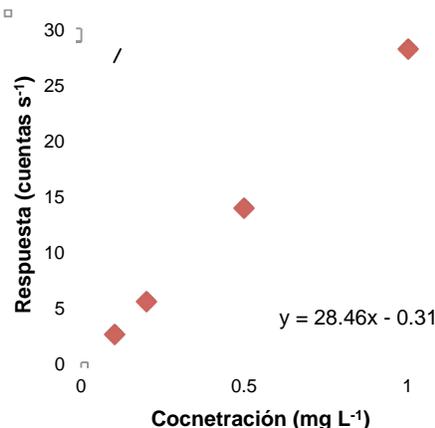


Tabla D.2. Determinaciones de Ag $\lambda=328.0$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.48	13.43
0.49	13.68
0.49	13.72
0.49	13.57
0.48	13.33
s	0.17

Figura D.1. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para Ag $\lambda=328.0$ nm.

Tabla D.3. Curva de calibración promedio para As $\lambda=193.7$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.2	0.29
0.5	1.35
1.0	3.18
2.0	7.07
r^2	0.999

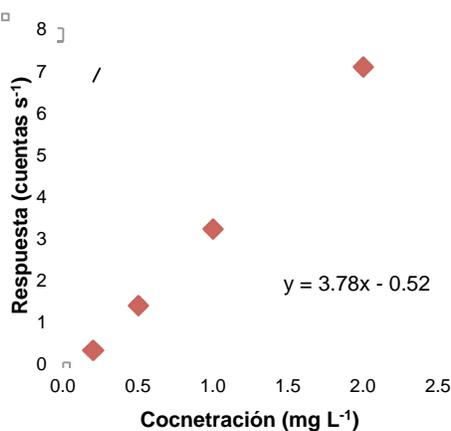


Tabla D.4. Determinaciones de As $\lambda=193.7$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.46	1.23
0.47	1.26
0.46	1.22
0.46	1.21
0.47	1.25
s	0.02

Figura D.2. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para As $\lambda=193.7$ nm.

Tabla D.5. Curva de calibración promedio para Ba $\lambda=455.4$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.1	49.48
0.2	98.55
0.5	238.30
1	477.50
r^2	0.999

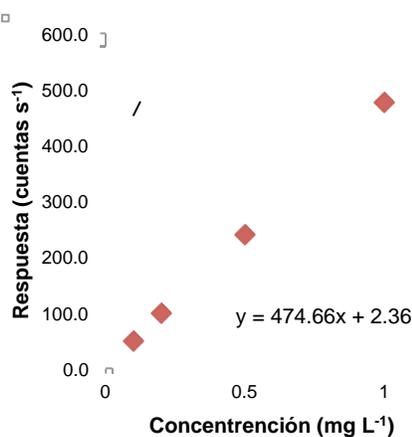


Tabla D.6. Determinaciones de Ba $\lambda=455.4$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.52	248.60
0.53	252.76
0.53	253.50
0.52	247.62
0.52	249.44
s	2.60

Figura D.3. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para Ba $\lambda=455.4$ nm.

Tabla D.7. Curva de calibración promedio para Be $\lambda=313.0$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.1	124.40
0.2	217.40
0.5	482.50
1	934.00
r^2	0.999

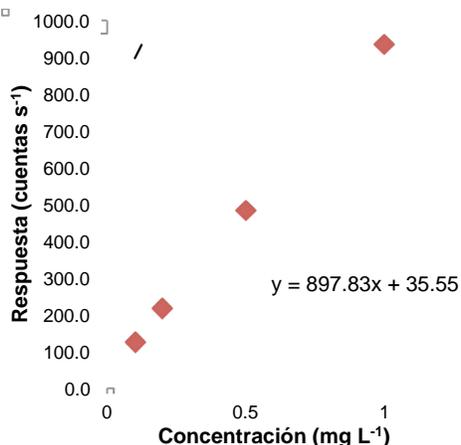


Figura D.4. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para Be $\lambda=313.0$ nm.

Tabla D.8. Determinaciones de Be $\lambda=313.0$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.47	461.75
0.48	468.87
0.48	467.85
0.48	462.76
0.47	456.75
s	4.92

Tabla D.9. Curva de calibración promedio para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.1	5.94
0.2	10.15
0.5	22.65
1	44.66
r^2	0.999

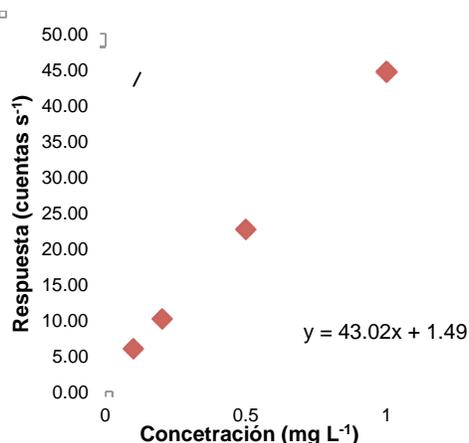


Figura D.5. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Tabla D.10. Determinaciones de Cd $\lambda=228.8$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.49	22.53
0.49	22.59
0.49	22.47
0.49	22.45
0.49	22.71
s	0.10

Tabla D.11. Curva de calibración promedio para Ni $\lambda=221.6$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.1	2.11
0.2	2.89
0.5	5.39
1	9.67
r^2	0.999

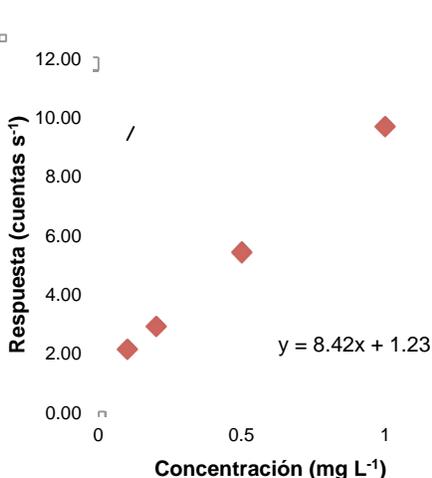


Figura D.6. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para Ni $\lambda=221.6$ nm.

Tabla D.12. Determinaciones de Ni $\lambda=221.6$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.49	5.35
0.49	5.36
0.50	5.40
0.49	5.32
0.49	5.38
s	0.03

Tabla D.13. Curva de calibración promedio para Pb $\lambda=216.9$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.5	0.83
1	1.09
2	1.78
3	2.21
r^2	0.990

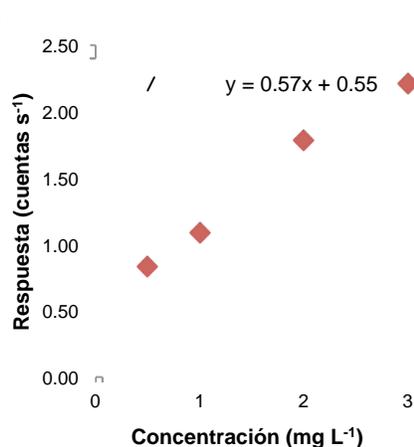


Figura D.7. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para Pb $\lambda=216.9$ nm.

Tabla D.14. Determinaciones de Pb $\lambda=216.9$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.44	0.80
0.49	0.83
0.54	0.86
0.49	0.83
0.51	0.84
s	0.02

Tabla D.15. Curva de calibración promedio para Se $\lambda=196.1$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.1	1.16
0.2	1.50
0.5	2.54
1	4.47
r^2	0.999

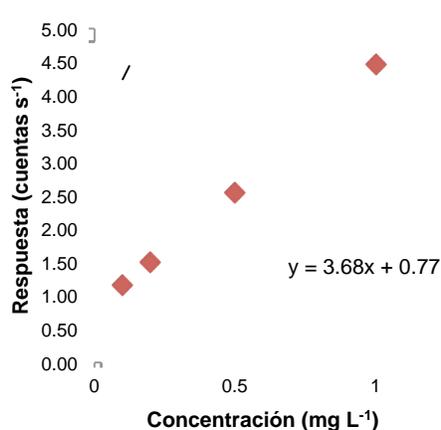


Figura D.8. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para Se $\lambda=196.1$ nm.

Tabla D.16. Determinaciones de Se $\lambda=196.1$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.46	2.46
0.47	2.48
0.47	2.50
0.48	2.53
0.48	2.52
s	0.03

Tabla D.17. Curva de calibración promedio para TI $\lambda=190.8$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.2	0.21
0.5	0.40
1	0.66
2	1.33
r^2	0.997

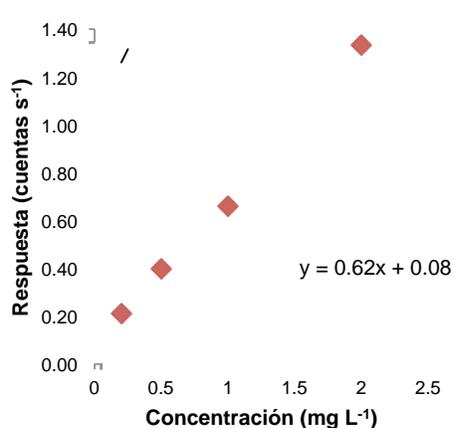


Figura D.9. Gráfico para la obtención del LD y LC en el sistema para TI $\lambda=190.8$ nm.

Tabla D.18. Determinaciones de TI $\lambda=190.8$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.44	0.35
0.44	0.35
0.43	0.34
0.46	0.36
0.43	0.34
s	0.01

Tabla D.19. Curva de calibración promedio para V $\lambda=292.4$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.1	0.77
0.2	2.78
0.5	8.57
1	18.58
r^2	0.999

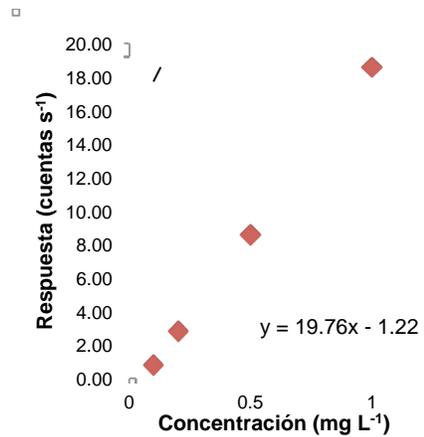


Tabla D.20. Determinaciones de V $\lambda=292.4$ nm.

Conc. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.50	8.64
0.51	8.84
0.50	8.70
0.51	8.81
0.50	8.64
s	0.10

Figura D.10. Gráfico para la obtención del *LD* y *LC* en el sistema para V $\lambda=292.4$ nm.

E. Prueba de homogeneidad con χ^2

La prueba de homogeneidad con χ^2 es un ensayo estadístico que tiene como objetivo la comparación de dos o más series de datos en una muestra, para demostrar que ésta es homogénea. Estadísticamente, para decir que una población es homogénea se dice que las varianzas obtenidas en diferentes series de datos de una muestra son iguales (Ramis Ramos & Álvarez-Coque, 2001, p. 70). De tal forma que en esta prueba estadística se tiene como hipótesis nula, que las varianzas de datos son iguales, y como hipótesis alterna que por lo menos una de las series tiene una varianza diferente (Ramis Ramos & Álvarez-Coque, 2001, p. 70).

En química analítica la aplicación de esta prueba es muy frecuente en ejercicios de comparaciones interlaboratorio o bien en la evaluación de la precisión en porciones de una muestra poblacional (Ramis Ramos & Álvarez-Coque, 2001, p. 70), en este caso la evaluación del tiempo en una serie de determinaciones continuas realizadas por el mismo analista y en el mismo equipo.

Para realizar esta prueba estadística se debe de disponer al menos de dos series de datos (Tabla E.1).

Tabla E.1. Distribución de los datos para la prueba de homogeneidad con χ^2 .

	Serie 1	Serie 2	...	Serie j
Repetición 1	$x_{1,1}$	$x_{2,1}$...	$x_{1,j}$
Repetición 2	$x_{1,2}$	$x_{2,2}$...	$x_{2,j}$
...
Repetición i	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$...	$x_{i,j}$

Para demostrar que la varianza de los datos son iguales se debe de calcular χ^2 (IMNC, 2006b):

$$\chi_c^2 = \frac{(N-1)S^2}{\sigma^2}$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^K (x_{i,j} - \bar{x})^2}{N}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^K \bar{x}_j}{K}$$

$$\sigma^2 = \frac{(n-1) \sum_{j=1}^K s_j^2}{N-K}$$

$$s_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{i,j} - \bar{x}_j)^2}{n-1}$$

Donde:

χ_c^2 es el valor de ji cuadrada calculada.

S^2 es la varianza muestral.

σ^2 es la varianza poblacional.

N es el número total de datos.

n es el número de filas.

K es el número de columnas.

\bar{x} es el promedio de los promedios obtenidos en cada columna.

\bar{x}_j es el promedio de las columnas.

s_j^2 es la varianza en cada una de las columnas.

$x_{i,j}$ es el valor de una de las series.

Finalmente se compara la χ_c^2 con la χ_T^2 en tablas (χ_T^2), con una prueba a una cola y a un intervalo de confianza del 95 % ($\alpha=0.05$), H_0 se acepta si $\chi_c^2 < \chi_T^2$.

Para obtener el valor χ_T^2 es necesario calcular los grados de libertad:

$$g.l. = (n-1)(K-1)$$

Donde:

$g.l.$ son los grados de libertad.

n es el número de filas.

K es el número de columnas.

Se muestra el ejemplo de la prueba de *repetibilidad* para el caso de Cd $\lambda=228.8$ (Tabla E.2):

Tabla E.2. Datos de la prueba de repetibilidad para Cd $\lambda=228.8$ nm.

	Serie 1	Serie 2	Serie 3
Repetición	Concentración (mg L⁻¹)	Concentración (mg L⁻¹)	Concentración (mg L⁻¹)
1	1.98	1.98	1.98
2	2.05	2.07	2.01
3	2.07	1.99	2.02
4	2.05	2.03	2.03
5	2.07	2.01	2.05
\bar{x}_j	2.04	2.02	2.02
s_j^2	0.001 3 (mg ² L ⁻²)	0.001 3 (mg ² L ⁻²)	0.000 6 (mg ² L ⁻²)

$$\bar{x} = \frac{2.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} + 2.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} + 2.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}{3} = 2.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$s^2 = \frac{(1.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 2.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})^2 + \dots + (2.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 2.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})^2}{15} = 0.000 98 \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$\sigma^2 = \frac{(15-1)(0.001 3 \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2} + 0.001 3 \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2} + 0.000 6 \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2})}{15-3} = 0.001 \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$\chi_c^2 = \frac{(15-1)(0.000 98 \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2})}{0.001 \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 13.16$$

Se calculan los grados de libertad y se obtiene en una tabla estadística el valor de χ_T^2 con un intervalo del 95 % de confianza, de tal forma que $\chi_{T(0.05,8)}^2 = 15.51$. Al ser la χ_c^2 menor que la χ_T^2 la hipótesis nula (H_0) se acepta y por lo tanto las varianzas son iguales, y hay repetibilidad.

F. Prueba ANOVA de un factor

La prueba de análisis de varianza o ANOVA de un factor es una herramienta estadística que permite comparar varias medias muestrales. En ella se establece como hipótesis nula que todas las muestras son iguales, y como hipótesis alterna que son distintas (Ramis Ramos & Álvarez-Coque, 2001, p. 73).

En química analítica la aplicación de esta prueba es muy frecuente en ejercicios de comparaciones interlaboratorio o bien para analizar las condiciones de trabajo (Ramis Ramos & Álvarez-Coque, 2001, p. 73), en este caso la comparación del efecto del tiempo en la precisión de las determinaciones realizadas por el equipo.

Para poder aplicar una prueba ANOVA es muy importante cumplir con los siguientes criterios para asegurar que los resultados de la prueba son correctos (Ramis Ramos & Álvarez-Coque, 2001, p. 74):

- ⇒ Independencia: cada serie de datos debe ser independiente de las demás
- ⇒ Normalidad: tienen que tener una distribución normal
- ⇒ Homogeneidad: las varianzas de las series deben ser iguales

Esta prueba estadística puede aplicarse al parámetro de desempeño de *reproducibilidad* (IMNC, 2006b): se demuestra independencia al realizar cada una de las soluciones por separado; la homogeneidad se asegura al trabajar bajo las mismas condiciones, todo bajo la asunción que la distribución de las soluciones preparadas tienen un comportamiento normal.

Para que la hipótesis nula, H_0 , se cumpla lo que se debe demostrar es que la dispersión que hay entre cada una de las series y la dispersión que hay entre las medias son las mismas debido a que provienen de la misma fuente de varianza (Ramis Ramos & Álvarez-Coque, 2001, p. 74), es decir, que la dispersión de los datos provengan del mismo factor (en este caso el método de medida). A esta fuente de varianza se le conoce como *varianza de error aleatorio* o *varianza residual*.

Se posee una serie de datos acomodados de la siguiente manera:

Tabla F.1. Distribución de los datos para la prueba ANOVA de un solo factor.

	Serie 1	Serie 2	...	Serie j
Repetición 1	$x_{1,1}$	$x_{2,1}$...	$x_{1,j}$
Repetición 2	$x_{1,2}$	$x_{2,2}$...	$x_{2,j}$
...
Repetición i	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$...	$x_{i,j}$

Para demostrar que las muestras son iguales, se calcula la varianza residual por dos métodos distintos y se comparan mediante un ensayo con F de Fisher (IMNC, 2006b; Ramis Ramos & Álvarez-Coque, 2001, p. 74):

$$F_c = \frac{n \cdot s_m^2}{s_p^2}$$

$$s_m^2 = \frac{\sum_{j=1}^K (\bar{x}_j - \bar{x})^2}{K-1}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^K \bar{x}_j}{K}$$

$$s_p^2 = \frac{\sum_{j=1}^K s_j^2}{K} = \frac{\sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^n (x_{i,j} - \bar{x}_j)^2}{K(n-1)}$$

$$s_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{i,j} - \bar{x}_j)^2}{n-1}$$

Donde:

F_c es la F de Fisher calculada.

s_m^2 es la varianza entre muestras.

s_p^2 es la varianza promedio de las muestras.

n es el número de filas.

\bar{x} es el promedio de los promedios obtenidos en cada columna.

\bar{x}_j es el promedio de las columnas.

K es el número de columnas.

s_j^2 es la varianza en cada una de las columnas.

$x_{i,j}$ es el valor de una de las series.

Se puede observar que la F_c compara la varianza obtenida en cada serie con la varianza de las medias, asumiendo que la primera es n veces más chica que la segunda.

Finalmente se compara la F_c con la F en tablas (F_T), con una prueba a una cola y a un intervalo de confianza del 95 % ($\alpha=0.05$), H_0 se acepta si $F_c < F_T$.

Para obtener el valor F_T es necesario calcular los grados de libertad:

$$v_1 = K - 1$$

$$v_2 = N - K$$

Donde:

v_1 son los grados de libertad del numerador.

v_2 son los grados de libertad del denominador.

K es el número de columnas

N es el número total de datos.

Se muestra el ejemplo de la prueba de *reproducibilidad* para el caso de Cd $\lambda=228.8$ (Tabla F.2):

Tabla F.2. Datos de la prueba de reproducibilidad para Cd $\lambda=228.8$ nm.

	Analista 1	Analista 2
Repetición	Concentración (mg L⁻¹)	Concentración (mg L⁻¹)
1	1.98	1.98
2	2.05	2.01
3	2.07	2.02
4	2.10	2.03
5	2.12	2.05
\bar{x}_j	2.06	2.02

$$\bar{x} = \frac{2.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} + 2.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}{2} = 2.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$s_m^2 = \frac{(2.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 2.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})^2 + (2.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 2.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})^2}{2-1} = 0.001 \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$s_p^2 = \frac{(1.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 2.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})^2 + \dots + (2.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 2.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})^2}{2(5-1)} = 1.73 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$F_c = \frac{5(0.001 \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2})}{1.73 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 3.062$$

Se calculan los grados de libertad y se obtiene en una tabla estadística el valor de F con un intervalo del 95 % de confianza, de tal forma que $F_{T(v_1=1, v_2=8, \alpha=0.05)} = 5.318$. Al ser la F_c menor que la F_T la H_0 se acepta y por lo tanto no hay diferencias significativas entre analistas y por lo tanto el método es reproducible.

G. Método analítico de preparación y determinación de la muestra

A continuación se muestra un diagrama de flujo de preparación de la muestra, el cual está basado en lo establecido en el apéndice B, sección B.2.1 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (Fig. G.1).

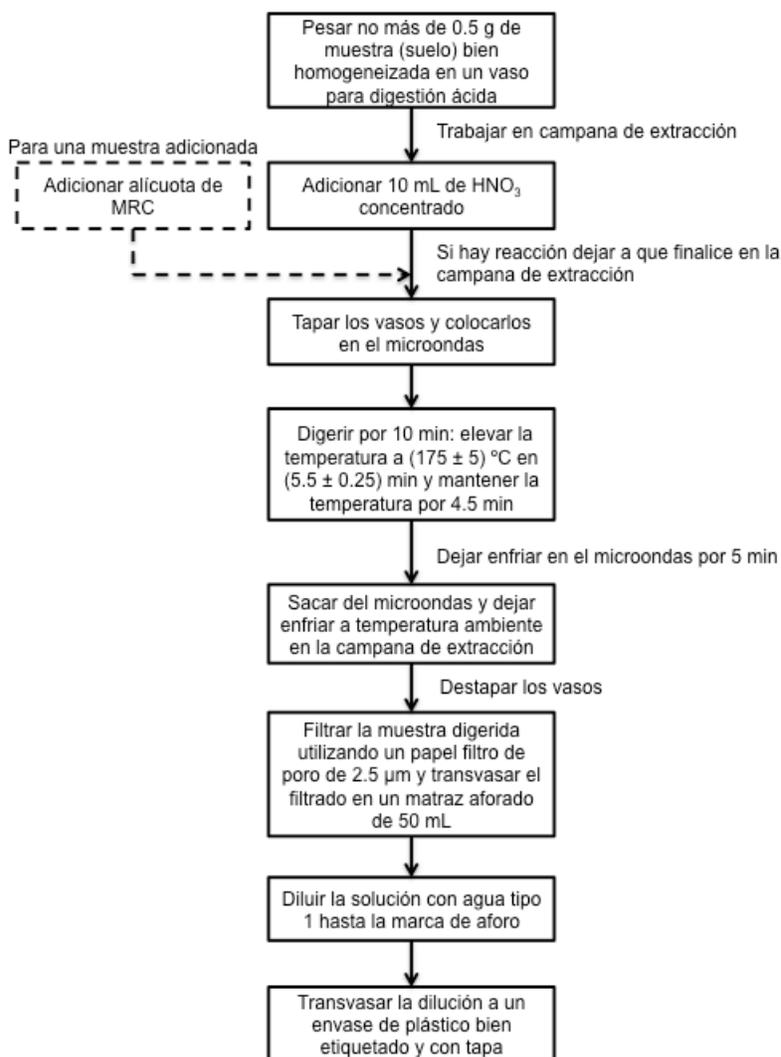


Figura G.1. Diagrama de flujo de la preparación de la muestra por digestión ácida según lo establecido en el apéndice B, sección B.2.1 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Para la determinación de la muestra en el ICP-OES se presenta el siguiente diagrama de flujo (Fig. G.2), el cual está basado en el manual del equipo ICP-OES marca Thermo Electron, modelo IRIS Intrepid XSP II, así como en lo especificado en el apéndice B sección B.4 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (López, 2013; SEMARNAT, 2007).

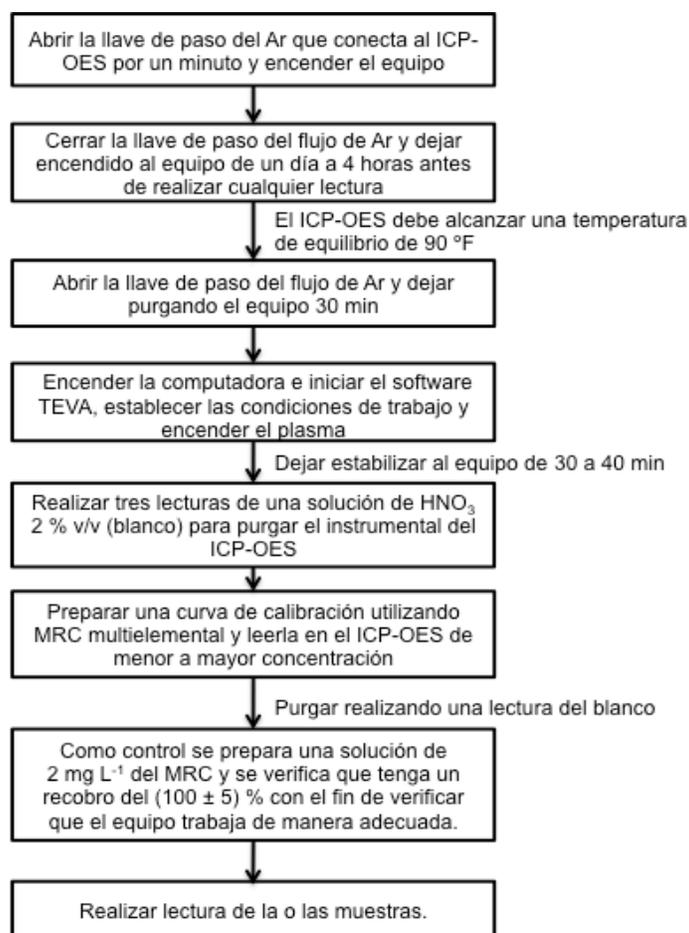


Figura G.2. Diagrama de flujo para la determinación de la muestra en ICP-OES.

H. Gráficos de la prueba de *linealidad del método*

Tabla H.1. Datos de la linealidad del método para Ag $\lambda=328.0$ nm.

Promedio blancos (mg L^{-1})		0.08
Cantidad de MRC adicionado (mg L^{-1})	Cantidad de MRC recuperado (mg L^{-1})	Recobro (%)
0.10	0.02	22.1
0.10	0.02	20.2
0.10	0.02	23.2
0.20	0.09	42.9
0.20	0.09	45.2
0.20	0.10	50.1
0.50	0.29	57.9
0.50	0.30	59.9
0.50	0.31	61.4
2.00	1.17	58.4
2.00	1.45	72.4
2.00	1.24	62.2
3.00	1.51	50.3
3.00	1.87	62.2
3.00	1.81	60.3
5.00	3.27	65.4
5.00	3.33	66.6
5.00	3.37	67.4
Promedio (%)		52.6
s (%)		16.1
%DER		30.6

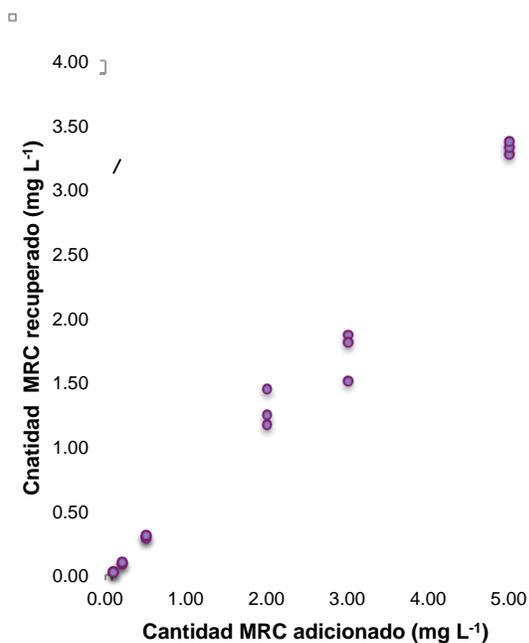


Figura H.1. Gráfico de la linealidad del método para Ag $\lambda=328.0$ nm.

Tabla H.2. Datos de la regresión lineal para Ag $\lambda=328.0$ nm.

r^2	m	b (mg L^{-1})	s_b (mg L^{-1})	$t_{(0.95, 16)}$
0.990	0.66	-0.06	0.04	2.12

Tabla H.3. Datos de la linealidad del método para As $\lambda=193.7$ nm.

Promedio blancos (mg L^{-1})		0.08
Cantidad de MRC adicionado (mg L^{-1})	Cantidad de MRC recuperado (mg L^{-1})	Recobro (%)
0.50	0.40	80.2
0.50	0.41	81.7
0.50	0.41	82.4
2.00	1.78	89.0
2.00	1.80	89.9
2.00	1.73	86.7
3.00	2.58	85.9
3.00	2.63	87.8
3.00	2.63	87.7
5.00	4.32	86.3
5.00	4.45	88.9
5.00	4.45	89.0
Promedio (%)		86.3
s (%)		3.2
%DER		3.7

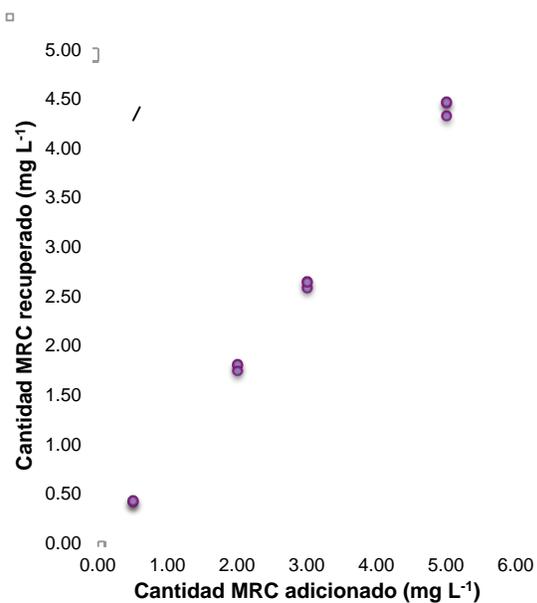


Figura H.2. Gráfico de la linealidad del método para As $\lambda=193.7$ nm.

Tabla H.4. Datos de la regresión lineal para As $\lambda=193.7$ nm.

r^2	m	b (mg L^{-1})	s_b (mg L^{-1})	$t_{(0.95, 10)}$
0.999	0.89	-0.03	0.02	2.23

Tabla H.5. Datos de la linealidad del método para Ba $\lambda=455.4$ nm.

Promedio blancos (mg L^{-1})		0.08
Cantidad de MRC adicionado (mg L^{-1})	Cantidad de MRC recuperado (mg L^{-1})	Recobro (%)
0.10	0.09	92.2
0.10	0.10	98.9
0.10	0.11	111.0
0.20	0.20	101.9
0.20	0.19	95.1
0.20	0.20	100.4
0.50	0.50	100.0
0.50	0.49	98.4
0.50	0.50	99.5
2.00	1.99	99.4
2.00	1.92	96.1
2.00	1.92	95.9
3.00	2.87	95.5
3.00	2.83	94.4
3.00	2.85	94.9
5.00	4.89	97.7
5.00	4.62	92.4
5.00	4.75	94.9
Promedio (%)		97.7
S (%)		4.3
%DER		4.4

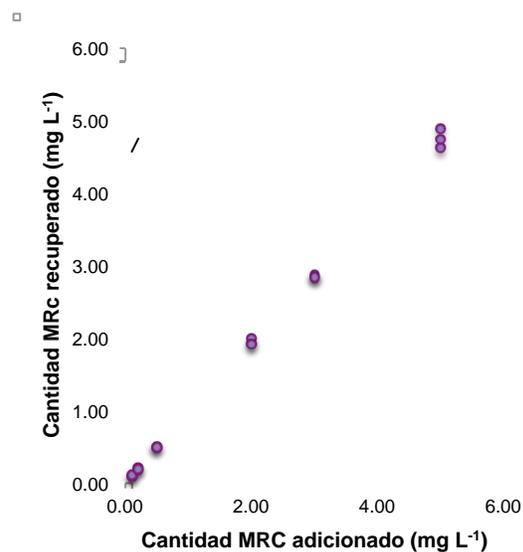


Figura H.3. Gráfico de la linealidad del método para Ba $\lambda=455.4$ nm.

Tabla H.6. Datos de la regresión lineal para Ba $\lambda=455.4$ nm.

r^2	m	b (mg L^{-1})	s_b (mg L^{-1})	$t_{(0.95, 16)}$
0.999	0.95	0.02	0.02	2.12

Tabla H.7. Datos de la linealidad del método para Be $\lambda=313.0$ nm.

Promedio blancos (mg L^{-1})		0.00
Cantidad de MRC adicionado (mg L^{-1})	Cantidad de MRC recuperado (mg L^{-1})	Recobro (%)
0.10	0.08	81.2
0.10	0.09	85.6
0.10	0.09	90.9
0.20	0.17	86.7
0.20	0.17	84.5
0.20	0.17	83.3
0.50	0.42	83.8
0.50	0.43	86.9
0.50	0.42	83.0
2.00	1.73	86.6
2.00	1.71	85.4
2.00	1.62	81.1
3.00	2.50	83.2
3.00	2.51	83.7
3.00	2.45	81.5
5.00	4.14	82.8
5.00	4.22	84.3
5.00	4.15	83.0
Promedio (%)		84.3
S (%)		2.4
%DER		2.9

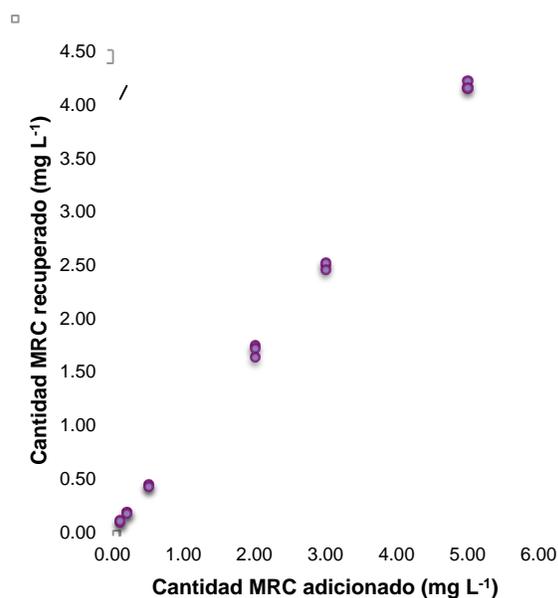


Figura H.4. Gráfico de la linealidad del método para Be $\lambda=313.0$ nm.

Tabla H.8. Datos de la regresión lineal para Be $\lambda=313.0$ nm.

r^2	m	b (mg L^{-1})	s_b (mg L^{-1})	$t_{(0.95, 16)}$
0.999	0.83	0.01	0.01	2.12

Tabla H.9. Datos de la linealidad del método para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Promedio blancos (mg L^{-1})		0.004
Cantidad de MRC adicionado (mg L^{-1})	Cantidad de MRC recuperado (mg L^{-1})	Recobro (%)
0.10	0.09	89.8
0.10	0.10	96.0
0.10	0.11	110.0
0.20	0.19	94.9
0.20	0.19	94.2
0.20	0.19	97.4
0.50	0.49	98.6
0.50	0.49	97.8
0.50	0.49	97.7
2.00	2.04	102.0
2.00	1.99	99.5
2.00	1.97	98.3
3.00	3.00	99.9
3.00	2.95	98.4
3.00	2.95	98.3
5.00	5.03	100.6
5.00	4.87	97.4
5.00	4.90	98.0
Promedio (%)		98.3
s (%)		4.0
% DER		4.0

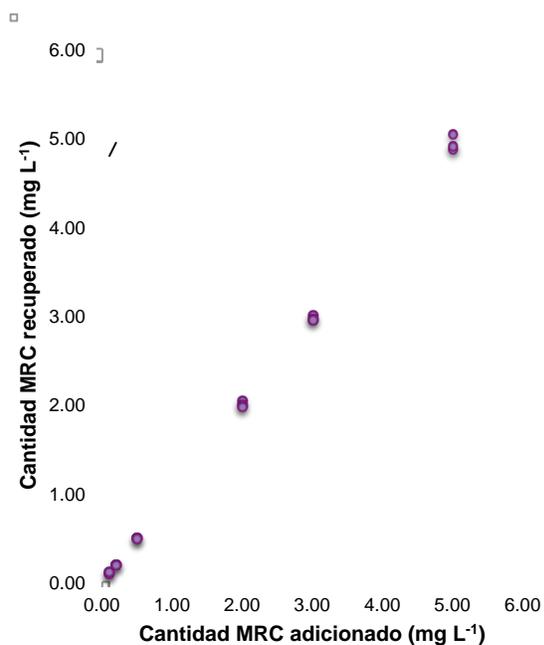


Figura H.5. Gráfico de la linealidad del método para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Tabla H.10. Datos de la regresión lineal para Cd $\lambda=228.8$ nm.

r^2	m	b (mg L^{-1})	s_b (mg L^{-1})	$t_{(0.95, 16)}$
0.999	0.99	0.001	0.01	2.12

Tabla H.11. Datos de la linealidad del método para Ni $\lambda=221.6$ nm.

Promedio blancos (mg L^{-1})		0.15
Cantidad de MRC adicionado (mg L^{-1})	Cantidad de MRC recuperado (mg L^{-1})	Recobro (%)
0.50	0.40	80.8
0.50	0.39	78.6
0.50	0.41	81.3
2.00	1.77	88.6
2.00	1.82	91.2
2.00	1.79	89.5
3.00	2.62	87.4
3.00	2.61	87.1
3.00	2.68	89.5
5.00	4.49	89.9
5.00	4.39	87.7
5.00	4.53	90.6
Promedio (%)		86.9
s (%)		4.2
% DER		4.9

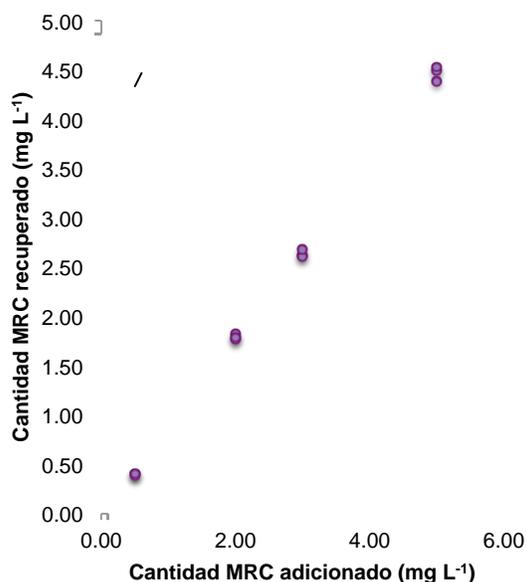


Figura H.6. Gráfico de la linealidad del método para Ni $\lambda=221.6$ nm.

Tabla H.12. Datos de la regresión lineal para Ni $\lambda=221.6$ nm.

r^2	m	b (mg L^{-1})	s_b (mg L^{-1})	$t_{(0.95, 10)}$
0.999	0.91	-0.04	0.03	2.23

Tabla H.13. Datos de la linealidad del método para Pb $\lambda=216.9$ nm.

Promedio blancos (mg L^{-1})		0.00
Cantidad de MRC adicionado (mg L^{-1})	Cantidad de MRC recuperado (mg L^{-1})	Recobro (%)
0.50	0.45	91.0
0.50	0.50	100.7
0.50	0.44	88.7
2.00	2.18	108.9
2.00	1.85	92.7
2.00	1.90	95.2
3.00	3.19	106.4
3.00	2.65	88.5
3.00	2.78	92.6
5.00	5.33	106.5
5.00	4.49	89.9
5.00	4.84	96.9
Promedio (%)		96.5
s (%)		7.4
% DER		7.7

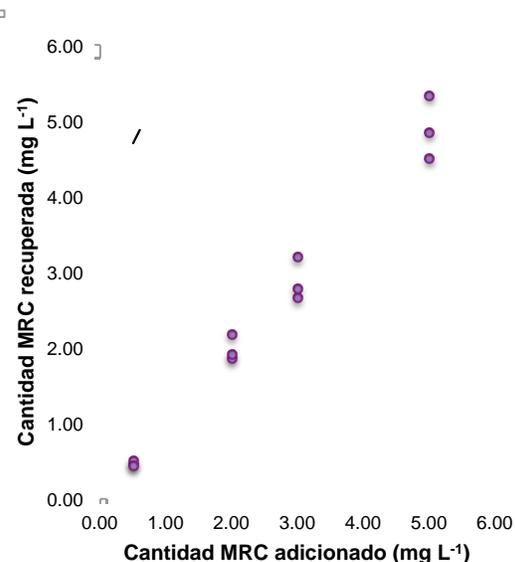


Figura I.7. Gráfico de la linealidad del método para Pb $\lambda=216.9$ nm.

Tabla H.14. Datos de la regresión lineal para Pb $\lambda=216.9$ nm.

r^2	m	b (mg L^{-1})	s_b (mg L^{-1})	$t_{(0.95, 10)}$
0.981	0.98	-0.02	0.13	2.23

Tabla H.15. Datos de la linealidad del método para Se $\lambda=196.1$ nm.

Promedio blancos (mg L^{-1})		0.00
Cantidad de MRC adicionado (mg L^{-1})	Cantidad de MRC recuperado (mg L^{-1})	Recobro (%)
0.50	0.39	78.6
0.50	0.38	76.8
0.50	0.41	81.3
2.00	1.81	90.6
2.00	1.80	90.1
2.00	1.74	87.1
3.00	2.58	85.8
3.00	2.61	87.0
3.00	2.61	87.0
5.00	4.22	84.5
5.00	4.41	88.3
5.00	4.43	88.6
Promedio (%)		85.5
s (%)		4.4
% DER		5.1

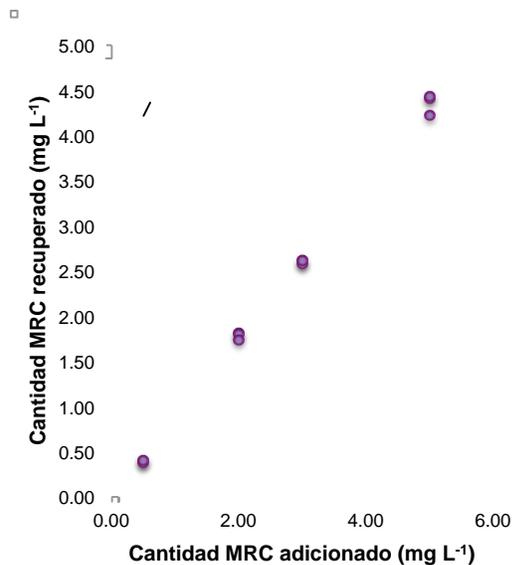


Figura H.8. Gráfico de la linealidad del método para Se $\lambda=196.1$ nm.

Tabla H.16. Datos de la regresión lineal para Se $\lambda=196.1$ nm.

r^2	m	b (mg L^{-1})	s_b (mg L^{-1})	$t_{(0.95, 10)}$
0.998	0.88	-0.02	0.041	2.23

Tabla H.17. Datos de la linealidad del método para TI $\lambda=190.9$ nm.

Promedio blancos (mg L^{-1})		0.00
Cantidad de MRC adicionado (mg L^{-1})	Cantidad de MRC recuperado (mg L^{-1})	Recobro (%)
0.50	0.47	93.4
0.50	0.45	90.3
0.50	0.41	81.1
2.00	1.91	95.3
2.00	1.88	94.1
2.00	1.97	98.6
3.00	2.70	89.8
3.00	2.94	98.1
3.00	2.90	96.7
5.00	4.50	90.0
5.00	4.95	98.9
5.00	5.06	101.2
Promedio (%)		94.0
s (%)		5.5
% DER		5.9

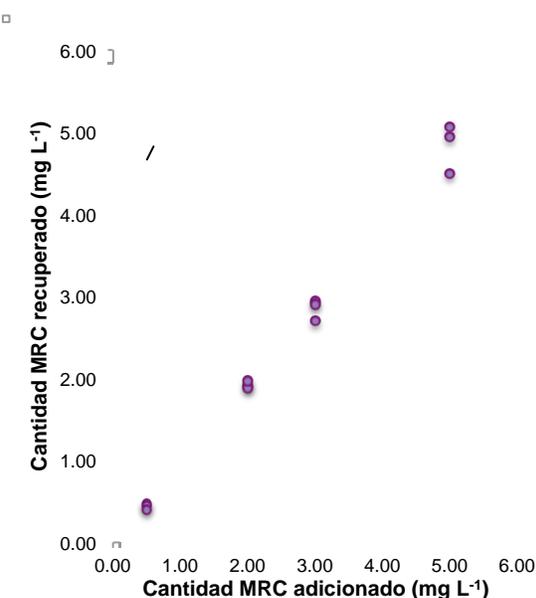


Figura H.9. Gráfico de la linealidad del método para TI $\lambda=190.8$ nm.

Tabla H.18. Datos de la regresión lineal para TI $\lambda=190.8$ nm.

r^2	m	b (mg L^{-1})	s_b (mg L^{-1})	$t_{(0.95, 10)}$
0.993	0.98	-0.05	0.08	2.23

Tabla H.19. Datos de la linealidad del método para $\lambda=292.4\text{nm}$.

Promedio blancos (mg L^{-1})		0.06
Cantidad de MRC adicionado (mg L^{-1})	Cantidad de MRC recuperado (mg L^{-1})	Recobro (%)
0.20	0.19	95.1
0.20	0.18	91.9
0.20	0.19	96.7
0.50	0.48	95.0
0.50	0.49	97.9
0.50	0.49	97.0
2.00	1.93	96.4
2.00	1.92	96.0
2.00	1.91	95.7
3.00	2.82	94.2
3.00	2.84	94.6
3.00	2.86	95.2
5.00	4.87	97.5
5.00	4.71	94.2
5.00	4.82	96.3
Promedio (%)		95.6
s (%)		1.5
% DER		1.6

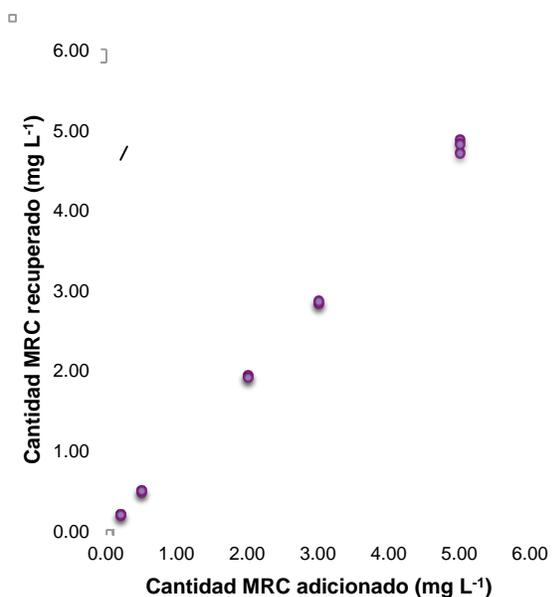


Figura H.10. Gráfico de la linealidad del método para $\lambda=292.4\text{ nm}$.

Tabla H.20. Datos de la regresión lineal para $\lambda=292.4\text{ nm}$.

r^2	m	b (mg L^{-1})	s_b (mg L^{-1})	$t_{(0.95, 13)}$
0.999	0.96	-0.003	0.02	2.16

I. Gráficos de la prueba del *LD* y *LC* en el método

Nota: No se calculó el *LD* y *LC* para Ag $\lambda = 320.0$ nm debido a que el método no es lineal para este elemento.

Tabla I.1. Curva de adiciones promedio para As $\lambda = 193.7$ nm.

MRC ad. (mg L^{-1})	Respuesta Corregida (cuentas s^{-1})
0.5	0.98
1	2.21
2	5.27
3	7.99
r^2	0.999

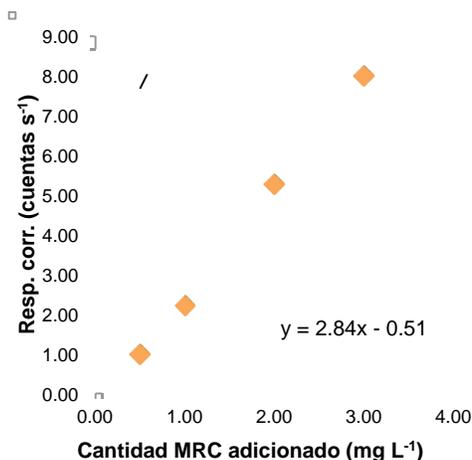


Figura I.1. Gráfico para la obtención del *LD* y *LC* en el método para As $\lambda = 193.7$ nm.

Tabla I.2. Determinaciones de As $\lambda = 193.7$ nm en CRM-SA-A adicionado.

Cant. rec. (mg L^{-1})	Respuesta (cuentas s^{-1})
0.56	1.08
0.55	1.07
0.54	1.04
0.55	1.05
0.56	1.09
s	0.02

Tabla I.3. Curva de adiciones promedio para Ba $\lambda = 455.4$ nm.

MRC ad. (mg L^{-1})	Respuesta (cuentas s^{-1})
0.1	27.47
0.2	72.31
0.5	191.21
1	366.92
r^2	0.998

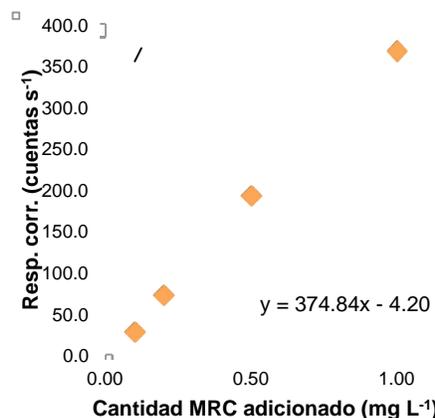


Figura I.2. Gráfico para la obtención del *LD* y *LC* en el método para Ba $\lambda = 455.4$ nm.

Tabla I.4. Determinaciones de Ba $\lambda = 455.4$ nm en CRM-SA-A adicionado.

Cant. rec. (mg L^{-1})	Respuesta (cuentas s^{-1})
0.60	220.59
0.61	223.65
0.60	220.71
0.62	227.10
0.61	226.02
s	2.98

Tabla I.5. Curva de adiciones promedio para Be $\lambda=313.0$ nm.

MRC ad. (mg L^{-1})	Respuesta corregida (cuentas s^{-1})
0.1	101.76
0.2	170.80
0.5	382.57
1	692.61
r^2	0.999

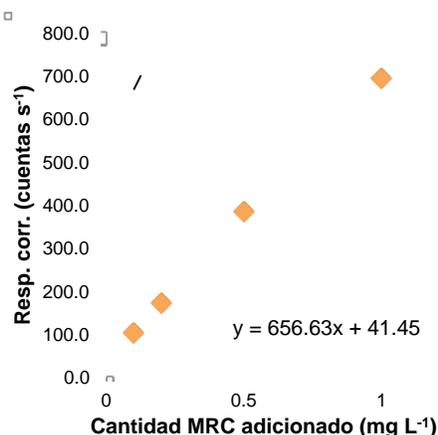


Figura I.3. Gráfico para la obtención del LD y LC en el método para Be $\lambda=313.0$ nm.

Tabla I.6. Determinaciones de Be $\lambda=313.0$ nm en CRM-SA-A adicionado.

Cant. rec. (mg L^{-1})	Respuesta (cuentas s^{-1})
0.56	409.97
0.58	422.85
0.58	422.02
0.57	418.28
0.56	412.44
s	5.73

Tabla I.7. Curva de adiciones promedio para Cd $\lambda=228.8$ nm.

MRC ad. (mg L^{-1})	Respuesta corregida (cuentas s^{-1})
0.1	5.43
0.2	9.63
0.5	21.70
1	39.52
r^2	0.999

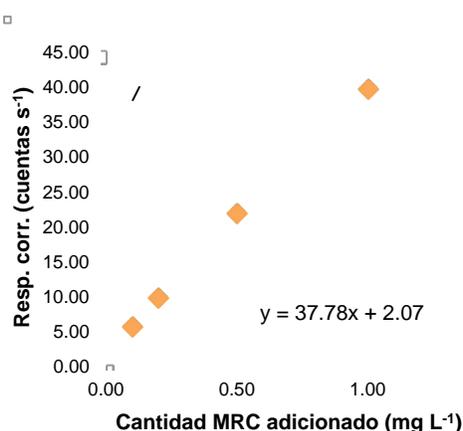


Figura I.4. Gráfico para la obtención del LD y LC en el método para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Tabla I.8. Determinaciones de Cd $\lambda=228.8$ en CRM-SA-A adicionado.

Cant. rec. (mg L^{-1})	Respuesta (cuentas s^{-1})
0.50	21.00
0.50	20.92
0.50	20.96
0.50	21.00
0.51	21.20
s	0.36

Tabla I.9. Curva de adiciones promedio para Ni $\lambda=221.6$ nm.

MRC ad. (mg L^{-1})	Respuesta corregida (cuentas s^{-1})
0.5	4.18
1	7.38
2	15.45
3	22.47
r^2	0.999

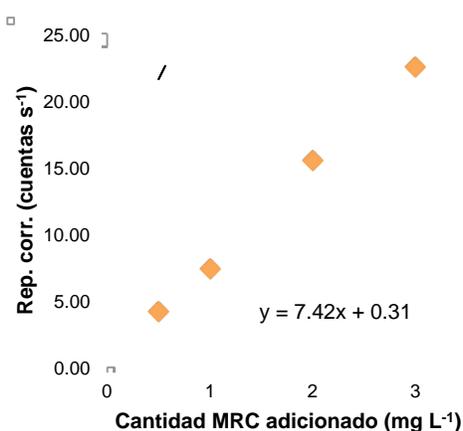


Figura I.5. Gráfico para la obtención del LD y LC en el método para Ni $\lambda=221.6$ nm.

Tabla I.10. Determinaciones de Ni $\lambda=221.6$ nm en CRM-SA-A adicionado.

Cant. rec. (mg L^{-1})	Respuesta (cuentas s^{-1})
0.67	5.28
0.70	5.50
0.70	5.47
0.69	5.42
0.70	5.47
s	0.09

Tabla I.11. Curva de adiciones promedio para Pb $\lambda=216.9$ nm.

MRC ad. (mg L^{-1})	Respuesta corregida (cuentas s^{-1})
0.5	1.31
1	1.56
2	2.18
3	2.69
r^2	0.998

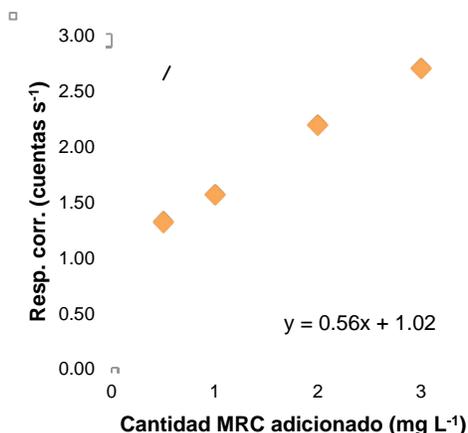


Figura I.6. Gráfico para la obtención del LD y LC en el método para Pb $\lambda=216.9$ nm.

Tabla I.12. Determinaciones de Pb $\lambda=216.9$ nm en CRM-SA-A adicionado.

Cant. rec. (mg L^{-1})	Respuesta (cuentas s^{-1})
0.38	1.23
0.31	1.20
0.45	1.27
0.33	1.21
0.35	1.22
s	0.03

Tabla I.13. Curva de adiciones promedio para Se $\lambda=196.1$ nm.

MRC ad. (mg L^{-1})	Respuesta corregida (cuentas s^{-1})
0.5	2.02
1	3.19
2	6.14
3	8.62
r^2	0.998

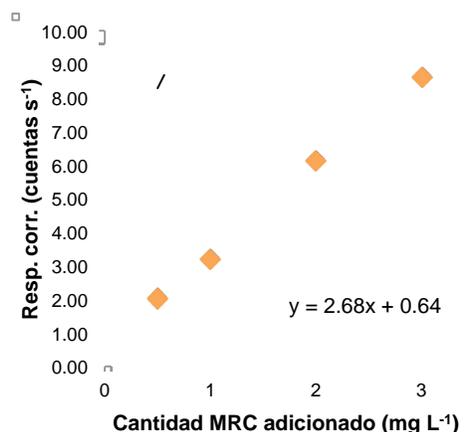


Figura I.7. Gráfico para la obtención del LD y LC en el método para Se $\lambda=196.1$ nm.

Tabla I.14. Determinaciones de Se $\lambda=196.1$ nm en CRM-SA-A adicionado.

Cant. rec. (mg L^{-1})	Respuesta (cuentas s^{-1})
0.51	2.00
0.51	2.00
0.53	2.06
0.54	2.09
0.52	2.04
s	0.04

Tabla I.15. Curva de adiciones promedio para TI $\lambda=190.8$ nm.

MRC ad. (mg L^{-1})	Respuesta corregida (cuentas s^{-1})
0.5	0.07
1	0.38
2	0.94
3	1.45
r^2	0.999

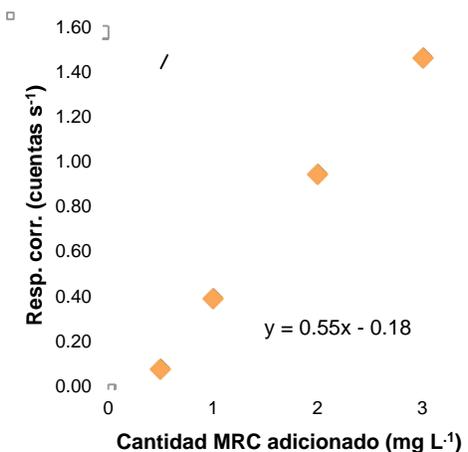


Figura I.8. Gráfico para la obtención del LD y LC en el método para TI $\lambda=190.8$ nm.

Tabla I.16. Determinaciones de TI $\lambda=190.8$ nm en CRM-SA-A adicionado.

Cant. rec. (mg L^{-1})	Respuesta (cuentas s^{-1})
0.54	0.11
0.47	0.08
0.47	0.08
0.47	0.07
0.52	0.10
s	0.02

Tabla I.17. Curva de adiciones promedio para V $\lambda=292.4$ nm.

Cant. ad. (mg L ⁻¹)	Respuesta corregida promedio (cuentas s ⁻¹)
0.2	1.21
0.5	5.24
1.0	11.37
2.0	25.81
r²	0.999

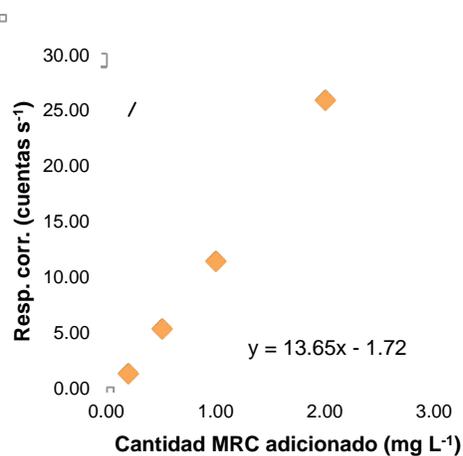


Figura I.9. Gráfico para la obtención del LD y LC en el método para V $\lambda=292.4$ nm.

Tabla I.18. Determinaciones de V $\lambda=292.4$ nm en CRM-SA-A adicionado.

Cant. rec. (mg L ⁻¹)	Respuesta (cuentas s ⁻¹)
0.57	5.95
0.57	5.99
0.58	6.08
0.58	6.02
0.59	6.19
s	0.09

J. Cálculo e intervalo aceptable de incertidumbre

Para ilustrar el cálculo se utilizan los datos obtenidos con Cd $\lambda=228.8$ nm.

• Incertidumbre de la respuesta instrumental:

La Figura J.1 establece que las principales fuentes de incertidumbre de la respuesta instrumental, se deben al error generado al hacer determinación a través de una curva de calibración, el MRC utilizado y la respuesta del blanco utilizado.

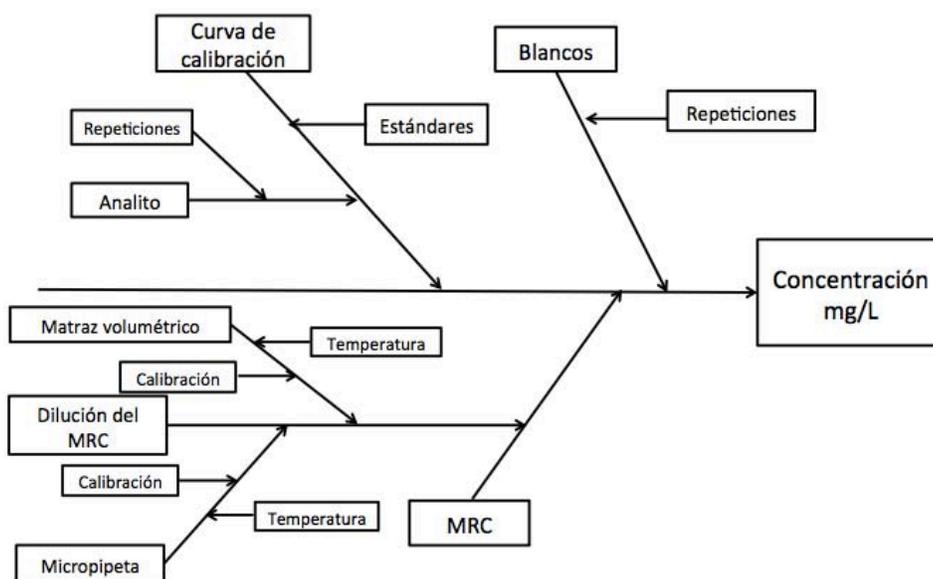


Figura J.1. Diagrama de Ishikawa de la incertidumbre de la respuesta instrumental.

El cálculo de la incertidumbre se expresa de la siguiente manera:

$$U_{C_x} = \sqrt{u_{C_x}^2 + u_{MRC}^2 + u_{Blanco}^2}$$

Donde:

U_{C_x} es la incertidumbre de la concentración del analito emitida por el equipo en mg L^{-1} .

u_{C_x} es la incertidumbre debida a la curva de calibración en mg L^{-1} .

u_{MRC}^2 es la incertidumbre debida a la disolución estándar de menor concentración preparada a

partir del MRC en mg L^{-1} .

u_{Blanco} es debida al blanco utilizado al preparar la curva de calibración mg L^{-1} .

$U_{\text{exp}(K=2)}$ es la incertidumbre expandida a un intervalo de confianza del 95 % en mg L^{-1} .

A continuación se ilustra el cálculo de cada una de las fuentes de incertidumbre:

Incertidumbre por la curva de calibración:

Esta fuente de incertidumbre corresponde a la desviación estándar para cualquier ordenada a partir de la respuesta del analito, la cual se calcula de la siguiente forma (González Chávez, 2013):

$$s_{x_0} = u_{C_x} = \frac{s_{R/C}}{m} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(R_0 - \bar{R})^2}{m^2 \sum_i (C_i - \bar{C})^2}}$$

$$s_{y/x} = s_{R/C} = \sqrt{\frac{\sum_i (R_i - \hat{R}_i)^2}{n - 2}}$$

Donde:

$s_{x_0} = u_{C_x}$ es la desviación estándar de la concentración obtenida por la curva de calibración en mg L^{-1} .

$s_{y/x} = s_{R/C}$ es la desviación estándar debida a la relación entre la respuesta y la concentración en cuentas s^{-1} .

m es la pendiente de la curva de calibración.

p es el número de réplicas de la muestra estudio.

n es el número de puntos de la curva de calibración (niveles de concentración) por el número de determinaciones realizadas en cada uno de los niveles de concentración.

R_0 es la respuesta promedio del analito en la muestra en cuentas s^{-1} .

\bar{R} es la respuesta promedio de todo el intervalo de la curva de calibración en cuentas s^{-1} .

C_i es la concentración de cada una de las soluciones preparadas para realizar la curva de calibración en mg L^{-1} .

\bar{C} es la concentración promedio de todo el intervalo de la curva de calibración en mg L^{-1} .

R_i es la respuesta de cada una de las soluciones preparadas para realizar la curva de calibración en cuentas s^{-1} .

\widehat{R}_i es la respuesta corregida por la ecuación de la recta obtenida por la regresión lineal de cada una de las soluciones preparadas para realizar la curva de calibración en cuentas s^{-1} .

Para realizar este cálculo se toman los resultados obtenidos de las curvas de calibración realizadas en la prueba de *linealidad* (ver Tabla 8). Y se realiza una sola curva de calibración (Fig. J.2) utilizando todos los datos obtenidos por medio de una regresión lineal por medio del método de mínimos cuadrados (ver Apéndice B).

Tabla J.1. Datos de la curva de calibración para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Cantidad (mg L ⁻¹)	Respuesta (L cuentas mg ⁻¹ s ⁻¹)	Cantidad (mg L ⁻¹)	Respuesta (L cuentas mg ⁻¹ s ⁻¹)
0.00	1.72	1.00	45.39
0.00	1.72	1.00	45.54
0.00	1.74	2.00	85.01
0.00	1.77	2.00	91.51
0.00	1.86	2.00	91.70
0.10	5.42	2.00	93.21
0.10	5.85	2.00	94.62
0.10	5.94	3.00	126.20
0.10	5.98	3.00	134.30
0.10	6.00	3.00	135.90
0.20	9.66	3.00	137.30
0.20	10.15	3.00	143.10
0.20	10.16	4.00	172.10
0.20	10.43	4.00	178.80
0.20	10.57	4.00	182.80
0.50	21.18	4.00	184.00
0.50	22.65	4.00	190.00
0.50	22.73	5.00	213.20
0.50	23.17	5.00	225.20
0.50	23.30	5.00	227.20
1.00	41.59	5.00	231.70
1.00	44.66	5.00	239.80
1.00	44.69		

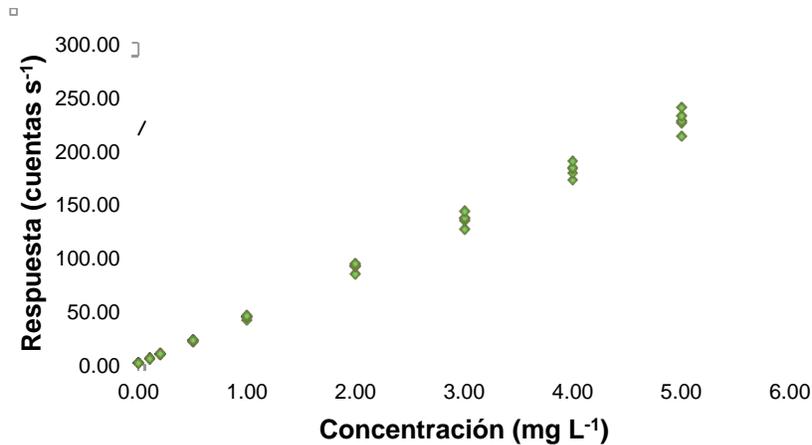


Figura J.2. Curva de calibración de Cd $\lambda=228.8$ nm.

Tabla J.2. Datos de la regresión lineal de la curva de calibración para Cd $\lambda=228.8$ nm.

m (L cuentas $\text{mg}^{-1} \text{s}^{-1}$)	b (cuentas s^{-1})	r^2
45.19	0.70	0.997

Como R_0 se toma la respuesta promedio de las lecturas realizadas de una solución de MRC QCS-26 de 2 mg L^{-1} (Tabla J.3) en el equipo de ICP-OES. La solución es determinada 3 veces por lo que $p = 3$.

Tabla J.3. Resultados de las lecturas de la solución de MRC a 2 mg L^{-1} para Cd $\lambda=228.8$ nm.

	Solución MRC (mg L^{-1})	Respuesta (cuentas s^{-1})
	2.01	91.53
	2.02	92.03
	2.03	92.48
Promedio	2.02	92.01

Como se realizaron 5 curvas de calibración y cada una tiene 9 niveles de concentración $n = 45$.

Se calcula $\sum_i (C_i - \bar{C})^2$

$$\bar{C} = \frac{0.1 + 0.1 + 0.1 + \dots + 5.0 + 5.0 + 5.0}{45} = 1.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\sum_i (C_i - \bar{C})^2 = (0.1 - 1.76)^2 + (0.1 - 1.76)^2 + \dots + (5.0 - 1.76)^2 + (5.0 - 1.76)^2 = 137.81 \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Se calcula $(R_0 - \bar{R})^2$

$$\bar{R} = \frac{1.72 + 1.72 + \dots + 227.20 + 231.70 + 239.89}{45} = 80.03 \text{ cuentas} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$R_0 = 92.01 \text{ cuentas} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(R_0 - \bar{R})^2 = 143.53 \text{ cuentas}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

Se calcula $s_{R/C}$

$$\sum_i (R_i - \hat{R}_i)^2 = \left\{ \begin{array}{l} \left(1.72 \text{ cuentas} \cdot \text{s}^{-1} - \left[(0.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})(45.19 \text{ L} \cdot \text{cuentas} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) + (0.70 \text{ cuentas} \cdot \text{s}^{-1}) \right] \right)^2 \\ + \dots + \left(239.89 \text{ cuentas} \cdot \text{s}^{-1} - \left[(5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})(45.19 \text{ L} \cdot \text{cuentas} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) + (0.70 \text{ cuentas} \cdot \text{s}^{-1}) \right] \right)^2 \end{array} \right\}$$

$$\sum_i (R_i - \hat{R}_i)^2 = 801.59 \text{ cuentas}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

$$s_{R/C} = \sqrt{\frac{(801.59 \text{ cuentas}^2 \cdot \text{s}^{-2})}{45 - 2}} = 4.32 \text{ cuentas} \cdot \text{s}^{-1}$$

Finalmente se calcula u_{C_x}

$$u_{C_x} = \frac{4.32 \text{ cuentas} \cdot \text{s}^{-1}}{45.19 \text{ L} \cdot \text{cuentas} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{45} + \frac{143.53 \text{ cuentas}^2 \cdot \text{s}^{-2}}{(45.19 \text{ L} \cdot \text{cuentas} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^2 (137.81 \text{ mg}^2 \cdot \text{L}^{-2})}}$$

$$u_{C_x} = 0.057 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Incertidumbre por MRC:

Esta incertidumbre corresponde a la generada por las soluciones estándar preparadas para la curva de calibración a partir del MRC (QCS-26), para calcularla se asume que la mayor fuente de incertidumbre es aportada por la solución de menor concentración, es decir la solución de 0.1 mg L^{-1} . Para determinar su concentración a partir de la del MRC se utiliza la siguiente ecuación:

$$C_{\text{estandar}} = \frac{C_{\text{MRC}} \cdot V_{\text{alícuota}}}{V_{\text{aforo}}}$$

Donde:

C_{estandar} es la concentración de la solución estándar en mg L^{-1} .

C_{MRC} es la concentración del MRC en mg L^{-1} .

$V_{\text{alícuota}}$ es el volumen de la alícuota de MRC tomada en mL.

V_{aforo} es el volumen del matraz volumétrico utilizado en mL.

De esta forma se puede establecer que la ecuación de la incertidumbre es (González Chávez, 2013):

$$u_{\text{MRC}} = C_{\text{estandar}} \sqrt{\left(\frac{U_{\text{MRC}}}{C_{\text{MRC}}}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_{\text{alícuota}}}}{V_{\text{alícuota}}}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_{\text{aforo}}}}{V_{\text{aforo}}}\right)^2}$$

Donde:

u_{MRC} es la incertidumbre debida a la disolución estándar de menor concentración preparada a partir del MRC en mg L^{-1} .

U_{MRC} es la incertidumbre de la solución del MRC, en mg L^{-1} .

$U_{V_{\text{alícuota}}}$ es la incertidumbre debida al material volumétrico utilizado para tomar la alícuota, dado en mL.

$U_{V_{\text{aforo}}}$ es la incertidumbre debida al matraz volumétrico utilizado, dado en mL.

La U_{MRC} se calcula de la siguiente manera (CENAM & ema, 2012):

$$U_{\text{MRC}} = \frac{U_{\text{exp}}}{k}$$

Donde:

U_{exp} es la incertidumbre expandida reportada en el certificado del material de referencia en mg L^{-1} .

k es el coeficiente de expansión reportado en el certificado.

La incertidumbre del material volumétrico se calcula de la misma forma tanto para el aforo como para la alícuota, las principales fuentes provienen de la calibración y temperatura de trabajo.

La ecuación general para calcular la incertidumbre debido al material volumétrico es (González Chávez, 2013):

$$U_{V_i} = \sqrt{u_c^2 + u_{\Delta T}^2}$$

$$u_c = \frac{U_{\text{exp}}}{k}$$

$$u_{\Delta T} = \frac{\Delta T \cdot V_i \cdot (2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})}{\sqrt{3}}$$

Donde:

U_{V_i} es la incertidumbre aportada por el material volumétrico dado en mL.

u_c es la incertidumbre debida a la calibración del material volumétrico, dada en mL.

U_{exp} es la incertidumbre expandida reportada en el certificado de calibración, dado en mL.

k es el factor de cobertura reportado en el certificado de calibración.

$u_{\Delta T}$ es la incertidumbre debida al efecto de la diferencia de temperatura entre a la se calibró y a la que se trabaja en mL.

ΔT es la diferencia de temperatura entra la de calibración y la de trabajo en $^\circ\text{C}$.

V_i es el volumen tomado con el material volumétrico en mL.

Para realizar el cálculo, se considera que la solución de menor concentración aporta la mayor incertidumbre relativa (0.1 mg L^{-1}), siendo preparada en un matraz volumétrico Clase A, verificado de 10 mL. Para lo cual se toma una alícuota de 10 μL del MRC (QCS-26, 100 mg L^{-1}) con micropipeta calibrada (2 – 20 μL). La temperatura de trabajo es de 24 $^\circ\text{C}$.

A partir de los certificados, tanto del material de referencia como de calibración, y la verificación del matraz volumétrico, se obtienen los siguientes datos para Cd $\lambda=228.8 \text{ nm}$:

Tabla J.4. Datos de los certificados para Cd $\lambda=228.8$ nm.

U_{exp} (MRC)	0.5 mg L ⁻¹
k (MRC)	2
U_{exp} (matraz volumétrico)	0.009 mL
k (matraz volumétrico)	2
$T_{\text{verificación}}$ (matraz volumétrico)	21.4 °C
U_{exp} (micropipeta)	0.000 04 mL
k (micropipeta)	2
$T_{\text{calibración}}$ (micropipeta)	20.7 °C

De esta forma tenemos que la incertidumbre del MRC es:

$$U_{\text{MRC}} = \frac{0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}{2} = 0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Para el matraz volumétrico de 10 mL tenemos:

$$u_c = \frac{0.009 \text{ mL}}{2} = 0.004 5 \text{ mL}$$

$$u_{\Delta T} = \frac{(24 \text{ °C} - 21.4 \text{ °C})(10 \text{ mL})(2.1 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1})}{\sqrt{3}} = 0.003 2 \text{ mL}$$

$$U_{V_{\text{aforo}}} = \sqrt{(0.004 5 \text{ mL})^2 + (0.003 2 \text{ mL})^2} = 0.005 5 \text{ mL}$$

Para la micropipeta de 2 – 20 μL tenemos:

$$u_c = \frac{0.000 04 \text{ mL}}{2} = 0.000 02 \text{ mL}$$

$$u_{\Delta T} = \frac{(24 \text{ °C} - 20.7 \text{ °C})(0.01 \text{ mL})(2.1 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1})}{\sqrt{3}} = 4 \times 10^{-6} \text{ mL}$$

$$U_{V_{\text{aforo}}} = \sqrt{(0.000 02 \text{ mL})^2 + (0.000 004 \text{ mL})^2} = 2.04 \times 10^{-5} \text{ mL}$$

Así finalmente se calcula u_{MRC} :

$$u_{\text{MRC}} = (0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}) \sqrt{\left(\frac{0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}{100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}\right)^2 + \left(\frac{2.04 \times 10^{-5} \text{ mL}}{0.01 \text{ mL}}\right)^2 + \left(\frac{0.0055 \text{ mL}}{10 \text{ mL}}\right)^2}$$

$$u_{\text{MRC}} = 0.00033 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Incertidumbre por blanco utilizado:

Para realizar la curva de calibración las soluciones estándar son diluidas con una solución de HNO_3 al 2 % v/v, el cual es el blanco, la importancia de la determinación de éste, es verificar que no contenga cantidades por arriba del LD para el analito en la muestra.

Para tomar en cuenta el error generado por la respuesta del blanco se calcula la incertidumbre de la siguiente manera (González Chávez, 2013):

$$u_{\text{Blanco}} = \frac{S_{\text{Blanco}}}{\sqrt{n}}$$

$$S_{\text{Blanco}} = \sqrt{\frac{\sum_i (\text{blanco}_i - \overline{\text{blanco}})^2}{n-1}}$$

Donde:

u_{Blanco} es la incertidumbre del blanco en mg L^{-1} .

S_{Blanco} es la desviación estándar debida a las determinaciones del blanco en mg L^{-1}

n es el número de determinaciones del blanco realizadas.

blanco_i es el valor de cada blanco determinado en mg L^{-1}

$\overline{\text{blanco}}$ es el promedio de las determinaciones del blanco en mg L^{-1} .

Los resultados de las determinaciones del blanco para Cd $\lambda=228.8 \text{ nm}$ son las siguientes (Tabla J.5):

Tabla J.5. Resultados de los blancos para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Blanco	Concentración (mg L ⁻¹)
1	0.069 3
2	0.009 6
3	0.004 1
4	0.004 8
5	0.001 7
6	0.003 8
7	0.004 1

Así la incertidumbre aportada por el blanco es:

$$\sum_i (\text{blanco}_i - \overline{\text{blanco}})^2 = (0.069\ 3 - 0.013\ 9)^2 + \dots + (0.004\ 1 - 0.013\ 9)^2 = 0.003\ 6\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$s_{\text{Blanco}} = \sqrt{\frac{0.003\ 6\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}{7-1}} = 0.025\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$u_{\text{Blanco}} = \frac{0.025\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}{\sqrt{7}} = 0.009\ 3\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Incertidumbre de la respuesta instrumental:

Una vez obtenidas todas las fuentes de incertidumbre para Cd $\lambda=228.8$ nm, se procede al cálculo de la incertidumbre debida a la respuesta instrumental U_{C_x} :

$$U_{C_x} = \sqrt{(0.057\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^2 + (0.000\ 33\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^2 + (0.009\ 3\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^2}$$

$$U_{C_x} = 0.058\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

• Incertidumbre del método:

Una vez calculada la incertidumbre de la respuesta instrumental, se procede a calcular la incertidumbre del analito en la muestra del suelo, la cual corresponde a la incertidumbre del método. La Figura J.3 establece que las principales fuentes de

incertidumbre del método son: la respuesta instrumental, la medición de la masa de la muestra y el aforo de la muestra posterior a la digestión ácida.

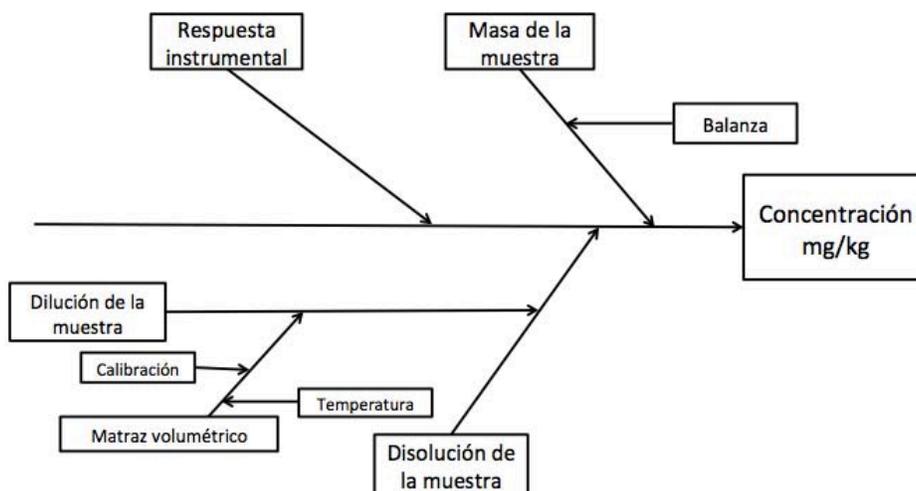


Figura J.3. Diagrama de Ishikawa de la incertidumbre del método.

La ecuación es:

$$U_{C_m} = C_m \sqrt{\left(\frac{U_{C_x}}{C_x}\right)^2 + \left(\frac{U_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_{\text{aforo } m}}}{V_{\text{aforo } m}}\right)^2}$$

$$C_m = \frac{V_{\text{aforo } m} \cdot C_x \cdot (1L \cdot g \cdot mL^{-1} \cdot kg^{-1})}{m}$$

Donde:

U_{C_m} es la incertidumbre de la concentración del analito en la muestra en $mg \cdot kg^{-1}$.

C_m es la concentración analito en la muestra en $mg \cdot kg^{-1}$.

U_{C_x} es la incertidumbre de la concentración del analito emitida por el equipo en $mg \cdot L^{-1}$.

C_x es la concentración del analito emitida por el equipo en $mg \cdot L^{-1}$.

U_m es la incertidumbre de la masa de la muestra dada en g.

m es la masa de la muestra dada en g.

$U_{V_{\text{aforo } m}}$ es la incertidumbre aportada por el matraz volumétrico con el cual se aforó la muestra en mL.

$V_{\text{aforo } m}$ es el volumen de aforo al que se lleva la muestra digerida en mL.

Sin embargo, al comparar las incertidumbres relativas de cada fuente, se demuestra que el aporte generado por la balanza y el material volumétrico no es significativo. A continuación se demuestra, tomando como ejemplo el caso del Cd $\lambda=228.8$ nm.

Para hacer el análisis más robusto, se considera la tolerancia reportada por el matraz volumétrico como la incertidumbre aportada por el aforo, y la resolución de la balanza como la incertidumbre de la masa (Tabla J.6). Se considera que C_x es de 2.5 mg L^{-1} .

Tabla J.6. Incertidumbres en el método para Cd $\lambda=228.8$ nm.

U_m	0.000 1 g
m	0.2 g
$U_{V_{\text{aforo m}}}$	0.05 mL
$V_{\text{aforo m}}$	50 mL
U_{C_x}	0.058 mg L^{-1}
C_x	2.5 mg L^{-1}

Se calcula $\frac{U_{C_x}}{C_x} \cdot 100$, $\frac{U_m}{m} \cdot 100$ y $\frac{U_{V_{\text{aforo m}}}}{V_{\text{aforo m}}} \cdot 100$, se realiza una gráfica de barras para

comparar las incertidumbres relativas (Fig. J.4).

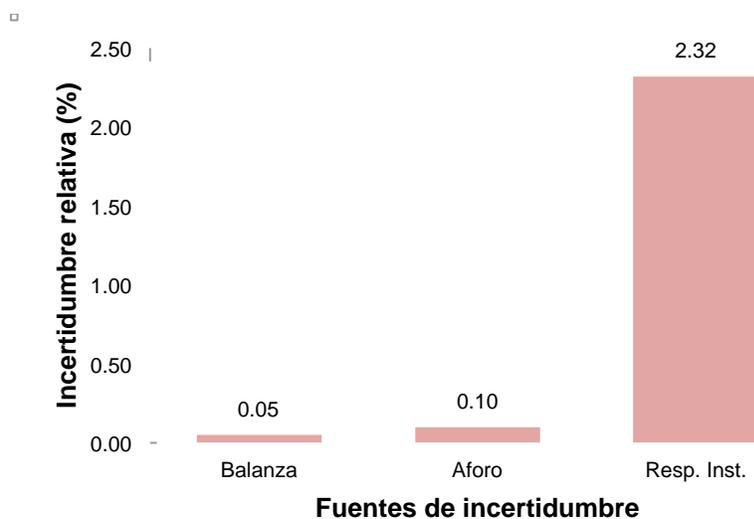


Figura J.4. Incertidumbres en el método para Cd $\lambda=228.8$ nm.

Como se puede observar en la Figura J.4, la mayor aportación a la incertidumbre proviene de la respuesta instrumental, ya que al menos es 20 veces más grande que la aportada por el aforo de la muestra, y 40 veces más grande que la aportada por la balanza al pesar la muestra.

Considerando este análisis es posible simplificar el cálculo de la incertidumbre de la siguiente manera:

$$U_{C_m} = C_m \sqrt{\left(\frac{U_{C_x}}{C_x}\right)^2}$$

$$U_{C_m} = C_m \left(\frac{U_{C_x}}{C_x}\right)$$

Así, sólo se reporta la incertidumbre expandida ($k = 2$, 95 %) del método a partir de la U_{C_x} y dependiendo de la concentración de la muestra se calcula U_{C_m} :

$$U_{\text{exp}(k=2)} = U_{C_x} \cdot k$$

Donde:

$U_{\text{exp}(k=2)}$ es la incertidumbre expandida a un intervalo de confianza del 95 % en mg L^{-1} .

U_{C_x} es la incertidumbre de la concentración del analito emitida por el equipo en mg L^{-1} .

k es el factor de cobertura reportado en el certificado de calibración.

De esta forma para Cd $\lambda=228.8$ nm, la incertidumbre expandida queda expresada:

$$U_{\text{exp}(k=2)} = (0.058 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})2 = 0.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

• **Intervalo de Incertidumbre aceptable:**

Para determinar este intervalo se calculó la incertidumbre relativa del método a partir de la $U_{\text{exp}(k=2)}$.

$$U_{rel} = \frac{U_{\text{exp}(k=2)}}{C_x} \cdot 100$$

Donde:

U_{rel} es la incertidumbre relativa en porcentaje.

C_x es la concentración del analito emitida por el equipo en mg L^{-1} .

$U_{\text{exp}(K=2)}$ es la incertidumbre expandida a un intervalo de confianza del 95 % en mg L^{-1} .

Posteriormente se realizó una gráfica teórica que muestra cómo varía la incertidumbre relativa en función de la concentración, con el fin de observar su comportamiento y ver en que intervalo la incertidumbre es menor o igual al 20 %.

A continuación se muestra la gráfica obtenida para Cd $\lambda=228.8$ nm (Tabla J.7 y Fig. J.5).

Tabla J.7. Incertidumbre relativa en función de la concentración de Cd $\lambda=228.8$ nm.

Concentración (mg L^{-1})	U_{rel} (%)
0.1	118.55
0.2	59.09
0.3	39.28
0.4	29.38
0.5	23.45
0.6	19.49
1.0	11.61
1.5	7.70
2.0	5.78
2.5	4.64
3.0	3.91
3.5	3.40
4.0	3.03
4.5	2.75
5.0	2.54

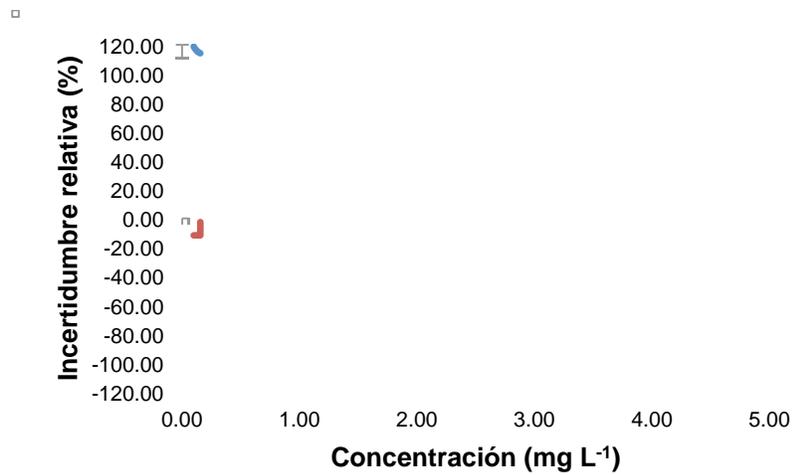


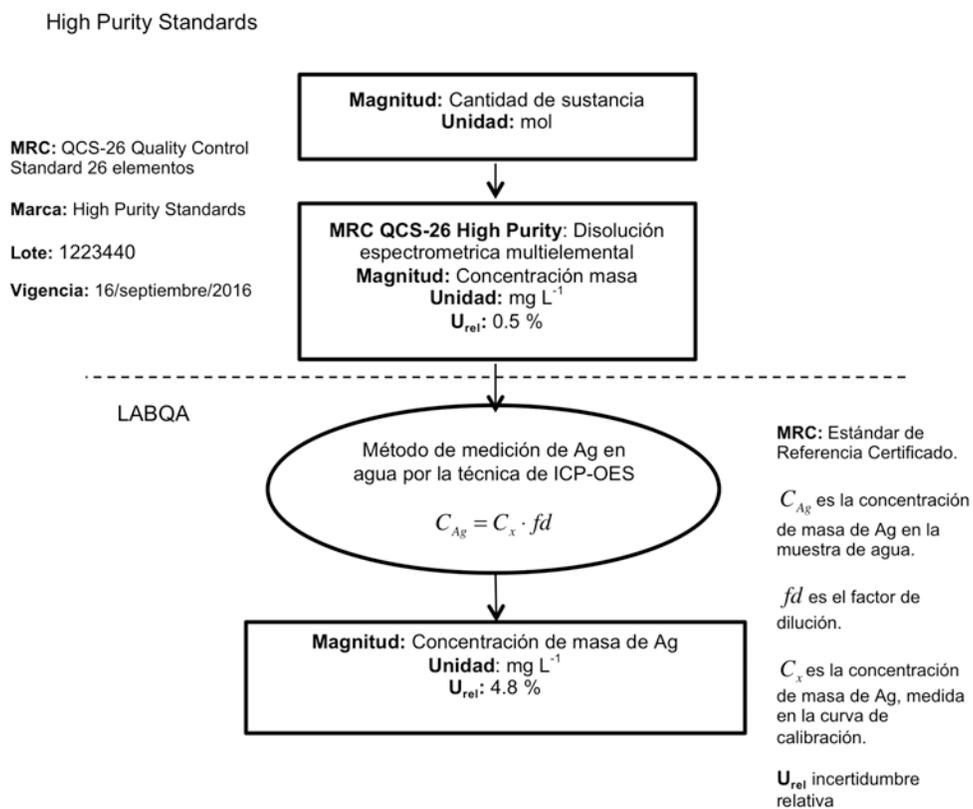
Figura J.5. Incertidumbre relativa en función de la concentración de Cd $\lambda=228.8$ nm.

Se observa que a partir de una concentración mayor a 0.6 mg L^{-1} la incertidumbre relativa es menor al 20 %, sin embargo, como el intervalo de estudio llega hasta 5.0 mg L^{-1} , el intervalo con una incertidumbre dentro de los criterios establecidos es de $(0.6 - 5.0) \text{ mg L}^{-1}$ para Cd $\lambda=228.8$ nm.

K. Documentos de la trazabilidad

A continuación se presentan los documentos de trazabilidad, en las cuales se muestran en los rectángulos: los MRC, la magnitud, mensurandos, las unidades, la incertidumbre de medida y en los óvalos: los métodos de medición o técnica empleada y modelo matemático conforme a lo establecido por la “ema” y el CENAM.

- Documento de trazabilidad para Ag $\lambda=328.0$ nm



- Documento de trazabilidad para As $\lambda=193.7$ nm

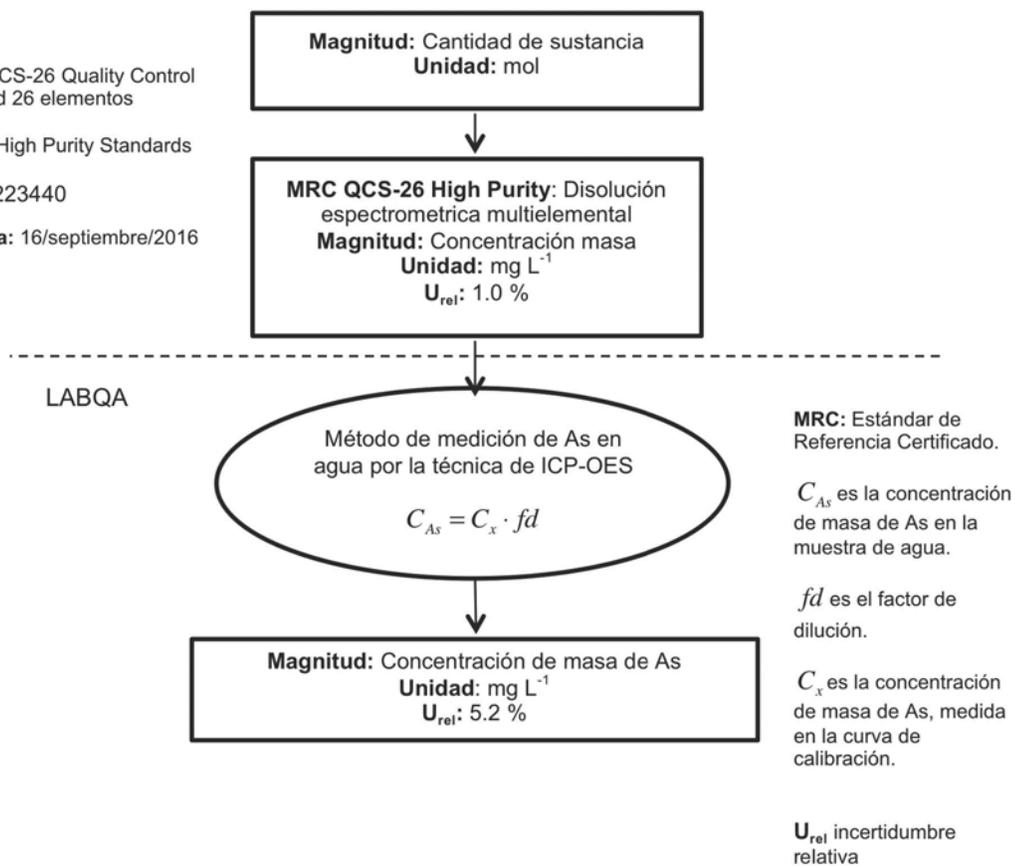
High Purity Standards

MRC: QCS-26 Quality Control Standard 26 elementos

Marca: High Purity Standards

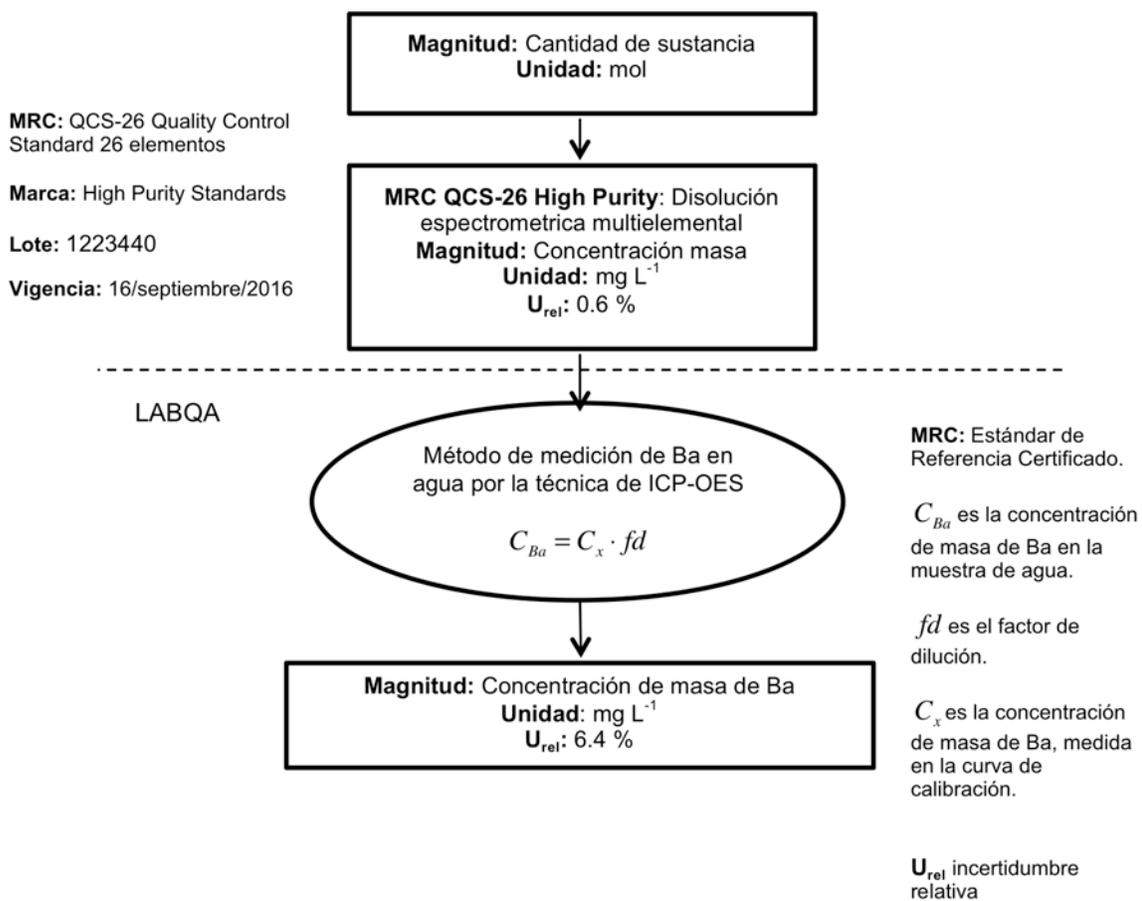
Lote: 1223440

Vigencia: 16/septiembre/2016



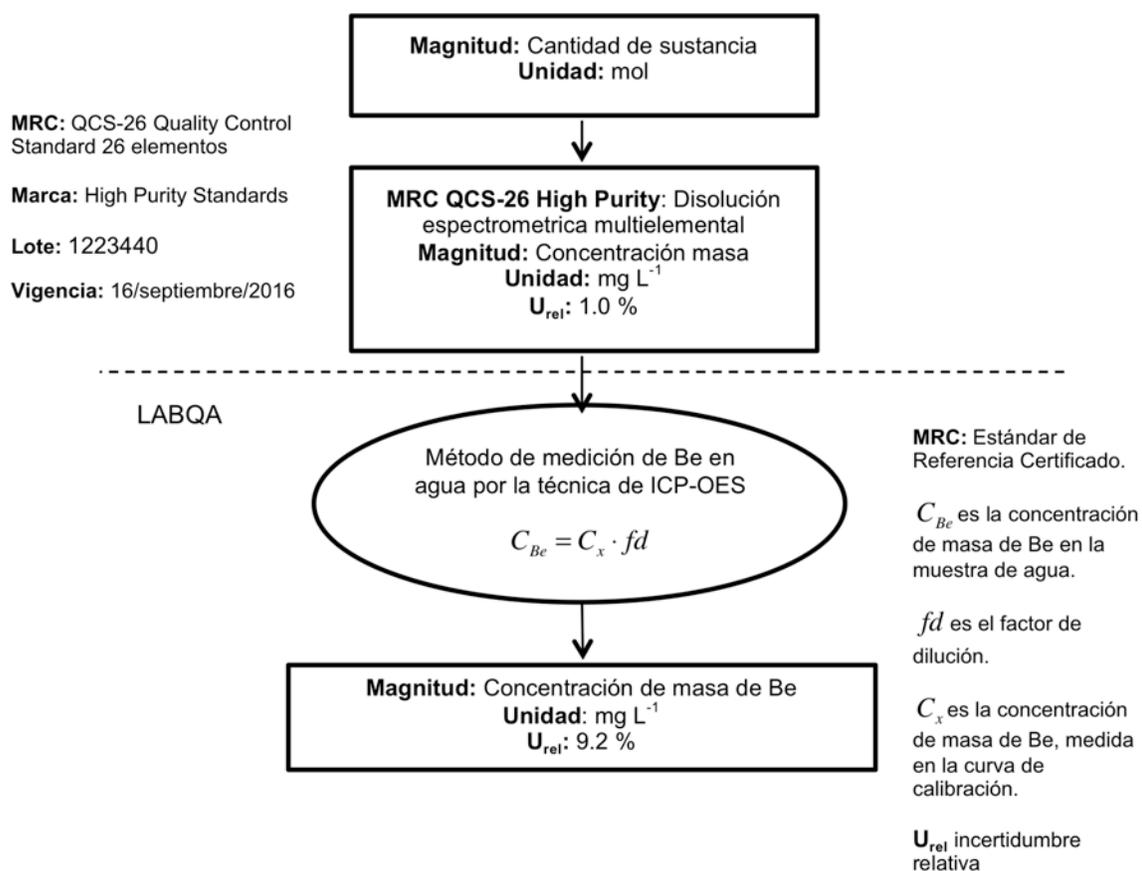
- Documento de trazabilidad para Ba $\lambda=455.4$ nm

High Purity Standards



- Documento de trazabilidad para Be $\lambda=313.0$ nm

High Purity Standards



- Documento de trazabilidad para Cd $\lambda=228.8$ nm

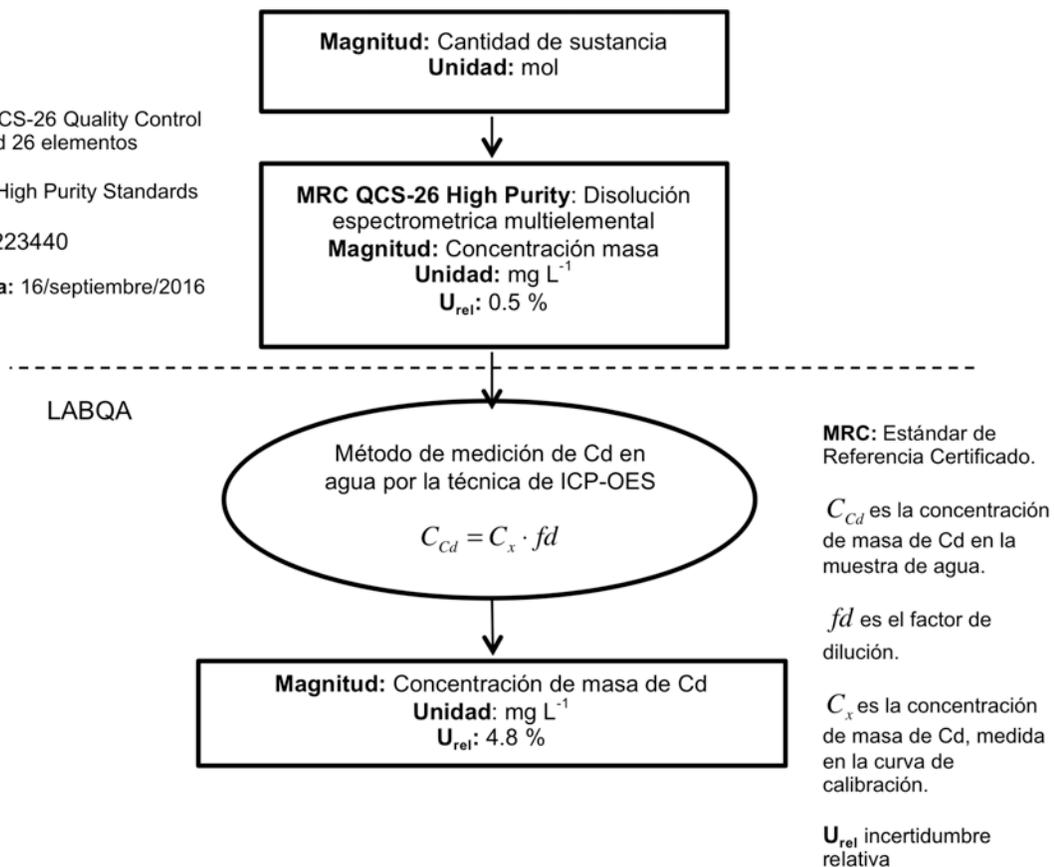
High Purity Standards

MRC: QCS-26 Quality Control Standard 26 elementos

Marca: High Purity Standards

Lote: 1223440

Vigencia: 16/septiembre/2016



- Documento de trazabilidad para Ni $\lambda=221.6$ nm

High Purity Standards

MRC: QCS-26 Quality Control Standard 26 elementos

Marca: High Purity Standards

Lote: 1223440

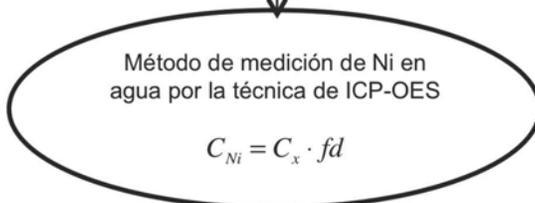
Vigencia: 16/septiembre/2016

Magnitud: Cantidad de sustancia
Unidad: mol



MRC QCS-26 High Purity: Disolución espectrométrica multielemental
Magnitud: Concentración masa
Unidad: mg L⁻¹
U_{rel}: 0.5 %

LABQA



Magnitud: Concentración de masa de Ni
Unidad: mg L⁻¹
U_{rel}: 4.0 %

MRC: Estándar de Referencia Certificado.

C_{Ni} es la concentración de masa de Ni en la muestra de agua.

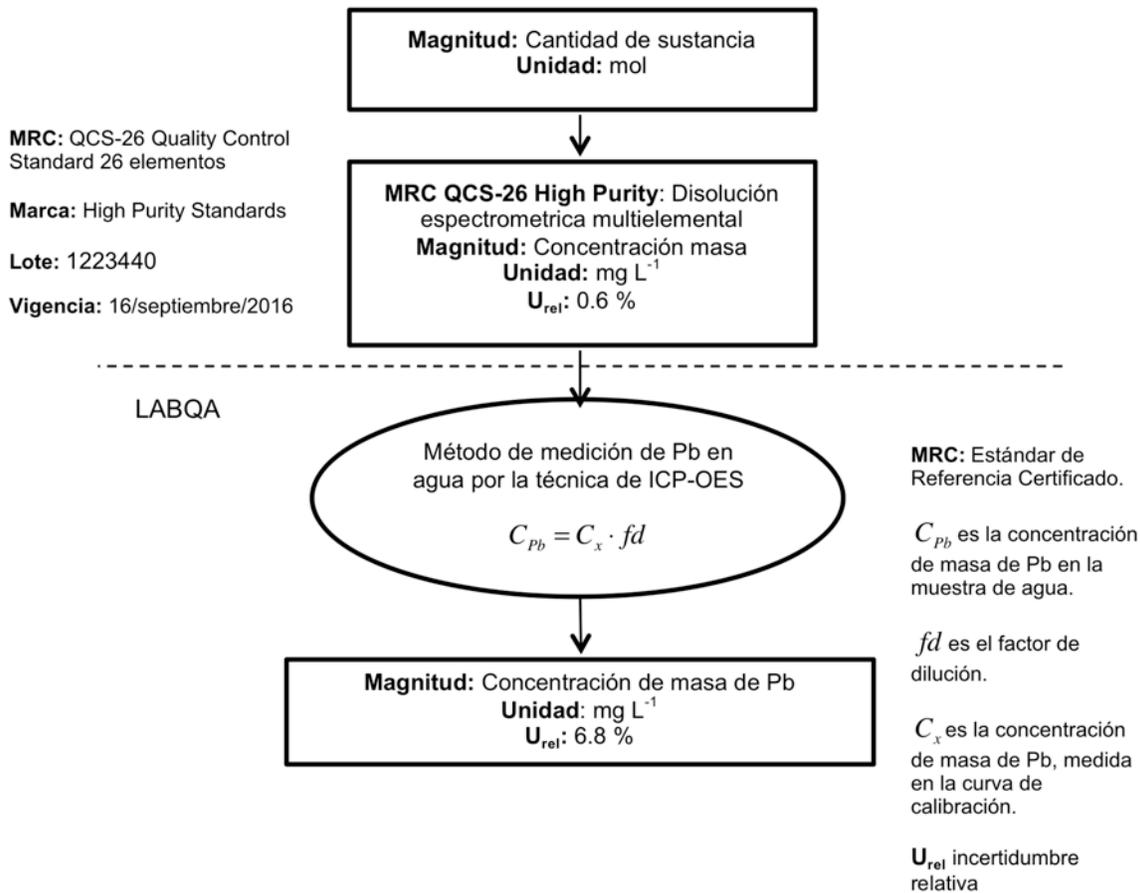
fd es el factor de dilución.

C_x es la concentración de masa de Ni, medida en la curva de calibración.

U_{rel} incertidumbre relativa

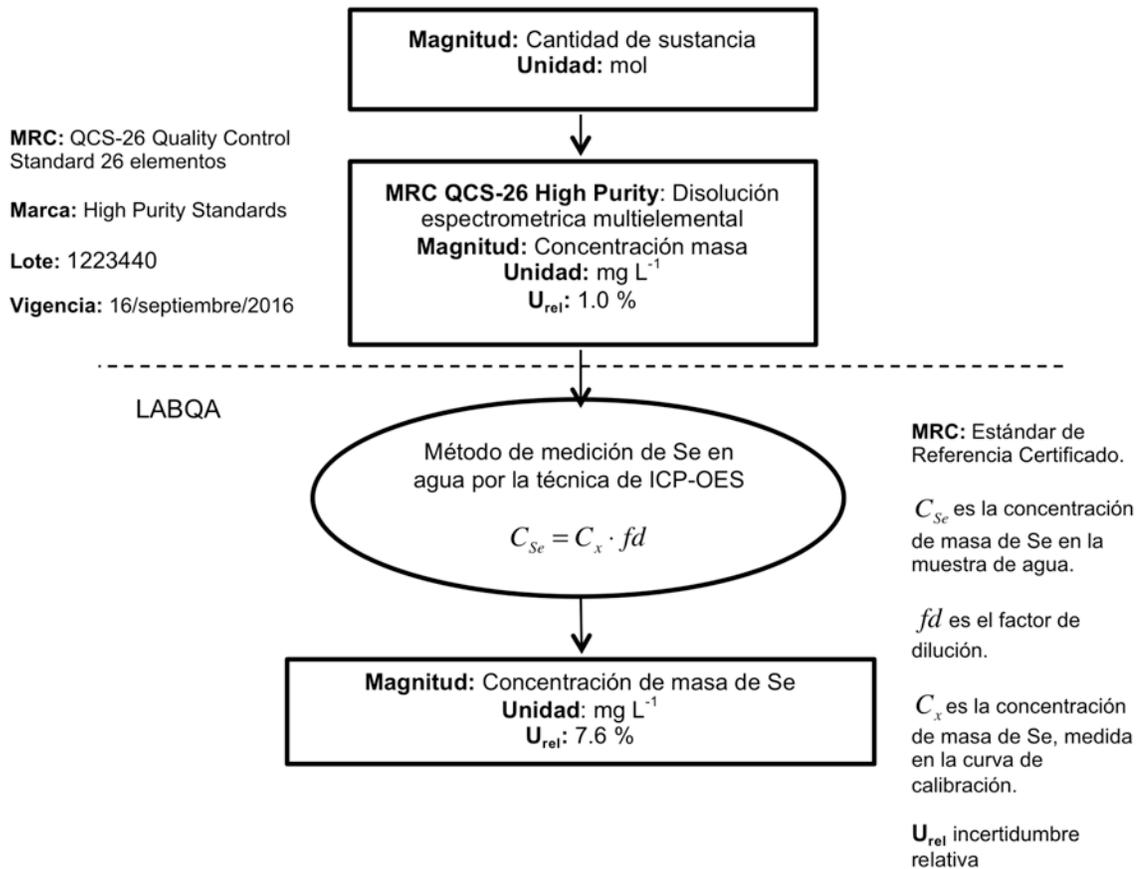
- Documento de trazabilidad para Pb $\lambda=216.9$ nm

High Purity Standards



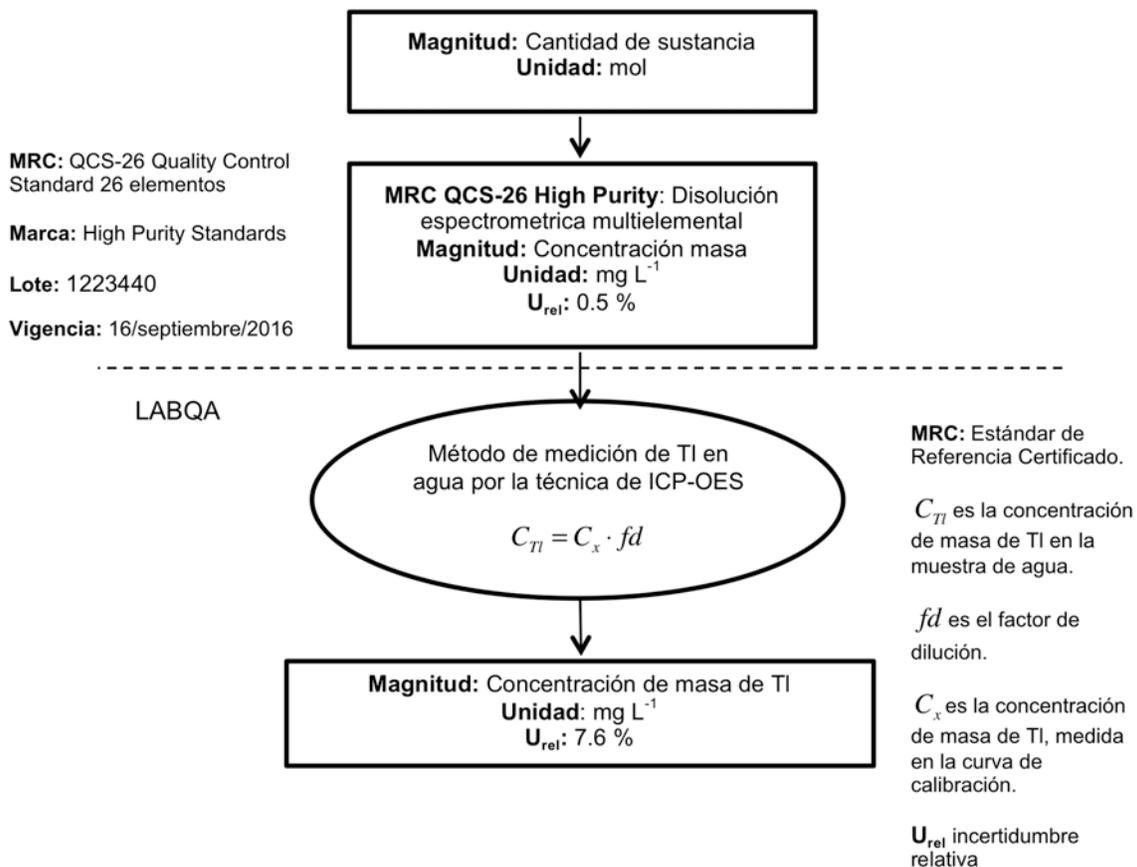
- Documento de trazabilidad para Se $\lambda=196.1$ nm

High Purity Standards



- Documento de trazabilidad para TI $\lambda=190.8$ nm

High Purity Standards



- Documento de trazabilidad para V $\lambda=292.4$ nm

High Purity Standards

MRC: QCS-26 Quality Control Standard 26 elementos

Marca: High Purity Standards

Lote: 1223440

Vigencia: 16/septiembre/2016

