



**ESCUELA POLITÉCNICA DEL EJÉRCITO**

**CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE**

**PROYECTO DE GRADO PARA LA  
OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERÍA**

**DESARROLLO DE PROCEDIMIENTOS PARA LA VALIDACIÓN  
DE MÉTODOS DE ANÁLISIS DE METALES EN AGUA  
POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

**REALIZADO POR:**

**MARÍA CRISTINA ARIAS LLUMIQUINGA**

**Sangolquí – Ecuador**

**Abril, 2008**

Sangolquí, Abril de 2008

## **CERTIFICACIÓN**

Certificamos que el presente trabajo fue realizado en su totalidad por la Srta. María Cristina Arias Llumiquinga, como requerimiento previo a la obtención del título de: INGENIERA GEOGRAFA Y DEL MEDIO AMBIENTE.

El proyecto aquí descrito no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional.

---

Ing. Paulina Guevara

DIRECTORA

---

Ing. Oliva Atiaga

COORDIRECTORA

## **Resumen**

El objetivo de este trabajo es efectuar la validación de los métodos para la determinación de cromo, plomo, magnesio, bario, vanadio, arsénico y mercurio en agua mediante espectrometría de absorción atómica.

El cromo, plomo y magnesio fueron determinados con el método de llama de aire - acetileno, el vanadio y el bario con la técnica de llama de óxido nítrico acetileno, el arsénico por la técnica de generación de hidruros y el mercurio mediante el método de vapor frío, el cual es una variación de la técnica de generación de hidruros.

Este trabajo forma parte del cumplimiento de uno de los requisitos establecidos en la ISO/IEC:17025. Para desarrollar esta investigación se tomó como referencia las Guías Eurachem: Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados y la Guía para la Determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos

En el proceso de validación de cada una de las metodologías se establecieron los valores para los parámetros de validación que determinan el rendimiento del método, como son: límite de detección, límite de cuantificación, linealidad y rango de trabajo, exactitud (veracidad y precisión), cálculo de la incertidumbre y la elaboración de gráficos de control.

En conclusión, se demostró que los métodos validados cumplen los niveles de rendimiento establecidos por las políticas de calidad del laboratorio y aseguran que, para metales como el magnesio, plomo, mercurio y arsénico; los métodos son adecuados para su aplicación en el análisis de aguas residuales, bajo las condiciones particulares y requerimientos de la legislación nacional vigente.

## Summary

The objective of this investigation is to develop the procedures for method validation for the determination of chromium, lead, magnesium, barium, vanadium, arsenic and mercury levels in water by atomic absorption spectrometry.

Chromium, lead, and magnesium were determined by the direct air – acetylene flame method; barium and vanadium by direct nitrous oxide – acetylene flame method; arsenic by hydride generation method and mercury by cold vapor method; which is a modification of hydride generation method.

This study is a requirement established in the ISO/IEC:17025. This investigation employed Eurachem Guides: The Fitness for Purpose of Analytical Methods a Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics Guide and Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Guide.

In the process of validation of each methodology, the values for the validation parameters that determine the method performance were established, like: limit of detection, limit of quantification, working and linear ranges, accuracy (trueness and precision), uncertainty estimation and control graphics.

In conclusion, it was demonstrated that the validated methods are in accordance with the levels of performance established by the politics of quality of the laboratory and assure that for metals like, magnesium, lead, mercury and arsenic; the methods are suitable for their application in the analysis of waste waters, under particular conditions and requirements of actual environmental legislation.

## **Dedicatoria**

A la memoria de mi madre.

## **Agradecimiento**

A mis padres por enseñarme que las  
puertas de la sabiduría nunca están cerradas.

A mis hermanos  
por todo el apoyo incondicional y la  
comprensión que siempre me han brindado.

A toda mi familia por ayudarme  
en los momentos difíciles

A la Ing. Paulina Guevara y la Ing. Oliva Atiaga  
por su valiosa guía en este proyecto.

Al Dr. Omar Suárez por sus aportes a este trabajo.

A mis amigos, con los que he crecido como persona.

## **Prólogo**

Este trabajo constituye la fase preliminar del proceso de acreditación del laboratorio de Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias de la Tierra y la Construcción.

La acreditación trae muchos beneficios para un laboratorio: El personal del laboratorio tiene una mayor confianza en el trabajo que realiza, se mejora la eficiencia, mejora continua del sistema de gestión del laboratorio y resolución de problemas no previstos y nuevas oportunidades de mercado, reservado solo para aquellos laboratorios que consiguen demostrar su competencia técnica obteniendo resultados válidos.

Además, hay beneficios externos, como el hecho de que los resultados serán comparables con los de diferentes laboratorios de cualquier parte del mundo, por medio de la intercomparación, se mejora en gran medida la reputación del centro y el aumento de la confianza de los clientes en los resultados de los ensayos.

Por otro lado, obtiene una mejora en los procesos debido al cumplimiento de las exigencias establecidas en la Norma y, finalmente, consigue una aceptación nacional y, si se logran los acuerdos de reconocimiento, la aceptación internacional.

El propósito de este trabajo es validar una metodología analítica para la determinación de metales en aguas con el fin de acreditar al laboratorio ante el Organismo Ecuatoriano de Acreditación.

El objetivo de la validación es probar la aptitud de los métodos, así como la capacidad del laboratorio.

## Índice de Contenido

<b>ÍNDICE DE CONTENIDO</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 1</b>	<b>5</b>
<b>DEFINICIONES</b>	
<b>1.1 Validación de Métodos Analíticos</b>	<b>5</b>
1.1.1 Definición	5
<b>1.2 Norma NTE-INEN ISO/IEC 17025:2005</b>	<b>7</b>
<b>1.3 Guías Eurachem</b>	<b>10</b>
1.3.1 Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados. ( <i>The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.</i> )	11
1.3.2 Guía para la determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos. ( <i>Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement</i> )	11
<b>1.4 Parámetros de validación de un método analítico</b>	<b>12</b>
1.4.1 Límite de detección	12
1.4.2 Límite de cuantificación	13
1.4.3 Rango de Trabajo	13
1.4.4 Exactitud	14
1.4.5 Sensibilidad	16
1.4.6 Incertidumbre de medición	17
<b>1.5 Gráficos de Control</b>	<b>18</b>
<b>1.6 Principios del Método de Análisis de Metales por Absorción Atómica</b>	<b>19</b>
1.6.1 Elementos de un espectrómetro de absorción atómica	24
1.6.2 Técnicas de medición por espectrometría de absorción atómica	25
1.6.3 Lineamientos para la determinación de metales por Espectrometría de Absorción Atómica	28
<b>1.7 Interferencias</b>	<b>29</b>
1.7.1 Interferencias espectrales	29
1.7.2 Interferencias no espectrales	30
<b>1.8 Equipo de absorción atómica</b>	<b>32</b>
<b>CAPITULO 2</b>	<b>33</b>
<b>METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE VALIDACIÓN</b>	
<b>2.1 Metodología para el cálculo del Límite de Detección</b>	<b>35</b>
<b>2.2 Metodología para la determinación del Límite de Cuantificación</b>	<b>36</b>
<b>2.3 Metodología para la determinación del Rango de Trabajo</b>	<b>37</b>



<b>2.4 Metodología para la determinación de la Exactitud</b>	<b>38</b>
2.4.1 Determinación de la veracidad	38
2.4.2 Determinación de la precisión	39
<b>2.5 Metodología para el cálculo de la incertidumbre</b>	<b>41</b>
2.5.1 Identificación de las fuentes de incertidumbre	41
2.5.2 Cálculo de la incertidumbre	42
<b>2.6 Metodología para la elaboración de gráficos de control</b>	<b>61</b>
 <b>CAPÍTULO 3</b>	 <b>66</b>
 <b>CÁLCULOS Y RESULTADOS DEL PROCEDIMIENTO DE VALIDACIÓN</b>	
<b>3.1 Resultados para la determinación del límite de detección</b>	<b>66</b>
3.1.1 Resultados para el Plomo (Pb)	66
3.1.2 Resultados para el Cromo (Cr)	68
3.1.3 Resultados para el Magnesio (Mg)	69
3.1.4 Resultados para el Bario (Ba)	70
3.1.5 Resultados para el Vanadio (V)	71
3.1.6 Resultados para el Arsénico (As)	72
3.1.7 Resultados para el Mercurio (Hg)	73
<b>3.2 Resultados para la determinación del límite de cuantificación</b>	<b>74</b>
3.2.1 Resultados para el Plomo (Pb)	74
3.2.2 Resultados para el Cromo (Cr)	74
3.2.3 Resultados para el Magnesio (Mg)	75
3.2.4 Resultados para el Bario (Ba)	75
3.2.5 Resultados para el Vanadio (V)	76
3.2.6 Resultados para el Arsénico (As)	76
3.2.7 Resultados para el Mercurio (Hg)	77
<b>3.3 Resultados para la determinación del Rango Lineal</b>	<b>77</b>
3.3.1 Resultados para el Plomo (Pb)	77
3.3.2 Resultados para el Cromo (Cr)	79
3.3.3 Resultados para el Magnesio (Mg)	81
3.3.4 Resultados para el Bario (Ba)	82
3.3.5 Resultados para el Vanadio (V)	84
3.3.6 Resultados para el Arsénico (As)	85
3.3.7 Resultados para el Mercurio (Hg)	87
<b>3.4 Resultados Exactitud</b>	<b>88</b>
3.4.1 Resultados Veracidad	88
? Resultados para el Plomo (Pb)	88
? Resultados para el Cromo (Cr)	89
? Resultados para el Magnesio (Mg)	89
? Resultados para el Bario (Ba)	89
? Resultados para el Vanadio (V)	90
? Resultados para el Arsénico (As)	90
? Resultados para el Mercurio (Hg)	90
3.4.2 Resultados para la determinación de la precisión	91
? Resultados para el Plomo (Pb)	91
? Resultados para el Cromo (Cr)	94
? Resultados para el Magnesio (Mg)	98

? Resultados para el Bario (Ba)	101
? Resultados para el Vanadio (V)	104
? Resultados para el Arsénico (As)	107
? Resultados para el Mercurio (Hg)	110
<b>3.5. Resultados para el cálculo de la incertidumbre</b>	<b>113</b>
3.5.1 Resultados para el Plomo (Pb)	113
3.5.2 Resultados para el Cromo (Cr)	115
3.5.3 Resultados para el Magnesio (Mg)	117
3.5.4 Resultados para el Bario (Ba)	119
3.3.5 Resultados para el Vanadio (V)	121
3.5.6 Resultados para el Arsénico (As)	124
3.5.7 Resultados para el Mercurio (Hg)	126
3.5.8 Reporte de la incertidumbre y límites permisibles	128
<b>3.6 Elaboración de Gráficos de control</b>	<b>130</b>
3.6.1 Resultados para el Plomo (Pb)	130
3.6.2 Resultados para el Cromo (Cr)	134
3.6.3 Resultados para el Magnesio (Mg)	138
3.6.4 Resultados para el Bario (Ba)	141
3.6.5 Resultados para el Vanadio (V)	145
3.6.6 Resultados para el Arsénico (As)	148
3.6.7 Resultados para el Mercurio (Hg)	152
<b>CAPITULO 4</b>	<b>156</b>
<b>INFORME RESULTADOS</b>	
<b>4.1 Resultados para el Plomo (Pb)</b>	<b>156</b>
<b>4.2 Resultados para el Cromo (Cr)</b>	<b>157</b>
<b>4.3 Resultados para el Magnesio (Mg)</b>	<b>158</b>
<b>4.4 Resultados para el Bario (Ba)</b>	<b>159</b>
<b>4.5 Resultados para el Vanadio (V)</b>	<b>160</b>
<b>4.6 Resultados para el Arsénico (As)</b>	<b>161</b>
<b>4.7 Resultados para el Mercurio (Hg)</b>	<b>162</b>
<b>CAPITULO 5</b>	<b>163</b>
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	
<b>5.1 Conclusiones</b>	<b>163</b>
<b>5.2 Recomendaciones</b>	<b>167</b>
<b>GLOSARIO</b>	<b>170</b>

<b>ANEXOS</b>	<b>178</b>
<b>ANEXO 1: MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE METALES EN AGUA POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.</b>	<b>178</b>
<b>ANEXO 2: LEGISLACIÓN AMBIENTAL VIGENTE</b>	<b>192</b>
<b>ANEXO 3: CONDICIONES RECOMENDADAS PARA EL USO DEL EQUIPO PERKIN ELMER AA200</b>	<b>194</b>
<b>ANEXO 4: CALIBRACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO</b>	<b>196</b>
<b>ANEXO 5: TABLA DE FISHER SNEDECOR</b>	<b>200</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>201</b>

## CAPITULO 1

### DEFINICIONES

#### 1.1 Validación de Métodos Analíticos

##### 1.1.1 Definición

“La validación de un método se puede definir como el proceso desarrollado con la finalidad de confirmar, por medio de evidencia objetiva, que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes con las que requiere la aplicación.”<sup>1</sup>

El objetivo de la validación es probar la aptitud de los métodos, así como la capacidad del laboratorio y se apoya en los parámetros estadísticos.

Se requieren métodos analíticos fiables para cumplir con las normativas nacionales e internacionales en todas las áreas de análisis. Está admitido internacionalmente que un laboratorio tome las medidas pertinentes para asegurarse de que es capaz de producir datos con el nivel necesario de calidad. Dichas medidas comprenden:

- Uso de métodos de análisis validados
- Manejo de procedimientos internos de control de calidad
- Participación en ensayos de aptitud; y
- Obtención de la acreditación según la norma internacional ISO/IEC 17025

Generalmente se considera que la validación del método está ligada estrechamente con el desarrollo del método. Por lo general, muchos de los parámetros de desempeño del método

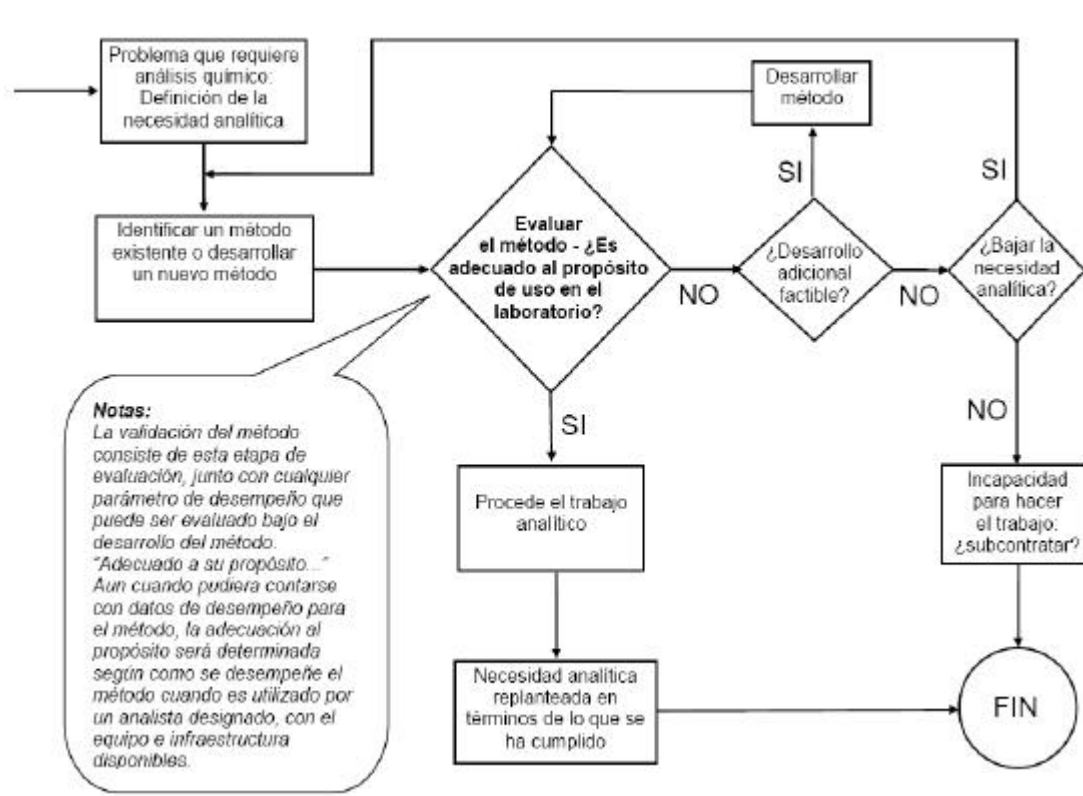
---

<sup>1</sup> EURACHEM Guide, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*

que están asociados a su validación son evaluados (Figura No.1.1), por lo menos aproximadamente, como parte del desarrollo del método.

La validación implica la determinación de las fuentes de variabilidad y del error sistemático y aleatorio de un procedimiento, no solo dentro de la calibración sino en el análisis de muestras.

Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso en un problema analítico específico, en este caso se validarán métodos para la determinación de metales en agua por espectrometría de absorción atómica.



**Figura No.1.1 Elección, desarrollo y evaluación de métodos**

**Fuente :** The Fitness for Purpose of Analytical Methods.

A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. EURACHEM Guide.

En el caso del laboratorio de Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias de la Tierra y la Construcción, los procedimientos de análisis de metales en agua se validarán en los rangos

óptimos definidos para fines medioambientales y de control de la contaminación, según la legislación vigente.

El laboratorio tiene que decidir cuáles de los parámetros de desempeño del método necesitan caracterizarse con el fin de validar el método.

Para la validación es este caso se procederá a determinar los siguientes parámetros:

- ? Límites de detección
- ? Límites de Cuantificación.
- ? Linealidad y rango de trabajo.
- ? Sensibilidad
- ? Incertidumbre de la medición.
- ? Veracidad de las mediciones obtenidas con el equipo y el procedimiento frente a los valores dados por el Material de Referencia.
- ? Precisión o repetibilidad
- ? Gráficos de Control.

Adicionalmente se desarrollarán y documentarán los procedimientos técnicos específicos para cada método de análisis.

## **1.2 Norma NTE-INEN ISO/IEC 17025:2005**

En 1987 se generan normas que son herramientas de apoyo en el desarrollo de sistemas de aseguramiento y gestión de la calidad, las normas ISO 9000. En 1982 se publica la Guía ISO 25 para el caso de los laboratorios, actualmente sustituida por la norma ISO/ IEC 17025: “Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”

La ISO/IEC 17025 ha sido preparada específicamente tomando en cuenta las actividades de los laboratorios de ensayo y calibración. Se hace más énfasis en los elementos del sistema de

la calidad y en los temas de competencia técnica pertinentes a las operaciones de un laboratorio.

Esta norma se ha elaborado por consenso internacional, opera bajo un sistema de calidad, evalúa la competencia técnica del laboratorio, los laboratorios acreditados tienen la capacidad de generar resultados válidos y hay un reconocimiento mutuo con otros laboratorios del mundo.

ISO 17025 se desarrolló para guiar a los laboratorios en la administración de calidad y requerimientos técnicos para un adecuado funcionamiento. Esta norma cumple con los requerimientos técnicos de la ISO 9001. Por lo tanto, toda organización que cumple con los requerimientos de ISO 17025 también cumple con los requerimientos de ISO 9000, pero no del modo inverso.

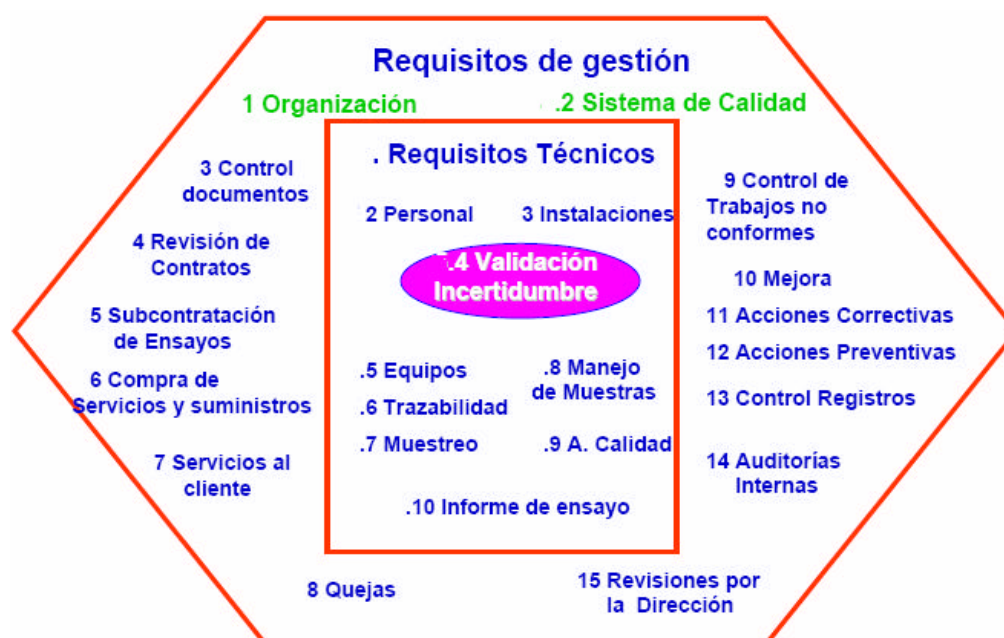
Mientras que los requerimientos de la ISO 9001 son genéricos y se pueden aplicar a todo tipo de organización, los requerimientos de la ISO 17025 son específicos para los laboratorios de ensayo y calibración. La norma trata temas tales como: la competencia técnica del personal, la conducta ética del personal, la utilización de ensayos bien definidos y procedimientos de calibración, participación en ensayos de pericia y contenidos de informes de ensayos y certificados.

Por tanto las normas de acreditación ISO 17025 tiene un propósito y contenido distinto al de la norma de certificación ISO 9001. Así, la acreditación otorga al laboratorio un reconocimiento de su competencia técnica en el alcance de su acreditación además de un sistema de calidad implementado. Mientras que la certificación con ISO 9001 de un laboratorio únicamente certifica la existencia de un sistema de la calidad implementado, no proveyendo aseguramiento de su competencia técnica.

Otro motivo para el desarrollo de la norma es el de armonizar la acreditación de los laboratorios y aceptación de la información de ensayo en todo el mundo. Todos los países que participen deberán aceptar los resultados de los ensayos realizados por los miembros acreditados de estos otros países.

La aceptación de los resultados de ensayo y de calibración entre laboratorios debería resultar más fácil si los laboratorios cumplen esta norma mediante la implantación de un Sistema de Calidad y obtienen la acreditación de organismos que han firmado acuerdos de reconocimiento mutuo con organismos equivalentes que utilizan esta norma en otros países.

Por Sistema de Calidad se entiende a la estructura organizacional, conjunto de recursos, responsabilidades y procedimientos establecidos para asegurar que los productos, procesos o servicios cumplan satisfactoriamente con el fin a que están destinados y que están dirigidos hacia la gestión de la calidad.



**Figura No 1.2 Requisitos Generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración**

**Fuente:** FARÍAS, Silvia, *Aseguramiento de la calidad*, Curso/Taller Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico a nivel trazas

El uso de esta norma facilita la cooperación entre los laboratorios y otros organismos y ayudará al intercambio de información y experiencia, así como a la armonización de normas y procedimientos.



El documento que establece las políticas de calidad y describe al sistema de calidad es el Manual de Calidad.

Los lineamientos del Sistema de Calidad que se encuentran en el Manual de Calidad del Laboratorio de Medio Ambiente del Departamento de Ciencias de la Tierra y la Construcción son obtenidos bajo la norma y contemplan los requisitos de gestión detallados en la Figura No. 1.2.

### **1.3 Guías Eurachem**

EURACHEM es una red de organizaciones en Europa cuyo objetivo es establecer un sistema internacional para asegurar la trazabilidad en mediciones analíticas y la promoción de prácticas de calidad. Esta organización provee una amplia lista de documentos con protocolos que se pueden establecer como guías en diferentes aspectos del trabajo de laboratorios analíticos.

El capítulo de Métodos de Ensayo y Calibración del Manual de Calidad del Laboratorio de Ciencias de la Tierra y la construcción especifica que la ejecución de cualquier procedimiento técnico, integrante de un ensayo que tenga que cumplir requisitos específicos para su aceptación deberá utilizar procedimientos cuya conformidad se ha comparado mediante prácticas de validación de métodos las cuales establecidos en una Guía para la validación de métodos analíticos del laboratorio.

Por las razones expuestas se eligió trabajar con las guías Eurachem, para validación de métodos de análisis y estimación de la incertidumbre ya que son aceptadas internacionalmente y además han demostrado ser aplicables para laboratorios alrededor del mundo.

### **1.3.1 Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados.** *(The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.)*

El propósito de esta guía es discutir los aspectos relacionados a la validación de métodos. La guía pretende dirigir al lector hacia los protocolos establecidos si éstos existen y cuando no, además da una introducción sencilla al proceso involucrado en la validación y proporciona algunas ideas básicas que permitan al lector diseñar sus propias estrategias de validación.

### **1.3.2 Guía para la determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos.** *(Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement)*

La Guía para la determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos proporciona una guía detallada para la evaluación de la incertidumbre en análisis químicos cuantitativos. Es aplicable a todos los niveles de precisión en todos los campos, desde análisis de rutina a investigaciones básicas y métodos empíricos.

Algunas áreas en las cuales mediciones químicas son requeridas y en donde los principios de la Guía son aplicables se enlistan a continuación:

- Control de la calidad y aseguramiento en industrias de manufactura.
- Pruebas para cumplimiento de regulaciones
- Calibración de estándares y equipos
- Mediciones asociadas al desarrollo y certificación de material de referencia
- Investigación y desarrollo

La Guía Eurachem define un modelo para la evaluación de las incertidumbres de las medidas analíticas.

De este modo se tiene una base para validar los métodos de ensayo empleados y para asegurar la calidad de los resultados obtenidos.

## 1.4 Parámetros de validación de un método analítico

### 1.4.1 Límite de detección

La señal de la prueba en blanco produce errores experimentales, y por tanto la dispersión de valores afecta el límite de detección, el límite de detección es un indicador del nivel de concentración para el cual existe suficiente confianza de que la señal observada se debe a la muestra y no al blanco.

Cuando se realizan mediciones a niveles bajos del analito es importante saber cual es la concentración más baja del analito, que puede detectarse confiablemente por el método.

Es un parámetro de mérito que nos proporciona información acerca de la presencia de un analito en una muestra dada. De hecho se lo define como la menor concentración de un analito que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada, a un dado nivel de confianza (generalmente 95%). (Farías, 2008)

También se define por diversas convenciones como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco de muestra más 3 desviaciones estándar de la media del blanco.

La Guía Eurachem define al límite de detección como: ‘El menor contenido de analito presente, que será detectado y que puede ser identificado.’

La ISO utiliza como un término general “valor mínimo detectable de la variable de estado definida” el cual en química se traduce como la “concentración neta mínima detectable”.<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup> Para obtener información de cómo calcular el límite de detección, ver el apartado 2.1

Otra definición menciona que el límite de detección es la menor concentración de un analito en una muestra que puede medirse con razonable certeza estadística, pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones establecidas por el método.

#### **1.4.2 Límite de cuantificación**

El Manual de Calidad define al Límite de cuantificación como “el contenido igual o mayor que el menor punto de concentración de la curva de calibración”

El límite de cuantificación (LoQ) estrictamente es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión, de repetibilidad y veracidad. También se define por diversas convenciones como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco de muestra más 5, 6 ó 10 desviaciones estándar de la media del blanco. Algunas veces también se conoce como “límite de determinación”.<sup>3</sup>

Es un parámetro que nos informa acerca de la menor cantidad de analito que puede ser determinada, en una muestra con un nivel de incertidumbre aceptable, a un dado nivel de confianza (generalmente 95%). (Farías, 2008)

#### **1.4.3 Rango de Trabajo**

Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse.

El rango validado es el intervalo de concentración del analito dentro del cual el método puede considerarse validado.

---

<sup>3</sup> Para obtener información de cómo calcular el límite de cuantificación, ver el apartado 3.1

Esto se refiere al intervalo de concentraciones o a los valores de la propiedad relacionada, de las disoluciones medidas realmente más que de las muestras originales. En el extremo inferior del intervalo de concentración, los factores limitantes son los valores del límite de detección y/o cuantificación. En el extremo superior del intervalo de concentración, las limitaciones serán impuestas por varios efectos que dependen del sistema de respuesta del instrumento.

#### 1.4.4 Exactitud

La exactitud expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero. La validación de un método busca cuantificar la exactitud probable de los resultados evaluando tanto los efectos sistemáticos como los aleatorios sobre los resultados.

Normalmente la exactitud se estudia en dos componentes: la “**veracidad**” y la “**precisión**”. La veracidad (de un método) es una expresión de que tan cercana se encuentra la media de un conjunto de resultados (producidos por el método) respecto del valor real. Normalmente, la veracidad se expresa en términos de *sesgo*.

El sesgo es la diferencia entre el valor esperado de los resultados de prueba y un valor de referencia aceptado. El sesgo es el error sistemático total en contraste con el error aleatorio. Puede existir uno o más componentes del error sistemático que contribuyen al sesgo. Una mayor diferencia sistemática con respecto al valor de referencia aceptado se refleja por un valor de sesgo mayor.

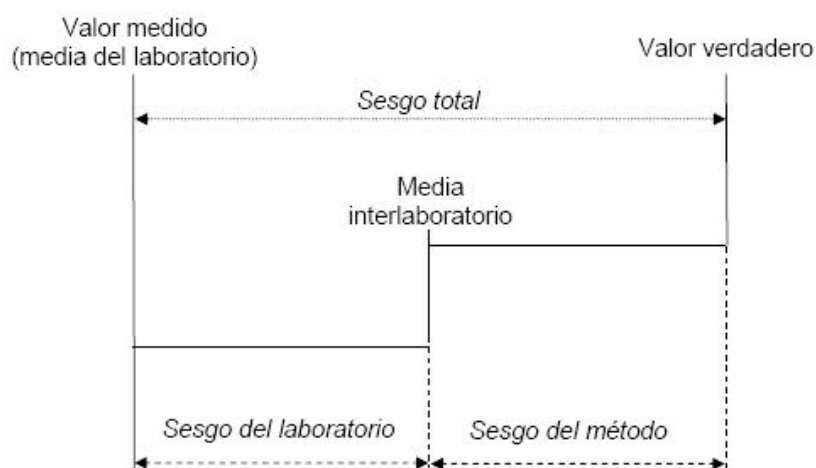
La “precisión” es una medida de que tan cercanos están los resultados unos con respecto a los otros y por lo general se expresa mediante medidas tal como la desviación estándar la cual describe la dispersión de los resultados. Adicionalmente, una expresión cada vez más común de exactitud es la “incertidumbre de medición”, la cual proporciona una figura única de expresión de la exactitud.

### 1.4.4.1 Veracidad

La evaluación práctica de la veracidad se fundamenta en la comparación de la media de los resultados de un método con relación a valores conocidos, es decir, la veracidad se determina contra un valor de referencia (o sea, un valor verdadero o un valor verdadero convencional). Se dispone de dos técnicas básicas: la verificación con respecto a los valores de referencia de un material caracterizado o de otro método caracterizado. Los valores de referencia son idealmente trazables a patrones internacionales. Para este estudio se utilizará la primera técnica mediante el uso de material de referencia.

Para verificar la veracidad utilizando un material de referencia, se determina la media de una serie de réplicas de una prueba y se compara contra el valor caracterizado del material de referencia.

El sesgo del método surge de los errores sistemáticos inherentes al método cualquiera que sea el laboratorio que lo usa. El sesgo del laboratorio surge de errores sistemáticos adicionales característicos del laboratorio y de la interpretación que éste hace del método. En forma aislada, un laboratorio puede estimar solamente el sesgo combinado (Figura No.1.3).



**Figura No. 1.3: Tipos de Sesgo**

**Fuente:** The Fitness for Purpose of Analytical Methods.

A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.

EURACHEM Guide.

Para la mayoría de los propósitos, la aceptación del sesgo debe decidirse sobre la base del sesgo total medido contra materiales o métodos de referencia apropiados, tomando en cuenta la precisión del método, la incertidumbre en los valores de los materiales de referencia y la exactitud requerida para el uso pretendido.

#### **1.4.4.2 Precisión**

El Manual de Calidad define a la precisión como la proximidad entre resultados de análisis independientes obtenidas bajo condiciones estipuladas.

Normalmente, la “precisión” se determina para circunstancias específicas las cuales en la práctica pueden ser muy variadas. Las medidas de precisión más comunes son la “repetibilidad” y la “reproducibilidad”.

Éstas representan las dos medidas extremas de precisión que pueden obtenerse. La repetibilidad (la precisión más pequeña esperada) dará una idea de la clase de variabilidad esperada cuando un método se ejecuta por un solo analista, con un equipo en un período corto de tiempo, es decir, es la clase de variabilidad que se espera entre resultados cuando una muestra se analiza por duplicado. Si la muestra se analiza por varios laboratorios para fines comparativos, entonces una medida de precisión más significativa a usarse es la reproducibilidad (ésta es la medida de precisión más grande normalmente encontrada, a pesar de que formalmente se excluye la variación con respecto del tiempo).

La precisión depende sólo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o valor especificado.

#### **1.4.5 Sensibilidad**

Ésta es la pendiente de la curva de respuesta, es decir, el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito. Cuando se

ha establecido que la respuesta es lineal con respecto a la concentración (o sea, dentro del intervalo lineal del método) y se ha determinado la intercepción de la curva de respuesta, la sensibilidad es un parámetro útil para calcular y usar en fórmulas de cuantificación.

#### **1.4.6 Incertidumbre de medición**

En el Manual de Calidad se define a la incertidumbre como el parámetro asociado con el resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que se pueden atribuir razonablemente al analito.

La Guía Eurachem lo define como un parámetro único (usualmente una desviación estándar o un intervalo de confianza) que expresa el intervalo de posibles valores sobre la base de los resultados de medición. Una estimación de la incertidumbre de medición considera todos los efectos reconocidos que influyen en el resultado; las incertidumbres asociadas a cada efecto son combinadas de acuerdo a procedimientos bien establecidos.

El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación estándar (o múltiplo dado de ella) o la amplitud del intervalo de confianza.

##### **1.4.6.1 Fuentes de Incertidumbre**

En la práctica la Incertidumbre puede ser el resultado de varias fuentes, como por ejemplo interferencias, muestreo, condiciones de almacenamiento, efectos instrumentales, pureza de los reactivos, condiciones ambientales, incertidumbre en el peso y volumen de reactivos, aproximaciones y suposiciones incorporadas el método de análisis y a procedimientos, y variaciones aleatorias.



### 1.4.6.2 Componentes de la Incertidumbre

1. Cuando un componente de la incertidumbre está expresado como una desviación estándar se la conoce como **Incertidumbre estándar**.
2. **La Incertidumbre estándar combinada** es una desviación estándar estimada igual a la raíz cuadrada positiva del total de la varianza obtenida mediante la combinación de todos los componentes de incertidumbre.
3. **La incertidumbre expandida** provee un intervalo dentro del cual el valor de la medición es dado con un alto nivel de confianza. La incertidumbre expandida es obtenida multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor  $k$ . La elección del factor  $k$  es en el nivel de confianza deseado (para un nivel de confianza del 95%,  $k$  es 2).<sup>4</sup>

## 1.5 Gráficos de Control

Un gráfico de control es una herramienta estadística utilizada para evaluar la estabilidad de un proceso. Permite distinguir entre las causas de variación.

Todo proceso tendrá variaciones, pudiendo estas agruparse en:

- ? Causas aleatorias de variación. Son causas desconocidas y con poca significación, debidas al azar y presentes en todo proceso.
- ? Causas específicas (imputables o asignables). Normalmente no deben estar presentes en el proceso. Provocan variaciones significativas.

---

<sup>4</sup> EURACHEM/CITAC Guide. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Segunda Edición. 2000

Las causas aleatorias son de difícil identificación y eliminación. Las causas específicas sí pueden ser descubiertas y eliminadas, para alcanzar el objetivo de estabilizar el proceso.

Un gráfico de control es una gráfica lineal en la que se han determinado estadísticamente un límite superior (límite de control superior) y un límite inferior (límite de control inferior) a ambos lados de la media o línea central. La media refleja el producto del proceso. Los límites de control proveen señales estadísticas que sirven para controlar la variabilidad o estabilidad de un proceso.

En la siguiente gráfica se puede apreciar un ejemplo de un gráfico de control.

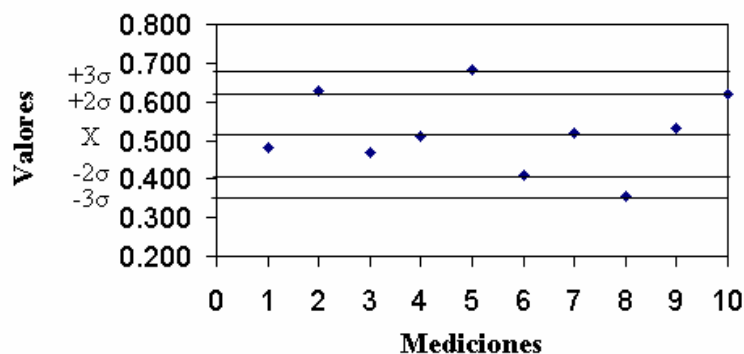


Gráfico No.1.1 Gráfico de control

## 1.6 Principios del Método de Análisis de Metales por Absorción Atómica

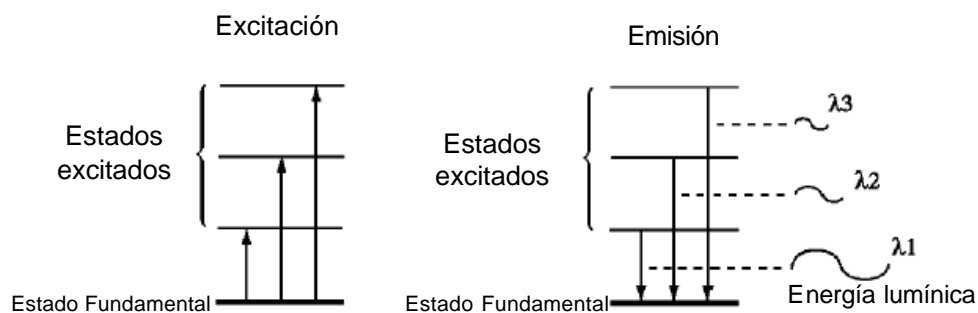
Un átomo está constituido por un núcleo rodeado de electrones. Cada elemento tiene un número específico de electrones, asociados con su núcleo a través de una estructura orbital, la cual es única para cada elemento. Los electrones ocupan posiciones ordenadas y predecibles.

La absorción atómica es el proceso que ocurre cuando los átomos en su estado fundamental absorben energía en forma de luz de una longitud de onda específica y son llevados a un estado de excitación. La cantidad de energía absorbida en esta longitud de onda aumentará cuando se incremente el número de átomos del elemento estudiado en el paso de la luz.

La configuración orbital normal del átomo, es conocido como “estado fundamental”, es la configuración más estable y de menor energía. Si energía de magnitud correcta es aplicada al átomo, esta será absorbida por el átomo, y el electrón de la última órbita será llevado a una configuración menos estable o a un “estado excitado”. Este estado es inestable, el átomo retornará inmediata y espontáneamente a su estado fundamental. El electrón regresara a su posición orbital inicial y estable y la energía radiante equivalente a la cantidad de energía inicialmente absorbida en el proceso de excitación será emitida.

La longitud de onda de la energía radiante emitida está directamente relacionada con la transición electrónica que ocurrió. Cada elemento tiene una estructura electrónica única, la longitud de onda emitida es una propiedad única de cada elemento.

La configuración orbital puede ser compleja, hay muchas transiciones electrónicas que pueden ocurrir, cada transición resultante en la emisión de energía en una longitud de onda característica, es ilustrada en la figura No. 1.4



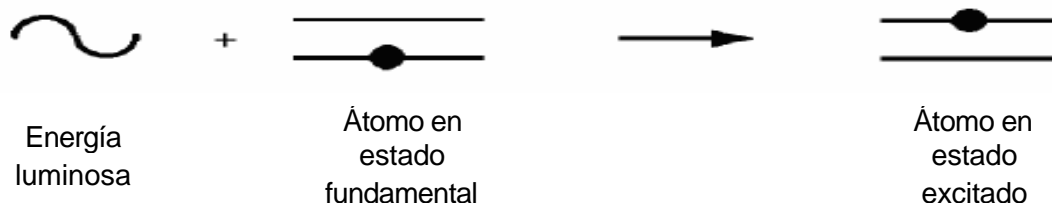
**Figura No. 1.4 Transiciones**

**Fuente:** Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, BEATY, Richard y KERBER, Jack.

La energía absorbida en el proceso de excitación y la energía emitida en el proceso de retorno al estado fundamental puede ser medida y usada con propósitos analíticos.

Si la luz de una longitud de onda adecuada choca con un átomo libre y en su estado fundamental, el átomo puede absorber energía y entrar en un estado excitado en un proceso conocido como absorción atómica.

Este proceso se ilustra en la Figura 1.5. La luz la cual es la fuente de excitación del átomo es simplemente una forma específica de energía. La capacidad del átomo de absorber longitudes de onda específicas es utilizada en la espectroscopia de absorción atómica. En este caso se define a la absorción como el proceso por el cual una especie, en un medio transparente, capta selectivamente ciertas frecuencias de la radiación electromagnética.



**Figura No. 1.5 Proceso de absorción atómica**

**Fuente:** Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, BEATY, Richard y KERBER, Jack.

La Espectrometría es la medida de la cantidad de energía radiante absorbida por los átomos a longitudes de onda específicas. La relación entre la cantidad de energía absorbida y la concentración del analito en estándares con concentraciones conocidas puede ser usada para determinar concentraciones desconocidas mediante la medición de la cantidad de energía absorbida.

Por lo tanto la Espectrometría de Absorción Atómica (E.A.A) es una técnica de análisis instrumental, capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos comprendidos en el sistema periódico.

Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, siendo los

distintos procedimientos utilizados para llegar al estado fundamental del átomo lo que diferencia las técnicas y accesorios utilizados.

La técnica de atomización más usada es la de A.A con llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno.

Otra metodología denominada generación de hidruros aprovecha la cualidad de algunos elementos tales como As, Sb, Sn, Se, Bi y Te de formar hidruros volátiles bajo un ambiente reductor, los que una vez generados en condiciones especiales son trasladados por un gas portador a una celda de cuarzo la que es calentada a una temperatura optimizada para producir la atomización del analito a medir. Una variante la constituye la técnica de vapor frío, que aprovecha la facultad del mercurio de emitir vapores monoatómicos a temperatura ambiente.

En todas estas técnicas de AA se produce la absorción de energía de longitud de onda adecuada y una cuantificación similar por el sistema óptico y electrónico del espectrómetro al que se encuentra adosado el accesorio correspondiente, o sea nebulizador / quemador en llama, horno de grafito ó generador de hidruros / vapor frío.

Todas las metodologías citadas son muy versátiles y contando con un buen surtido de lámparas permite abordar campos analíticos en áreas como química clínica, toxicología, medio ambiente, metalurgia, bromatología, industria farmacéutica, edafología, etc.

Las medidas cuantitativas, en métodos de absorción atómica están basadas en la **Ley de Beer**, esta ley nos dice que cuando un haz de luz atraviesa un medio absorbente de espesor constante, la cantidad de energía luminosa absorbida por el medio varía en forma directamente proporcional a la concentración del absorbente en el medio, esta ley se define mediante la siguiente función:

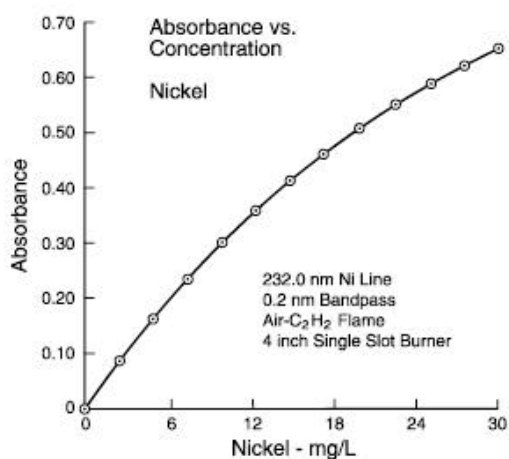
$$C=kA$$

En donde C es la concentración del analito, A la absorbancia obtenida y k es una constante.

En absorción atómica, por lo general la ley de Beer se aplica mediante una regresión lineal, por lo tanto la relación entre concentración y absorbancia está dada por:

$$A = mC + b$$

Donde: m es la pendiente de la curva de regresión y b es el intercepto en el eje de las ordenadas.



**Figura No. 1.6**

**Relación de absorbancia vs. concentración para el níquel**

**Fuente:** Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy

The Perkin-Elmer Corporation

Sin embargo, muchos elementos, particularmente en altas concentraciones, la relación entre concentración y absorbancia no es lineal. La Figura No. 1.6 muestra la relación entre concentración y absorbancia para el níquel.

Hay muchas razones para que esto ocurra, incluyendo la pérdida de luz, variación de la temperatura y espacio en la celda de absorción, etc.

### 1.6.1 Elementos de un espectrómetro de absorción atómica

Hay cinco elementos básicos en un instrumento de absorción atómica (Figura No. 1.7):

1. Una fuente de luz que emite el espectro del elemento de interés, en este caso se utilizará una lámpara de cátodo hueco, este tipo de fuente de radiación es de las ampliamente difundidas en la EAA. Las lámparas de cátodo hueco (LCH o HCL [*Hollow Cathode Lamp*]) consisten de un cilindro de vidrio sellado al vacío y con un gas inerte en su interior. Dentro de este mismo cilindro se encuentran dos filamentos; uno de ellos es el cátodo y el otro el ánodo. El ánodo generalmente es un alambre grueso hecho de níquel o tungsteno, el cátodo es en forma de un cilindro hueco, en el interior del cual se encuentra depositado en forma de una capa el elemento metálico que se va a excitar.
1. Una “celda de absorción” en donde átomos de la muestra son producidos (flama, horno, etc.)
2. Monocromador (selector de longitud de onda), tiene como finalidad controlar la “pureza” de la radiación emitida consiguiendo el menor ancho de banda de longitud de onda posible, consta de un conjunto de lentes, espejos y ranuras para dispersar, separar, enfocar y restringir la radiación no deseada.
3. Un detector, el cual mide la intensidad de la luz e intensifica la señal
4. Pantalla que muestra la lectura después que ha sido procesada

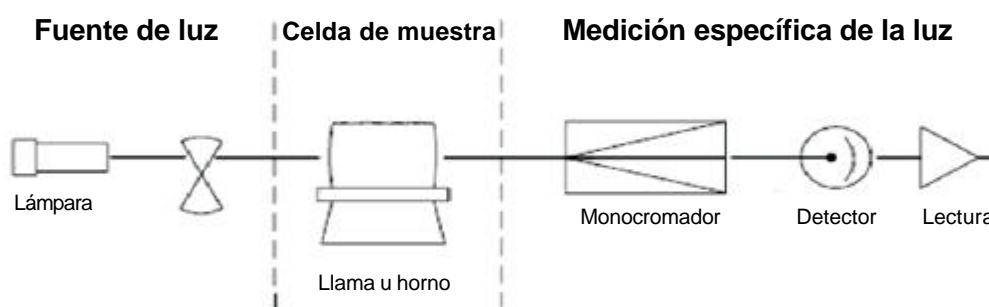


Figura No. 1.7

#### Elementos básicos de un instrumento de absorción atómica

Fuente: Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy,  
The Perkin-Elmer Corporation.

## **1.6.2 Técnicas de medición por espectrometría de absorción atómica**

### **1.6.2.1 Espectrometría de Absorción Atómica de Llama (FAAS)**

La técnica de absorción atómica en flama en una forma concisa consta de lo siguiente:

La muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido.

Las gotas formadas son conducidas a la flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración.

La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega al monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega al detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura.

La llama es el resultado del proceso de combustión, en el cual se identifican dos elementos: el combustible y el oxidante, en el caso del método de aire – acetileno, el primero tiene las funciones de oxidante mientras que el acetileno sirve como combustible; en el método de óxido nitroso – acetileno, el óxido es el oxidante.

Mientras que la mayoría de las técnicas espectroscópicas se utilizan para el estudio y caracterización de moléculas o iones en su entorno cristalino, la espectrometría de absorción atómica se usa casi para el análisis de átomos. Por consiguiente, la técnica resulta casi insuperable como método de análisis elemental de metales.



### 1.6.2.2 Espectrometría de absorción atómica por vapor frío (CV AAS)

Los átomos de los elementos analizados con Absorción Atómica no pueden existir como átomos libres y en su estado fundamental a temperatura ambiente, por lo cual deben ser calentados para romper los enlaces que los mantienen en forma de moléculas. La única excepción notable a esto es el mercurio.

Los átomos libres de mercurio pueden existir a temperatura ambiente, por lo tanto el mercurio puede ser medido por absorción atómica sin calentar la celda.

La técnica del vapor frío es usada para la determinación de mercurio. Dependiendo de la forma en la que este está presente en la muestra. La muestra es tratada químicamente (digestada) para llevar al mercurio al estado de ión en una solución ácida. Un reductor colocado en la muestra reduce al mercurio a estado metálico. Desde que el mercurio adquiere una volatilidad apreciable, aun en temperatura ambiente, el vapor de mercurio metálico puede ser conducido de la solución, por el vapor de un gas inerte, al atomizador de tubo de cuarzo (*QTA*), donde la absorción atómica es medida.

Los reductores que son usados comúnmente en la técnica del vapor frío son el Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) y el  $\text{SnCl}_2$ . En este estudio, se utilizó como reductor  $\text{NaBH}_4$ .

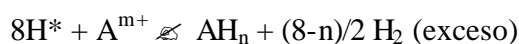
El mercurio volátil es conducido del frasco de reacción haciendo pasar argón a través de la solución. Los átomos de mercurio son conducidos en el flujo de gas a través del tubo conectado a la celda de absorción, la cual es colocada en el paso de luz del espectrómetro de absorción atómica.

Algunas veces la celda es calentada un poco para evitar la condensación del agua pero de otra forma la celda permanece completamente sin calentar.

### 1.6.2.3 Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS)

La técnica de GH-AAS consta de tres etapas fundamentales: la generación y volatilización del hidruro, la transferencia del mismo y su posterior atomización en el espectrómetro de Absorción Atómica.

La generación del hidruro se consigue tratando la muestra que contiene arsénico con una disolución de Borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) en medio ácido (HCl).



Donde H\* es el hidrógeno nascente, "A" es el elemento formador de hidruro y "m" su estado de oxidación.

Si bien, el reductor utilizado universalmente es el Borohidruro de sodio, la reacción es completa y rápida cuando se trata de la especie inorgánica As (III), en el caso de As(V) y las especies orgánicas Monometilarsénico (MMA) y Dimetilarsénico (DMA), la reacción es muy lenta por lo que es necesaria una reducción previa, para lo cual se utiliza yoduro de potasio o L-cisteína.

Los productos gaseosos son llevados a la celda de muestreo en el paso de la luz del espectrómetro de absorción atómica. Al contrario de la técnica del mercurio, los productos gaseosos no son átomos libres del analito sino hidruros volátiles. Estas especies moleculares no son capaces de causar absorción atómica. Para disociar el gas de los hidruros en átomos libres, la celda de muestreo debe ser calentada.

### 1.6.3 Lineamientos para la determinación de metales por Espectrometría de Absorción Atómica

#### 1.6.3.1 Concentración característica

La concentración característica en absorción atómica es definida como la concentración de un elemento (expresado en mg/L) requerido para producir un señal de 1% de absorción (0.0044 unidades de absorbancia)<sup>5</sup>. Mientras las mediciones sean efectuadas en el rango lineal, la concentración característica puede ser determinada mediante la lectura de la absorbancia de una concentración conocida de un elemento y aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración\_característica} = \frac{\text{Conc\_del\_Std} \cdot 0.0044}{\text{Absorbancia\_medida}}$$

Los valores de concentración característica son diferentes para cada metal a diferentes longitudes de onda.

Conocer la concentración característica permite al operador predecir el rango de absorbancia el cual será observado para un rango de concentración de un elemento de interés.

#### 1.6.3.2 Concentración característica de chequeo

La concentración característica de chequeo es la concentración de un elemento (en mg/L) que producirá una señal de aproximadamente 0.2 unidades de absorbancia, bajo las condiciones óptimas a la longitud de onda indicada.

---

<sup>5</sup> BEATY, Richard y KERBER, Jack, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, Perkin Elemer Corporation, Segunda Edición. U.S.A, 1993.

Usando la concentración característica de chequeo, el operador puede determinar si los parámetros instrumentales y si el equipo está trabajando según las especificaciones.

Las condiciones óptimas de trabajo para cada metal para el equipo de absorción atómica Perkin Elmer AA200 se encuentran tabuladas en el Manual de operación del equipo y fueron resumidas en el Anexo 3.

## **1.7 Interferencias**

### **1.7.1 Interferencias espectrales**

Las interferencias espectrales son originadas, por señales alteradas de la longitud de onda de radiación electromagnética seleccionada. Esta alteración tiene diferentes orígenes y son los siguientes.

- 1. Traslapamiento de líneas atómicas.-** En EAA se hace incidir radiación de longitud de onda que corresponde exactamente a la longitud de onda requerida para efectuar una transición específica en los átomos de la especie absorbente. Aunque en teoría existe la posibilidad de que otra especie atómica que no es la que se está analizando absorba la radiación incidente, esta posibilidad es sumamente difícil de que se llegue a presentar debido a que las líneas de absorción de los átomos son sumamente agudas, además de que se tiene bien documentada toda la información de las líneas espectrales de los diferentes elementos, por lo cual casi siempre se sabe de antemano cuando pudiese llegar a ocurrir esta eventualidad.
- 2. Interferencia por dispersión por partículas.-** Cuando la solución aspirada hacia el quemador tiene un gran número de sólidos disueltos, es probable que se tenga interferencia por dispersión por partículas. Este tipo de interferencia se

debe a que si el número de partículas sólidas que llegan al quemador es demasiado grande es posible que no ocurra en forma completa todos los pasos que producen la descomposición de las partículas que se encuentran en solución.

### 1.7.2 Interferencias no espectrales

Las interferencias no espectrales son aquellas que causan errores y que pueden dar origen a lecturas mayores o menores a los valores normales. Las interferencias de este tipo son las que se detallan a continuación:

1. **Interferencia por ionización-** Como ya se ha mencionado con anterioridad, en la flama ocurren una serie de eventos que conducen a la formación de átomos a partir de compuestos en solución, sin embargo, cuando la temperatura de la flama es muy alta y/o el elemento pierde fácilmente uno o más de sus electrones más exteriores ocurre la ionización.

La ionización es indeseable debido al error que causa en las lecturas del analito. Considérese el caso del Sodio atómico y del Sodio ionizado; en este último caso el Sodio ha perdido su electrón más externo y se encuentra cargado positivamente. Espectroscópicamente las dos formas de Sodio son completamente diferentes por lo que al hacer incidir radiación de longitud de onda específica esta será absorbida por Sodio atómico más no por el sodio ionizado, ya que los niveles energéticos de este son diferentes. Obviamente esto conlleva a una subestimación en la lectura del analito. La ionización se presenta en los alcalinos, alcalinotérreos, lantánidos y algunos otros elementos de bajos potenciales de ionización.

Entre los metales, los alcalinos, que corresponden a la columna I de la tabla periódica, entre ellos cabe mencionar al Li, Na, K. Los elementos de las columnas II y III reciben el nombre de alcalinotérreos y térreos respectivamente, ejemplos de estos metales son: Mg y Ba.

Por ejemplo en el caso del Bario y Vanadio la ionización puede ser controlada mediante la adición de cloruro de potasio a los estándares y a las muestras.

2. **Interferencia por propiedades físicas de las soluciones.-** Para que dos soluciones de la misma concentración den iguales lecturas de absorbancia deben tener la misma velocidad de aspiración hacia la flama y la proporción de líquido aspirado que finalmente llega al quemador debe ser constante. Considérese por ejemplo que se va a determinar contenido de calcio en una miel. Lógicamente la muestra sin diluir no puede ser aspirada directamente, ya que no puede ser succionada a través del capilar del nebulizador. Si esta se diluye se puede lograr que la muestra sea aspirada, pero al emplearse estándares de calcio preparados con alguna sal de calcio y agua destilada, la proporción de solución aspirada que llega al quemador es diferente en muestras y estándares.
  
3. **Interferencias por volatilización de soluto.-** El solvente que acompaña al analito y de más sales, es evaporado en la cámara de nebulización o inmediatamente después de que ha alcanzado la flama, por lo que ocurre en la parte más baja del quemador la formación de partículas sólidas que posteriormente se descomponen hasta la formación de átomos y entidades más simples. Posteriormente a la solvatación y formación de partículas sólidas, ocurre la descomposición de las sales y la formación de átomos. Esto no siempre ocurre así, cuando las sales formadas son de carácter refractario, esto es resisten la descomposición a átomos y entidades más simples si la temperatura no es lo suficientemente alta. La formación de entidades químicas de resistencia a la volatilización en flamas comunes origina interferencias, ya que no permiten que el analito sea atomizado eficientemente. Esto ocurre con elementos como el bario y el vanadio.

## **1.8 Equipo de absorción atómica**

El equipo disponible en el laboratorio de Medio Ambiente y utilizado para la validación de los métodos de análisis es el Perkin Elmer modelo AA200.

Para las técnicas de medición con llama según las especificaciones del fabricante se configuró el equipo para la lectura de tres (3) replicas, con un tiempo de integración de 3 segundos y el tiempo de retraso en la lectura de cinco (5) segundos.

Para los métodos de generación de hidruros y vapor frío para elaborar las curvas de calibración, se utilizó una (1) replica, con un tiempo de integración de diez (10) segundos.

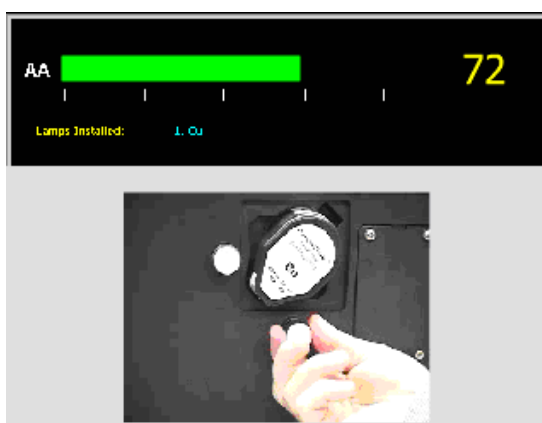
## CAPITULO 2

### METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

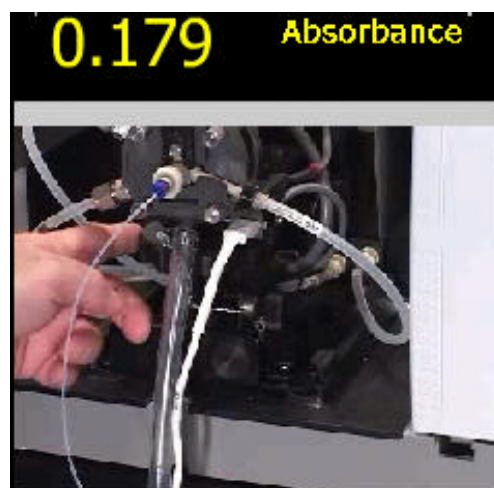
Para el cálculo de cada uno de los parámetros de validación se utilizó los procedimientos descritos en la Guía Eurachem, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*.

En cuanto a la metodología utilizada para el análisis se recurrió a los manuales dados por el fabricante y a libro *Standar Methods Standard Methods for the examination of water and wastewater*.

En lo relativo al uso del equipo, al momento de instalar las lámparas se procedió a alinearla como se muestra en la Figura No. 2.1 hasta obtener la máxima energía.



a) Procedimiento para alinear la lámpara



b) Procedimiento para alinear el quemador

Figura No. 2.1 Procedimiento para optimizar el método



Para cada uno de los metales se obtuvo los siguientes valores de energía para la lámpara de cátodo hueco al momento de optimizar el equipo:

**Tabla 2.1 Valores de energía para las lámparas de cátodo hueco**

<b>Metal</b>	<b>Valores</b>
Plomo	76
Cromo	96
Magnesio	83
Bario	82
Vanadio	91
Arsénico	33
Mercurio	53

Para optimizar el método de análisis se procedió a aspirar la solución de chequeo de cada uno de los metales y ajustar el sistema del quemador mientras se controla la absorbancia en la pantalla, la solución de chequeo debe obtener una absorbancia igual a  $0.2 \pm 20\%$ .<sup>6</sup>

Para cada uno de los metales se obtuvo en promedio los siguientes valores de absorbancia al momento de optimizar el equipo con cada una de las soluciones de chequeo:

**Tabla 2.2 Valores de absorbancia para la solución de chequeo**

<b>Metal</b>	<b>Concentración</b>	<b>Absorbancia</b>
Plomo	8 ppm	0.140*
Cromo	4 ppm	0.176
Magnesio	0.15 ppm	0.190
Bario	20 ppm	0.195
Vanadio	90 ppm	0.160
Arsénico	25 ppb	0.187

<sup>6</sup> *AAAnalyst 200 Users Guide*, PerkinElmer Instruments LLC, 2002

<b>Metal</b>	<b>Concentración</b>	<b>Absorbancia</b>
Mercurio	250 ppb	0.180

\*El fabricante indicó que, para el plomo los valores la absorbancia para la solución de chequeo son obtenidos con una lámpara de descarga, por lo tanto el valor de absorbancia de 0.14 es adecuado.

Elementos como el Bario y el Vanadio se determinaron adicionando 2 mL de una solución de Cloruro de Potasio (disolver 250 g de KCl en agua y diluir a 1000 mL) por cada 100 mL del estándar para controlar la ionización. Los estándares de Mercurio fueron estabilizados mediante la adición de una gota de solución de  $\text{KMnO}_4$  (disolver 5 g de  $\text{KMnO}_4$  en agua desionizada y aforarlo a 100 mL) a cada estándar.<sup>7</sup>

Los valores de concentración para cada uno de los estándares que se utilizaron, se describen detenidamente en el apartado 3.1. La elección de las concentraciones se basó en el conocimiento de la concentración característica de cada elemento.<sup>8</sup> Así por ejemplo, el cromo posee una concentración característica de 0.078 mg/L, por lo tanto el primer estándar preparado fue de 0.1 mg/L, esperando una absorbancia aproximada a 0.006 unidades.

## **2.1 Metodología para el cálculo del Límite de Detección**

El límite de detección, se define como la cantidad o concentración más pequeña de un analito que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada con exactitud.

Para calcular el límite de detección se analizan 10 blancos de muestra independientes medidos una vez cada uno, se obtiene la lectura de su absorbancia y se calcula la desviación estándar respectiva

---

<sup>7</sup> Los métodos de análisis se encuentran descritos en el Anexo 1.

<sup>8</sup> Ver el apartado 1.6.3

El límite de detección puede ser estimado multiplicando por tres la desviación estándar de la concentración de un blanco tomando un número de lecturas no menor de 10.<sup>9</sup> De esta forma, el límite de detección se calcula mediante la expresión:

$$X_{(LoD)} = X_{(B)} + 3 \text{ sigma }_{(B)} \quad (1)$$

Donde:

$X_{(B)}$  : Señal del blanco

Posteriormente mediante la ecuación de regresión se obtiene el valor del límite de detección en valores de concentración (mg/L)

## 2.2 Metodología para la determinación del Límite de Cuantificación

El límite de cuantificación de un procedimiento analítico, es la concentración más baja de analito en una muestra que puede ser determinada cuantitativamente con un nivel aceptable de precisión y exactitud. Este se establece cuando es necesario especificar el límite más bajo de las medidas en el rango de trabajo del método, que permite obtener un nivel aceptable de exactitud

Se analizan 10 blancos de muestra independientes medidos una vez cada uno. El límite de cuantificación puede ser estimado multiplicando por cinco veces la desviación estándar de la concentración de un blanco tomando un número de lecturas no menor de 10. De esta forma, el límite de detección se calcula mediante la expresión:

$$X_{(LoQ)} = X_{(B)} + 5 \text{ sigma }_{(B)} \quad (2)$$

---

<sup>9</sup> EURACHEM Guide, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. Editor: H. Holcombe, LGC, Teddington: 1998.

Donde:

$X_{(B)}$  : Señal del blanco

Posteriormente mediante la ecuación de regresión se obtiene el valor del límite de cuantificación en valores de concentración (mg/L)

### 2.3 Metodología para la determinación del Rango de Trabajo

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal. Dentro del intervalo lineal la señal de respuesta tendrá una relación lineal con la concentración del analito.

La linealidad se determina midiendo la señal de respuesta para una serie de soluciones estándares del analito de concentraciones diferentes. Los resultados que se obtienen, se utilizan para construir una línea de regresión ó curva de calibración mediante el método de los mínimos cuadrados.

Para establecer la linealidad puede ser suficiente una inspección visual de la línea. Sin embargo para comprobar la linealidad en el rango analizado se usa el coeficiente de correlación mínimo especificado para el método. Si el coeficiente de correlación mínimo no está especificado, un valor igual o mayor a 0.995 es recomendado.<sup>10</sup>

El cálculo de la línea de regresión y del coeficiente de correlación se efectuó por mínimos cuadrados, a partir de las lecturas de absorbancia promedio de tres réplicas para cada caso y de los valores de concentración respectivos.

---

<sup>10</sup> *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenbers y otros, Publication office American Public Health Association, 20th Ed, U.S.A, 1998, página 1-7.

Se necesitan al menos 6 concentraciones, más el blanco. Se grafica la respuesta de medición (eje y) contra la concentración del mensurando (eje x) Visualmente se examina para identificar valores aberrantes (“outliers”) los cuales pueden no estar reflejados en la regresión. Posteriormente se calcula el coeficiente apropiado de regresión.

Después se debe calcular y graficar los valores residuales (diferencia entre el valor observado de “y” y el valor predicho por la línea de regresión, para cada valor de “x”). La distribución aleatoria alrededor de la línea recta confirma la linealidad. Tendencias sistemáticas indican no-linealidad. El límite de cuantificación, LoQ, forma el extremo inferior del intervalo de trabajo.

## 2.4 Metodología para la determinación de la Exactitud

### 2.4.1 Determinación de la veracidad

La evaluación práctica de la veracidad se fundamenta en la comparación de la media de los resultados de un método con relación a valores conocidos, es decir, la veracidad se determina contra un valor de referencia.

En este trabajo para la determinación de la exactitud se prepararon muestras a las que se les adicionó una cantidad conocida de los patrones, para obtener una concentración específica.

La exactitud del método se expresa como porcentaje de error, mediante la ecuación:

$$\% \text{ de error} = \frac{\text{concentración\_calculada} - \text{concentración\_conocida}}{\text{concentración\_conocida}} \cdot 100 \quad (3)$$

Los materiales de referencia para una validación pueden ser por consiguiente:

- Preparados por adición de materiales típicos con materiales de referencia de pureza certificada u otros materiales de pureza y estabilidad adecuadas.
- materiales típicos bien caracterizados, de estabilidad verificada internamente y conservados para control de calidad interno.

Se recomienda que para esta metodología de análisis el porcentaje de error no debe ser mayor que el  $\pm 15\%$ .<sup>11</sup>

#### 2.4.2 Determinación de la precisión

El tratamiento estadístico consiste en el análisis de varianza (Anova) de los residuos de las líneas de ajustes por mínimos cuadrados, mediante la prueba de Fisher o prueba F. La prueba F es especialmente relevante en las situaciones de control de la calidad ya que una manera de mejorar la calidad es reduciendo la variabilidad.

De no existir diferencia significativa según la prueba F con un nivel de significancia del 5%, se establece que el método es repetible en el intervalo de concentraciones de trabajo.

Para ello se determina un valor experimental que se calcula de la siguiente manera?

$$F_{\text{exp}} = \frac{(Sr1)^2}{(Sr2)^2} \quad (4)$$

---

<sup>11</sup> *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenbers y otros, Publication office American Public Health Association, 20th Ed, U.S.A, 1998, página 3-15.

Donde  $Sr_1$  y  $Sr_2$  son las desviaciones estándar de los residuos para las dos curvas de calibración que se están comparando, siendo necesario que el numerador sea mayor que el denominador, es decir  $(Sr_1)^2 > (Sr_2)^2$ .

Para el cálculo de  $Sr$  se aplica la siguiente expresión:

$$Sr = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (a_j - \bar{a})^2}{n - 2}} \quad (5)$$

Donde:

$Sr$ : desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$a_j$ : las “ $j$ ” lecturas observadas correspondientes a las concentraciones conocidas con las que se elaboró la curva de calibración

$a$ : las lecturas ajustadas (valores predichos)

$n$ : número total de datos

El valor de  $F$  experimental se compara con el valor de  $F$  de la tabla de distribución  $F^{12}$ , que debe tener un nivel de significancia del 5%.

El valor de  $F$  aparece en la tabla de Snedecor donde  $F(v_A, v_B, \alpha)$  con  $v_A = n_A - 1$  y  $v_B = n_B - 1$  ( $n_A$  y  $n_B$  son los tamaños de las muestras respectivas), la muestra  $A$  será aquella que tenga mayor varianza.

Una vez que se tienen los valores de  $F_{exp}$  y  $F_{tab}$  se confirma una de las hipótesis que se establecen?

1. Si  $F_{exp} > F_{tab}$  se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

---

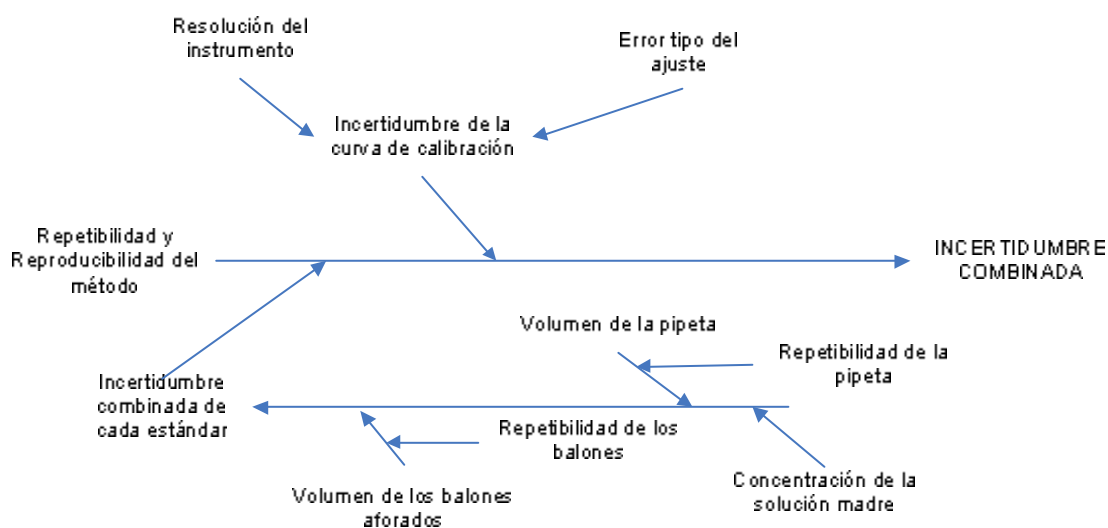
<sup>12</sup> Ver anexo 5, Tabla de la ley de Fisher Snedecor

2. Si  $F_{exp} > F_{tab}$  se confirma la hipótesis alternativa, es decir que existen diferencias estadísticas significativas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método no cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

## 2.5 Metodología para el cálculo de la incertidumbre

### 2.5.1 Identificación de las fuentes de incertidumbre

Para el cálculo de la incertidumbre en este caso se consideró la incertidumbre de las soluciones stock de 1000 ppm, la incertidumbre de aforo y de preparación de la alícuota para las soluciones estándar y la resolución del equipo, la bondad del ajuste por mínimos cuadrados, así como la repetibilidad y reproducibilidad del método.



**Figura No.2.2** Diagrama Causa – Efecto para la determinación de metales en agua usando EAA



## 2.5.2 Cálculo de la incertidumbre

Para desarrollar la metodología de este capítulo y como un refuerzo didáctico se tomará como ejemplo el cálculo de la incertidumbre del Magnesio, los resultados para los demás metales considerados en este estudio serán mostrados en el capítulo correspondiente a resultados.

### ? Cálculo de la Incertidumbre Estándar

#### ✍ Incertidumbre de la solución madre

Para este cálculo se utilizó la información presente en los certificados de pureza de los estándares “PerkinElmer Pure”. Para elementos como el Magnesio, Bario, Mercurio y Plomo se garantiza que dichos estándares son estables y precisos dentro de  $\pm 0.5\%$  de la concentración certificada (1000 ppm), es decir tienen una incertidumbre asociada de  $\pm 5$  ppm.

Para los elementos como el Cromo, Arsénico y Vanadio, los certificados proporcionan una incertidumbre de  $\pm 3$  ppm referidos a un factor de cobertura igual a 2.

Para convertir estos componentes de la incertidumbre a una desviación estándar se utilizó las siguientes reglas:

- Para el primer grupo: “Si los límites de  $\pm a$  son proporcionados sin un nivel de confianza y existe una razón que asegure que los valores son confiables, es apropiado asumir una distribución rectangular, con una desviación estándar igual a  $a/\sqrt{3}$  ”.<sup>13</sup>

---

<sup>13</sup> EURACHEM/CITAC Guide. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Segunda Edición. 2000.

- Para el segundo grupo se dividió la incertidumbre proporcionada por el certificado para el factor de cobertura respectivo.

Así, para el Magnesio el certificado proporciona una incertidumbre de 5 ppm, por lo tanto la incertidumbre estándar está dada por:  $5/\sqrt{3} = 2.886$  ppm.

Una vez que se prepara una alícuota, la incertidumbre de esta debe ser calculada utilizando las incertidumbres de la solución de la que partió. Por ejemplo si se prepara una solución de 100 ppm a partir de una de 1000 ppm y luego se procede a preparar una solución de 10 ppm a partir de la de 100 ppm; la incertidumbre de la última debe ser calculada a partir de la incertidumbre de la solución de 100 ppm.

#### ✂ **Incertidumbre de alícuota e incertidumbre del aforo**

Se procedió a calibrar el material volumétrico utilizado (balones aforados, pipetas volumétricas y pipetas automáticas).

El material volumétrico se calibra por pesada del agua que contiene (matraz, balones, etc.) o del agua que emite (pipetas y buretas) a una temperatura determinada.

A cada temperatura un gramo de agua ocupa un volumen determinado que se consulta en tablas. Calculando el peso del agua contenida o vertida para cada aparato volumétrico a la temperatura T, se determina el volumen exacto que mide el aparato y se calcula la desviación estándar respectiva para cada material.<sup>14</sup>

Posteriormente se divide la desviación estándar calculada para la raíz de 3 y se obtiene la incertidumbre estándar.

---

<sup>14</sup> Los cálculos y resultados de la calibración del material volumétrico se encuentran en el anexo 4.

## 2 Cálculo de la Incertidumbre Combinada

Para el resultado de una medición, la incertidumbre total, denominada incertidumbre estándar combinada, es una desviación estándar estimada igual a la raíz cuadrada positiva del total de la varianza obtenida de combinar todas las fuentes de incertidumbre.

La relación general entre la incertidumbre  $U(y)$  de un valor  $y$  y la incertidumbre de los parámetros independientes  $x_1, x_2, \dots, x_n$  de los cuales depende es:

$$U(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i^2 u(x_i)^2} \quad (6)$$

Donde  $y(x_1, x_2, \dots)$  es una función de varios parámetros  $x_1, x_2, \dots$ , etc.

En este caso, la expresión para incertidumbre combinada se reduce a formas más sencillas. En este punto se debe mencionar las siguientes reglas:

Para modelos los cuales son una suma o diferencia de cantidades, por ejemplo  $y = (p + q + r + \dots)$ , la incertidumbre combinada  $U(y)$  está dada por:

$$U(y) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (7)$$

Para modelos los cuales solo involucran un producto o coeficiente. Por ejemplo  $y = (p \times q \times r \dots)$  o  $y = p / (q \times r \times \dots)$ , la incertidumbre estándar combinada  $U(y)$  está dada por:

$$U(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots} \quad (8)$$

Donde  $(u(p)/p)$ , etc. son las incertidumbres de los parámetros, expresadas como desviaciones estándar relativas.<sup>15</sup>

### ✎ Incertidumbre combinada de cada estándar

Por lo expuesto anteriormente se calculó la incertidumbre combinada para la preparación de cada estándar ( $C_{Std}$ ) con la siguiente fórmula:

$$C_{Std} \sqrt{\frac{Inc.Estándar\_Solución\_madre^2}{Concetración\_solución\_madre} + \frac{Inc.Estándar\_pipeta^2}{volumen\_sol.\_madre\_utilizada} + \frac{Inc.Estándar\_balón^2}{volumen\_aforo}} \quad (9)$$

Donde:

$C_{Std}$ : Concentración de cada estándar.

Es importante señalar que cada uno de estos componentes, puede ser diferente para cada estándar, por lo tanto debe ser tratado de forma individual.

Así para el caso del Mg, en primer lugar se calcula la incertidumbre de la solución estándar de 1000 ppm, se preparan alícuotas de 10 y 1 ppm para preparar las soluciones estándar. La primera solución estándar de 0.01 ppm y se prepara con la alícuota de 1 ppm, por lo tanto para el cálculo de su incertidumbre, la solución madre considerada es de 1ppm.

En este paso se debe tener en cuenta el volumen de solución madre utilizado y el volumen de aforo. Cada uno de los estándares se preparó utilizando la ecuación:

$$C1 * V1 = C2 * V2 \quad (10)$$

<sup>15</sup> EURACHEM/CITAC Guide. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Segunda Edición. 2000.

Donde :

C1: Concentración de la solución madre

V1: Volumen de solución madre requerido para la preparación de la alícuota

V2: Volumen de la alícuota a ser preparada

C2: Concentración de la alícuota.

Usando la ecuación (10), para preparar 100 mL de la primera alícuota de 10 ppm a partir de la solución madre de 1000 ppm, se tiene:

$$V_1 = \frac{10 \text{ ppm} \cdot 100 \text{ mL}}{1000 \text{ ppm}} = 1 \text{ mL}$$

Por lo tanto se requiere 1 mL de la solución madre de 1000 ppm para preparar 100 mL de la alícuota de 10 ppm.

Para el Magnesio se obtuvo los siguientes resultados:

**Tabla 2.3** Cálculo de volumen para preparación de alícuotas

<b>Concentración alícuota (ppm)</b>	<b>Volumen de solución madre requerido (mL)</b>	<b>Concentración de solución madre (ppm)</b>	<b>Volumen de aforo de la alícuota (mL)</b>
10	1	1000	100
1	10	10	100
0.01	1	1	100
0.05	5	1	100
0.15	15	1	100
0.2	1	10	50
0.3	3	10	100

Para calcular la incertidumbre del volumen de solución madre de 1000 ppm requerido para preparar la primera alícuota de 10 ppm se procede como se describe a continuación reemplazando los valores en la ecuación (9):

$$s_{std} = 1000 \text{ ppm} \sqrt{\frac{2.887^2}{1000}} = 2.887 \text{ ppm}$$

Por lo tanto la incertidumbre que deberá considerarse para la solución madre para la primera alícuota de 10 ppm es  $\pm 2.887$  ppm.

Para el cálculo de la incertidumbre combinada para la primera alícuota de 10 ppm primero se procede a convertir las desviaciones estándar obtenidas de la calibración del material volumétrico a una incertidumbre estándar dividiendo la desviación estándar para la raíz de tres. Para este caso en particular se usó el balón aforado de 100 mL y una pipeta volumétrica de 1 mL.

Para el balón aforado de 100 mL se obtuvo una desviación igual a  $\pm 0.054$  mL, por lo tanto:

$$\mu_{std} \text{ del balón} = 0.054 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.031 \text{ mL}$$

Para la pipeta de 1 ml se obtuvo una desviación estándar igual a  $\pm 0.0046$  mL, por lo tanto:

$$\mu_{std} \text{ de la pipeta} = 0.0046 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.0027 \text{ mL}$$

Reemplazando los datos anteriores en la ecuación (9), se tiene el cálculo de la incertidumbre combinada para la primera alícuota de 10 ppm:

$$s_{std} = 10 \text{ ppm} \sqrt{\frac{2.887^2}{1000} + \frac{0.0027^2}{1 \text{ mL}} + \frac{0.031^2}{100 \text{ mL}}} = 0.039 \text{ ppm}$$

Por lo tanto para la alícuota siguiente de 1 ppm se parte de la incertidumbre de 0.039 ppm:

$$s_{Std} = 1 \text{ ppm} \sqrt{\frac{0.039 \text{ ppm}}{10 \text{ ppm}}^2 + \frac{0.003 \text{ mL}}{1 \text{ mL}}^2 + \frac{0.031 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}^2} = 0.005 \text{ ppm}$$

Para cada una de las soluciones siguientes se procede del mismo modo en forma sucesiva.

En el caso de la solución de 0.15 ppm de Mg se utilizó dos pipetas para preparar el estándar, por lo tanto la incertidumbre de la pipeta debe obtenerse combinando la incertidumbre de la pipeta de 10 mL y la pipeta de 5 ml con la segunda regla que se mencionó anteriormente para combinar incertidumbres (ecuación 8).

**Tabla 2.4** Resultados de la Incertidumbre estándar para el Mg.

NOMBRE	Conc. ppm	Vol. Sol. solución madre (ml)	Incertidumbre solución madre ppm	Incertidumbre Estándar ppm	Incertidumbre pipeta	Incertidumbre Estándar Pipeta	Incertidumbre balón	Incertidumbre Estándar aforo $\mu$ st del balón.	Incert. Comb. del estándar
solucion madre	1000	1	5	2.887	0.0046			0.000	2.887
1era alicuota	10	1	2.887	2.887	0.0046	0.003	0.054	0.031	0.039
2da alicuota	1	1	0.039	0.0394	0.0046	0.003	0.054	0.031	0.005

NOMBRE	Conc. ppm	Vol. Sol. solución madre (ml)	Incertidumbre solución madre ppm	Incert. St. Sol. Madre ppm	Instrumento Pipeta $\mu$ del Instr.	Incertidumbre Estándar alic. $\mu$ st del Instr.	Vol. de aforo ml 100 $\mu$ del Instr.	Incertidumbre Estándar aforo $\mu$ st del balón.	Incert. comb.de cada estándar
ST 1	0.010	1.0	0.005	0.005	0.0046	0.003	0.0543	0.031	0.0001
ST 2	0.050	5.0	0.005	0.005	0.0039	0.002	0.0543	0.031	0.0002
ST 3	0.150	15.0	0.005	0.005	0.0141	0.008	0.0543	0.031	0.0007
ST 4	0.200	1.0	0.039	0.039	0.0046	0.003	0.0509	0.029	0.0010
ST 5	0.300	3.0	0.039	0.039	0.0933	0.054	0.0543	0.031	0.0055

### ✍ Incertidumbre de la curva de error para cada estándar

Para estos cálculos se considero la incertidumbre combinada para cada estándar, así como la resolución de equipo y el error tipo del ajuste.

### Resolución del equipo

En este estudio se configuró el espectrómetro de absorción atómica para trabajar con 3 decimales, por lo tanto la resolución del equipo es 0.001.

Así la incertidumbre por resolución se obtiene dividiendo 0.001 para  $\sqrt{3}$ , este valor es igual a 0.0005.

### Error tipo del ajuste ( $S_{xy}$ )

Se trabajó con los datos de concentración vs. absorbancia obtenidos en tres días de trabajo con tres repeticiones cada día.

Para cada valor  $x_i$  de X (concentración), se obtiene una diferencia (el residuo) entre el valor observado de Y (absorbancia) en la nube de puntos y el correspondiente valor teórico (valores predichos) obtenido en la función de regresión.

$$e_i = Y_i - \hat{Y}_i \quad (11)$$

Como se mencionó anteriormente la varianza residual es la media de todos los residuos elevada al cuadrado

$$S_{xy}^2 = \frac{\sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n} \quad (12)$$

El error típico de estimación,  $S_{xy}$ , es la sumatoria de la raíz cuadrada de la varianza residual.

Interpretación de la varianza residual:



- ? Si la varianza residual es pequeña (cerca de cero), la dependencia será grande, el ajuste entre la recta y la nube de puntos será bueno.
- ? Si la varianza residual es grande los residuos serán grandes y la dependencia será pequeña, el ajuste entre la recta y la nube de puntos será malo.

Por lo tanto el error tipo es un indicador de la bondad del ajuste. Se obtiene el error tipo en unidades de concentración mediante la ecuación de ajuste con los datos obtenidos en tres días de trabajo.

Para este caso, la primera lectura para el blanco fue de 0.001 unidades de absorbancia, el valor ajustado usando la ecuación de ajuste fue de -0.001.

El valor residual para la primera lectura, reemplazando en la ecuación (11) está dado por:

$$e^2 = (-0.001-0.001)^2 = 4E-06$$

Se obtiene el valor residual para todas las lecturas efectuadas, al final se combinan todos los residuales mediante una sumatoria, usando la ecuación (12)

Para el magnesio los datos para el cálculo del error tipo se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 2.5 Datos para el cálculo del error tipo para el magnesio**

DIA / repeticion		Concentración Ppm	Lecturas de absorbancia	Residuales al cuadrado
1	1	0	0.001	4.56346E-06
1	2	0	0	9.83591E-06
1	3	0	-0.002	2.63808E-05
2	1	0	0	9.83591E-06
2	2	0	-0.003	3.76533E-05
2	3	0	0	9.83591E-06
3	1	0	-0.001	1.71084E-05
3	2	0	0	9.83591E-06
3	3	0	0.002	1.29101E-06
1	1	0.01	0.01	2.14677E-05

DIA / repeticion		Concentración Ppm	Lecturas de absorbancia	Residuales al cuadrado
1	2	0.01	0.009	3.17343E-05
1	3	0.01	0.009	3.17343E-05
2	1	0.01	0.011	1.3201E-05
2	2	0.01	0.008	4.40009E-05
2	3	0.01	0.013	2.66774E-06
3	1	0.01	0.012	6.93438E-06
3	2	0.01	0.01	2.14677E-05
3	3	0.01	0.01	2.14677E-05
1	1	0.05	0.062	1.89971E-06
1	2	0.05	0.064	1.14129E-05
1	3	0.05	0.064	1.14129E-05
2	1	0.05	0.064	1.14129E-05
2	2	0.05	0.064	1.14129E-05
2	3	0.05	0.066	2.89261E-05
3	1	0.05	0.065	1.91695E-05
3	2	0.05	0.065	1.91695E-05
3	3	0.05	0.064	1.14129E-05
1	1	0.15	0.177	1.98062E-06
1	2	0.15	0.188	0.000153942
1	3	0.15	0.186	0.000108313
2	1	0.15	0.182	4.10541E-05
2	2	0.15	0.19	0.000207572
2	3	0.15	0.185	8.84982E-05
3	1	0.15	0.175	3.51238E-07
3	2	0.15	0.181	2.92394E-05
3	3	0.15	0.182	4.10541E-05
1	1	0.2	0.234	8.49845E-07
1	2	0.2	0.242	7.95998E-05
1	3	0.2	0.234	8.49845E-07
2	1	0.2	0.242	7.95998E-05
2	2	0.2	0.243	9.84435E-05
2	3	0.2	0.235	3.69359E-06
3	1	0.2	0.235	3.69359E-06
3	2	0.2	0.233	6.10422E-09
3	3	0.2	0.229	1.66311E-05
1	1	0.3	0.352	1.56098E-05
1	2	0.3	0.344	1.63951E-05
1	3	0.3	0.342	3.65914E-05
2	1	0.3	0.335	0.000170279
2	2	0.3	0.342	3.65914E-05
2	3	0.3	0.339	8.18859E-05
3	1	0.3	0.345	9.2969E-06
3	2	0.3	0.339	8.18859E-05
3	3	0.3	0.338	0.000100984
			$S_{xy}^2$	<b>3.68328E-05</b>
			$S_{xy}$	<b>0.006</b>

$S_{xy}$  debe ser transformado a valores de concentración mediante la recta de ajuste, así el error tipo en valores de concentración es igual a 0.003 ppm, este valor es un indicador que el ajuste fue bueno para esta serie de datos.

Para el cálculo de la incertidumbre combinada de la curva de error para cada estándar se utilizó la siguiente fórmula:

$$?_{Cal} = \sqrt{?_{Std}^2 + ?_{-resolución}^2 + (S_{xy})_{conc}^2} \quad (13)$$

Así reemplazando los valores de las tablas 2.5 y 2.4 se tiene:

$$?_{Cal} = \sqrt{2.97882E-09 + 3.33333E-07 + 0.000009} = 0.00267$$

Por lo tanto los resultados para el magnesio en esta fase son:

**Tabla 2.6** Incertidumbre por la curva de calibración de cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	incertidumbre por la curva de calibración de cada estándar
0.01	ppm	$\mu_{cal\_st1}$	0.00267
0.05	ppm	$\mu_{cal\_st2}$	0.00268
0.15	ppm	$\mu_{cal\_st3}$	0.00276
0.2	ppm	$\mu_{cal\_st4}$	0.00283
0.3	ppm	$\mu_{cal\_st5}$	0.00613

#### ✍ Incertidumbre combinada del método para cada estándar

Para estos cálculos se consideró la incertidumbre de la curva de error para cada estándar y la varianza total.

Se tomó en cuenta la varianza total, ya que la desviación estándar de reproducibilidad representa una estimación de la incertidumbre de medición. Esto es a condición de

que: el sesgo del laboratorio, medido sobre materiales adecuados, sea pequeño con respecto a la desviación estándar de reproducibilidad; que la precisión de repetibilidad interna sea comparable a la repetibilidad del método de referencia; y que la precisión intermedia del laboratorio no sea mayor que la desviación estándar de reproducibilidad publicada.<sup>16</sup>

### Varianza entre grupos y varianza dentro de los grupos

En esta fase se realizó un estudio de la varianza para datos de concentración (obtenidos de cada uno de los estándares) leídos en tres días de trabajo con tres réplicas para cada día como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 2.7 Datos de lecturas de los estándares en unidades de concentración para el magnesio

	<b>Blanco 0 ppm</b>		
<b>REPETICIONES</b>	<b>DIA 1</b>	<b>DIA 2</b>	<b>DIA 3</b>
<b>1</b>	-0.003	-0.004	-0.004
<b>2</b>	-0.003	-0.005	-0.003
<b>3</b>	-0.004	-0.005	-0.003
	<b>ESTÁNDAR 1 0.01 ppm</b>		
<b>REPETICIONES</b>	<b>DIA 1</b>	<b>DIA 2</b>	<b>DIA 3</b>
<b>1</b>	0.008	0.006	0.008
<b>2</b>	0.007	0.005	0.006
<b>3</b>	0.007	0.006	0.007
	<b>ESTÁNDAR 2 0.05 ppm</b>		
<b>REPETICIONES</b>	<b>DIA 1</b>	<b>DIA 2</b>	<b>DIA 3</b>
<b>1</b>	0.052	0.052	0.054
<b>2</b>	0.051	0.053	0.053
<b>3</b>	0.053	0.053	0.055
	<b>ESTÁNDAR 3 0.15 ppm</b>		
<b>REPETICIONES</b>	<b>DIA 1</b>	<b>DIA 2</b>	<b>DIA 3</b>
<b>1</b>	0.150	0.168	0.150
<b>2</b>	0.156	0.161	0.156
<b>3</b>	0.159	0.158	0.156
	<b>ESTÁNDAR 4 0.20 ppm</b>		
<b>REPETICIONES</b>	<b>DIA 1</b>	<b>DIA 2</b>	<b>DIA 3</b>
<b>1</b>	0.202	0.209	0.199
<b>2</b>	0.203	0.206	0.196

<sup>16</sup> EURACHEM Guide, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*

3	0.201	0.202	0.202
	<b>ESTÁNDAR 5</b>	<b>0.30 PPM</b>	
<b>REPETICIONES</b>	DIA 1	DIA 2	DÍA 3
<b>1</b>	0.295	0.291	0.300
<b>2</b>	0.289	0.291	0.295
<b>3</b>	0.294	0.294	0.299

Se realizó un estudio de la varianza dentro de los grupos y el estudio de la varianza entre los grupos. Este análisis es importante, ya que el primero es un indicador de la repetibilidad de método, mientras que el cálculo de la varianza entre grupos es un indicador de la reproducibilidad. Por lo tanto para el presente trabajo se consideró que la varianza dentro de los grupos debe ser menor que la varianza entre los grupos, ya que si se obtiene lo contrario esto puede evidenciar la presencia de errores sistemáticos en el método de análisis.

Las varianzas se obtuvieron con la herramienta “Análisis de datos” de Excel, a continuación se describen las ecuaciones que esta herramienta informática utiliza para el cálculo de la varianza entre los grupos y dentro de las muestras.

Estimación de la varianza entre grupos:

La varianza entre grupos (sólo contribuye a ella la varianza entre las distintas muestras), o varianza de los tratamientos, o cuadrados medios de los tratamientos se calcula de la siguiente manera<sup>17</sup>:

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k n_i (\bar{X}_i - \bar{X})^2 \quad (14)$$

$n_i$ : Tamaño de cada una de las muestras

$\bar{X}_i$ : Media de cada una de las muestras

$\bar{X}$ : Media de todas las muestras

<sup>17</sup> WEIMER, Richard, Estadística, Compañía Editorial Continental, México, 2007.

Estimación de la varianza dentro de los grupos:

La varianza dentro de los grupos (ya que sólo contribuye a ella la varianza dentro de las muestras), o varianza de error, o cuadrados medios del error se calcula de la siguiente manera:

$$s_2^2 = \frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (15)$$

Donde:

$x_i$ : Valor de cada una de las lecturas

$\bar{x}$ : Media de cada una de las muestras

Este cálculo se realiza para cada uno de los grupos, luego se procede a sumar cada una de estas varianzas para obtener la varianza dentro de los grupos.

La varianza total se obtiene de la sumatoria de la varianza entre grupos y la varianza dentro de los grupos.

Para los datos del blanco presentes en la tabla No. 2.7, se tiene que, el promedio para el primer día es igual a -0.003 ppm, el promedio para el segundo día es igual a -0.004 ppm y para el tercer día el promedio es de -0.0033 ppm

Entonces la varianza para el primer día, usando la ecuación (15), está dada por:

$$s_2^2 = \frac{1}{6} [(0.003 - 0.003)^2 + (0.004 - 0.003)^2 + (0.003 - 0.003)^2] = 6E-07$$

Para el segundo día:

$$s_2^2 = \frac{1}{6} [(0.004 - 0.004)^2 + (0.004 - 0.004)^2 + (0.005 - 0.004)^2] = 6E-07$$

Para el tercer día:

$$3 \times (0.004 - 0.003)^2 + 3 \times (0.003 - 0.003)^2 + 3 \times (0.003 - 0.003)^2 = 6E-07$$

Sumando la varianza para los tres días tenemos la varianza dentro de los grupos, este valor es igual a 0.000002 y se resume en la tabla 2.8.

La el promedio para todas las observaciones del blanco, (durante los tres días de trabajo), es igual a -0.0037 ppm, por lo tanto la varianza entre los grupos está dada por:

$$3 \times (0.003 - 0.003)^2 + 3 \times (0.004 - 0.003)^2 + 3 \times (0.003 - 0.003)^2 = 3.5E-06$$

Para obtener la varianza total se suma  $3.5E-06 + 0.000002$ , por tanto el valor de la varianza total es igual a  $5.5E-06$ .

Los resultados para el magnesio en esta fase son:

**Tabla 2.8** Blanco

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	3.55556E-06
Dentro de los grupos	0.000002
Total	5.55556E-06

**Tabla 2.9** Estándar 1 : 0.01 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	4.66667E-06
Dentro de los grupos	3.33333E-06
Total	0.000008

**Tabla 2.10** Estándar 2: 0.05 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	6.22222E-06
Dentro de los grupos	4.66667E-06
Total	1.08889E-05

**Tabla 2.11** Estándar 3: 0.15 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.000124222
Dentro de los grupos	0.000118667
Total	0.000242889

**Tabla 2.12** Estándar 4: 0.20 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	6.68889E-05
Dentro de los grupos	4.46667E-05
Total	0.000111556

**Tabla 2.13** Estándar 5: 0.30 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	6.48889E-05
Dentro de los grupos	4.06667E-05
Total	0.000105556

Para el cálculo de la incertidumbre combinada del método para cada estándar se utilizó la siguiente fórmula:

$$?_{Comb} = \sqrt{?_{Cal}^2 + \text{varianza}_{total}} \quad \text{Std}^2 \quad (16)$$

Así reemplazando los resultados obtenidos en la ecuación (16):

$$?_{Comb} = \sqrt{(0.00267)^2 + (5.55556E-06)^2} = 0.0026$$

De esta forma para el magnesio se obtuvo los siguientes resultados:



**Tabla 2.14** Incertidumbre combinada del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre combinada del método para cada estándar
0.01	ppm	$\mu_{comb.st1}$	0.00267
0.05	ppm	$\mu_{comb.st2}$	0.00268
0.15	ppm	$\mu_{comb.st3}$	0.00277
0.2	ppm	$\mu_{comb.st4}$	0.00283
0.3	ppm	$\mu_{comb.st5}$	0.00613

### ? Cálculo de la Incertidumbre Expandida

El paso final es multiplicar la incertidumbre combinada por el factor de cobertura,  $k$ , en este caso  $k$  es igual a dos.

$$U = ?_{Comb} \times 2 \quad (17)$$

Para el Magnesio se obtuvieron los siguientes resultados.

**Tabla 2.15.** Incertidumbre expandida del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	símbolo	incertidumbre expandida del método para cada estándar
0.01	ppm	$U_{st1}$	0.00533
0.05	ppm	$U_{st2}$	0.00535
0.15	ppm	$U_{st3}$	0.00554
0.2	ppm	$U_{st4}$	0.00567
0.3	ppm	$U_{st5}$	0.01225

Se procede a calcular en porcentaje, cuanto representa la incertidumbre para la concentración de cada uno de los estándares. La incertidumbre del método está dada por aquel estándar que posea el porcentaje más alto. La incertidumbre no debe ser mayor que el 30 % de la concentración del estándar (Suárez, 2008).

Así por ejemplo para el estándar 1 de 0.01 ppm se tiene una incertidumbre asociada de 0.005 ppm, el cálculo del porcentaje se obtiene:  $0.005 \times 100/0.01$ , lo que da un resultado igual a 50%

**Tabla 2.16** Incertidumbre expandida del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	símbolo	Incertidumbre expandida del método para cada estándar	%
0.01	ppm	$U_{st1}$	0.005	53.305
0.05	ppm	$U_{st2}$	0.005	10.701
0.15	ppm	$U_{st3}$	0.005	3.694
0.2	ppm	$U_{st4}$	0.005	2.833
0.3	ppm	$U_{st5}$	0.012	4.084

En este caso la incertidumbre para el estándar de 0.01 ppm es de 53.305%, por lo tanto se concluye que, aunque teóricamente el límite de cuantificación es más bajo, las condiciones de equipo, la instrumentación y el método no nos aseguran la confiabilidad de los datos para este nivel de concentración, por lo tanto el rango de trabajo deberá empezar en 0.05 ppm.

El porcentaje más alto está dado para el estándar de 0.05 ppm por lo tanto la incertidumbre del método es de  $\pm 0.005$  ppm.

### ✍ Reportando la incertidumbre expandida

El resultado  $x$  debe ser declarado junto con la incertidumbre expandida  $U$  usando un factor de cobertura  $k$  (generalmente  $k=2$ , el cual de un nivel de confianza del 95% aproximadamente). La siguiente forma es recomendada:

“(Resultado):  $(x \pm U)$  (unidades)

Donde la incertidumbre reportada en una incertidumbre expandida, calculada usando un factor de cobertura de 2.”

Ejemplo:

Total de magnesio:  $(3.521 \pm 0.005)$  ppm\*

\* La incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida calculada usando un factor de cobertura de 2, el cual proporciona un nivel de confianza de aproximadamente 95%.

### ✍ **Expresión numérica de los resultados**

Los valores numéricos del resultado y de sus incertidumbres no deben ser dados con un número excesivo de dígitos. Ya sea para la incertidumbre expandida,  $U$ ; o para la incertidumbre estándar,  $u$ ; no es necesario dar más de dos dígitos significantes para la incertidumbre. Los resultados deben ser proporcionados en números redondos para ser consistentes con la incertidumbre dada.

### ✍ **Cumplimiento de límites**

El cumplimiento de regulaciones a menudo requiere que un medido, como por ejemplo la concentración de una sustancia tóxica, sea mostrado para estar dentro de límites particulares. La incertidumbre del medido claramente tiene implicaciones para la interpretación de un resultado analítico en este contexto. En particular:

- La incertidumbre en resultados analíticos puede necesitar ser tomada en cuenta cuando se evalúa el cumplimiento.
- Los límites pueden ser fijados tomando en cuenta la incertidumbre de la medición.

Asumiendo que los límites fueron fijados sin considerar la incertidumbre, cuatro situaciones se hacen evidentes para el caso del cumplimiento. (Ver figura No.2.3)

- i. La combinación del resultado y la incertidumbre expandida son menores que el límite permisible.
- ii. El resultado es menor que el límite permisible, pero la incertidumbre está dentro del límite
- iii. El resultado excede el valor permisible, pero la incertidumbre está dentro del límite
- iv. La combinación del resultado y la incertidumbre expandida son mayores que el límite permisible.



Figura No. 2.3 Incertidumbre y el cumplimiento de límites permisibles

## 2.6 Metodología para la elaboración de gráficos de control

Para elaborar los gráficos de control se requiere en primer lugar tomar varias mediciones con las cuales se calcula el promedio y la desviación estándar con las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{N} \quad (18)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - X_i)^2}{N}} \quad (19)$$

Luego se calculan los Límites de Control de la siguiente manera:

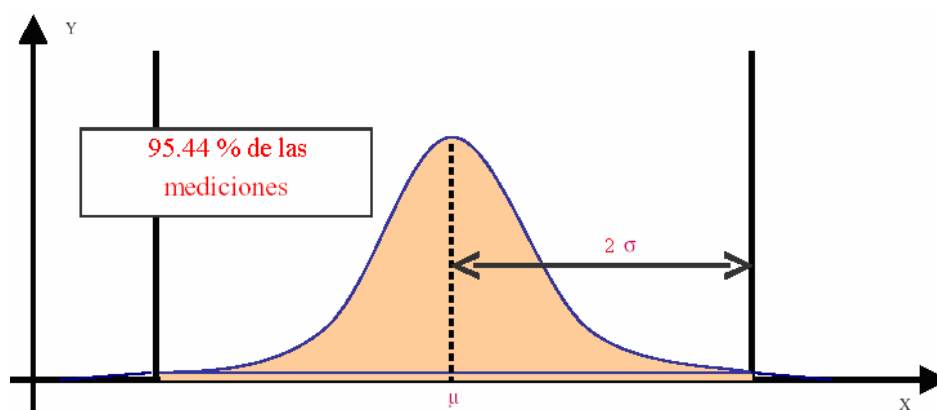
$$\text{Límite Superior} = \bar{x} + 2\sigma \quad (20)$$

$$\text{Límite Inferior} = \bar{x} - 2\sigma \quad (21)$$

Estos límites surgen de la hipótesis de que la distribución de las observaciones es normal. En general se utilizan límites de 2 sigmas observaciones ó de 3 sigmas alrededor del promedio (Figura No. 2.4).

Una particularidad muy utilizada de la curva normal es que:

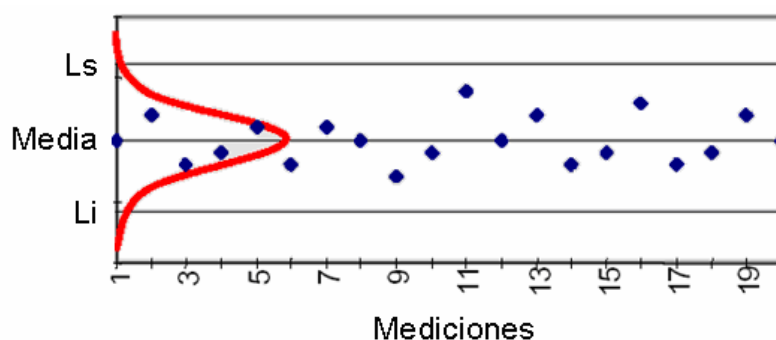
- Entre el valor de la media más sigma y el valor de la media menos sigma está comprendido el 68,26% de los individuos de un población.
- Entre el valor de la media más dos sigma y el valor de la media menos dos sigma está comprendido el 95,44% de los individuos de un población.
- Entre el valor de la media más tres sigma y el valor de la media menos tres sigma está comprendido el 99,74% de los individuos de un población.



**Figura No. 2.4** Distribución Normal

Entonces, se construye un gráfico de prueba y se traza una línea recta a lo largo del eje de ordenadas (Eje Y), a la altura del promedio y otras dos líneas rectas a la altura de los límites de control.

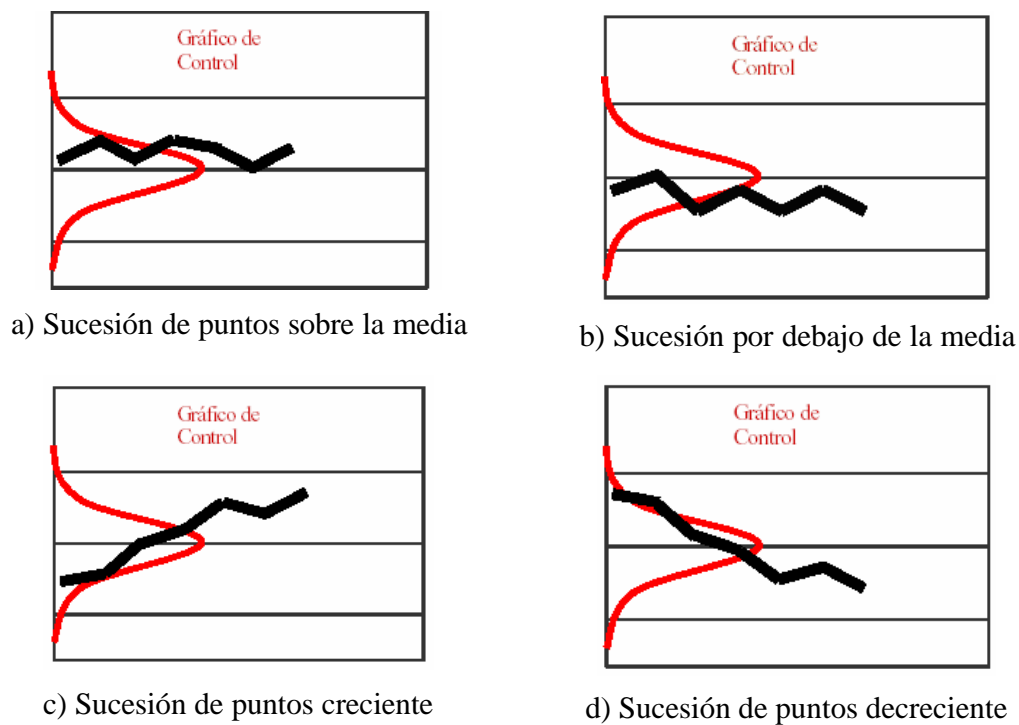
Este gráfico de prueba se analiza detenidamente para verificar si está de acuerdo con la hipótesis de que la variabilidad del proceso se debe sólo a un sistema de causas o si, por el contrario, existen causas asignables de variación. Esto se puede establecer porque cuando la fluctuación de las mediciones se debe a un sistema constante de causas aleatorias la distribución de las observaciones es normal, tal como se muestra en la Figura No. 2.5.



**Figura No. 2.5 Distribución normal de las observaciones**

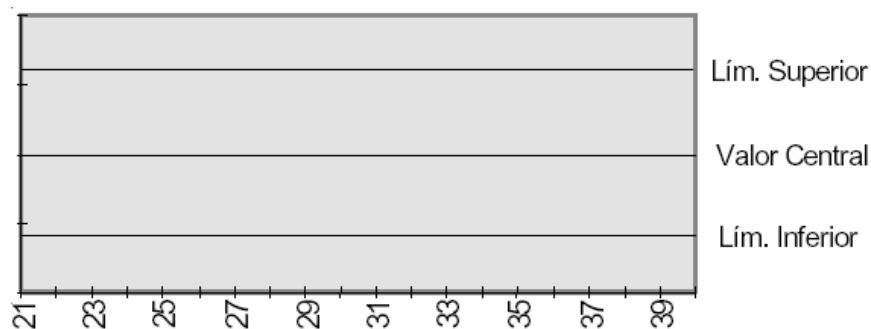
Cuando las observaciones sucesivas tienen una distribución normal, la mayor parte de los puntos se sitúa muy cerca del promedio, algunos pocos se alejan algo más y prácticamente no hay ninguno en las zonas más alejadas.

Es difícil decir como es el gráfico de un conjunto de puntos que siguen un patrón aleatorio de distribución normal, pero sí es fácil darse cuenta cuando no lo es. Veamos algunos ejemplos de patrones no aleatorios en la Figura No. 2.6:



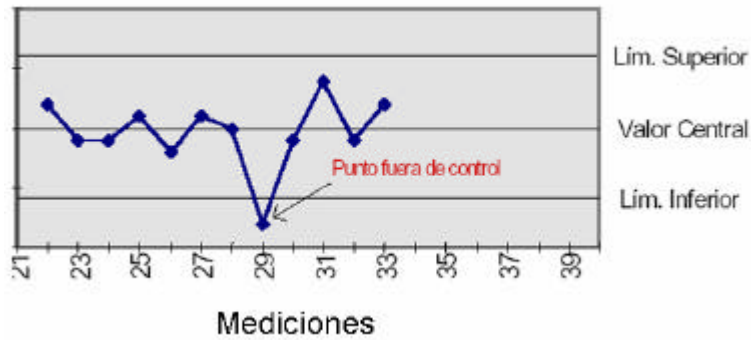
**Figura No2.6. Patrones no aleatorios en los gráficos de control**

Si no se descubren causas asignables entonces se adoptan los límites de control calculados como definitivos, y se construyen cartas de control con esos límites.



**Figura No. 2.7 Carta de control**

Las nuevas observaciones que van surgiendo del proceso se representan en el gráfico, y se controlan verificando que estén dentro de los límites (Figura No. 2.8), y que no se produzcan patrones no aleatorios:



**Figura No. 2.8. Verificación en una carta de control**

Por lo anteriormente mencionado, si se trabaja con 99.8% de confianza, el 99.8 % de las observaciones deben estar dentro de los límites de 3,09 sigmas alrededor de la media. Esto significa que sólo 26 observaciones en 10000 pueden estar por causas aleatorias fuera de los límites de control. Entonces, cuando se encuentra más de 26 puntos en 10000 fuera de los límites de control, esto indica que el sistema de causas aleatorias que provocaba la variabilidad habitual de las observaciones ha sido alterado por la aparición de una causa asignable que es necesario descubrir y eliminar.



## CAPÍTULO 3

### CÁLCULOS Y RESULTADOS DEL PROCEDIMIENTO DE VALIDACIÓN

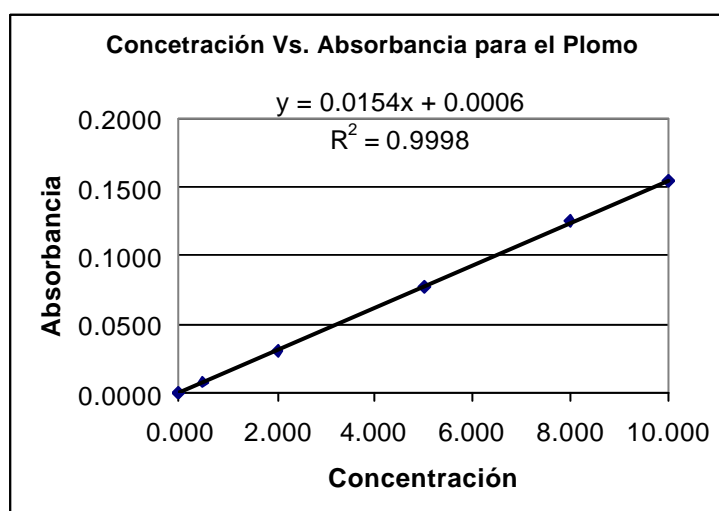
#### 3.1 Resultados para la determinación del límite de detección

##### 3.1.1 Resultados para el Plomo (Pb)

**Tabla 3.1** Resultados de las lecturas de concentración vs. absorbancia

Concentración (mg/L)	Lecturas										
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Promedio
0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.0006
0.500	0.010	0.009	0.008	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.008	0.009	0.0087
2.000	0.035	0.030	0.030	0.032	0.031	0.029	0.028	0.030	0.030	0.031	0.0306
5.000	0.078	0.079	0.077	0.080	0.077	0.075	0.076	0.077	0.077	0.080	0.0776
8.000	0.124	0.124	0.127	0.128	0.126	0.119	0.126	0.125	0.126	0.127	0.1252
10.000	0.149	0.149	0.153	0.155	0.152	0.156	0.145	0.164	0.155	0.157	0.1535

**Grafico3.1**



Mediante las lecturas se obtiene la desviación (sigma) en las lecturas de los blancos, el promedio de las lecturas en unidades de absorbancia  $X_B$  y la curva de ajuste,  $y = mx + b$ , donde  $m$  es la pendiente de la curva y  $b$  es la intercepción en el eje de las ordenadas. El límite de detección en unidades de concentración se obtiene aplicando la siguiente formula:

$$\text{Límite de detección}_{\text{Conc}} = \frac{X(Ld) + b}{m} \quad (22)$$

Reemplazando los resultados en la ecuación (1)

$$X_{(LoD)} = 0.006 + 3 \times 0.0007 = 0.0027$$

Reemplazando  $X_{(LoD)}$  en la ecuación (22)

$$Ld = \frac{0.0027 + 0.0006}{0.0154} = 0.136 \text{ mg / L}$$

**Tabla 3.2 Resultados**

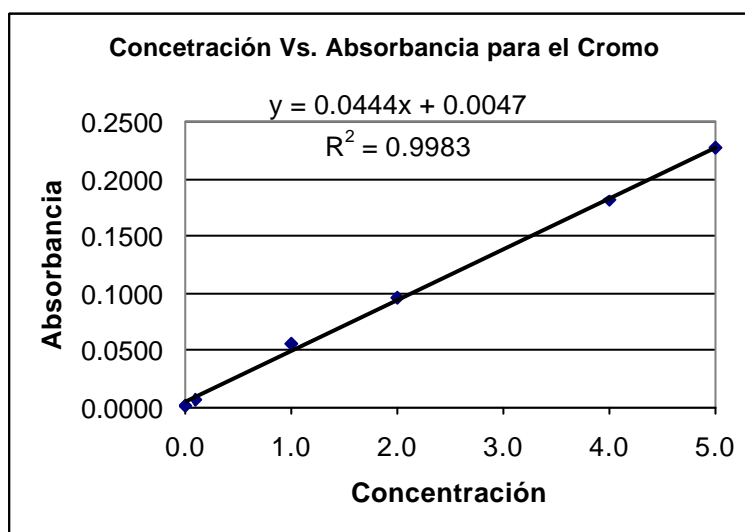
Sigma	0.0007
Promedio	0.0006
x(Ld)	0.0027
m	0.0154
b	0.0006
<b>Límite de detección (mg/L)</b>	<b>0.136</b>

### 3.1.2 Resultados para el Cromo (Cr)

**Tabla 3.3** Resultados de las lecturas de concentración vs. Absorbancia

Concentración (mg/L)	Lecturas										
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Promedio
0.0	0.000	0.002	0.000	0.000	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.0013
0.1	0.007	0.006	0.005	0.006	0.005	0.007	0.006	0.007	0.006	0.006	0.0061
1.0	0.053	0.053	0.055	0.056	0.051	0.056	0.058	0.059	0.059	0.053	0.0553
2.0	0.096	0.097	0.093	0.095	0.093	0.091	0.096	0.100	0.100	0.100	0.0961
4.0	0.178	0.181	0.179	0.182	0.177	0.178	0.187	0.179	0.176	0.184	0.1801
5.0	0.229	0.231	0.227	0.225	0.223	0.223	0.222	0.228	0.223	0.226	0.2257

**Gráfico 3.2**



**Tabla 3.4** Resultados

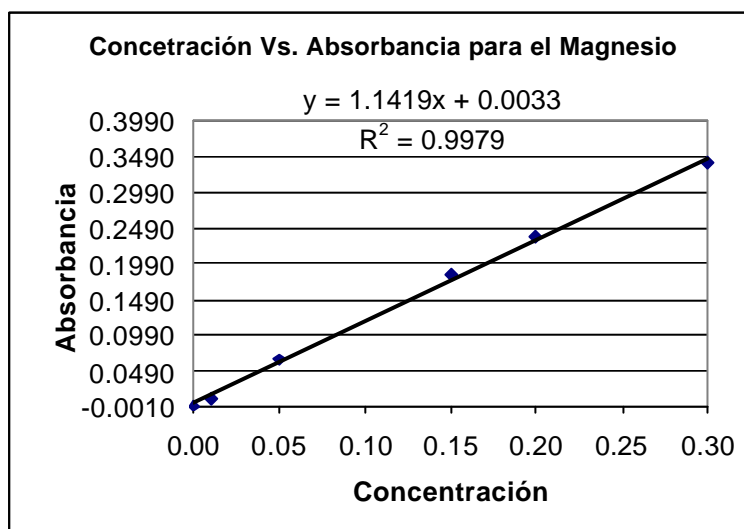
Sigma	0.0012
Promedio	0.0013
x(Ld)	0.0048
m	0.0444
b	0.0047
<b>Límite de detección (mg/L)</b>	<b>0.002</b>

### 3.1.3 Resultados para el Magnesio (Mg)

**Tabla 3.5** Resultados de las lecturas de concentración vs. absorbancia

Concentración (mg/L)	Lecturas										Promedio
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	
0.00	0.001	0.000	-0.002	0.000	-0.003	0.000	-0.001	0.000	0.002	0.001	-0.0002
0.01	0.010	0.007	0.009	0.011	0.008	0.013	0.012	0.010	0.006	0.011	0.0097
0.05	0.062	0.064	0.064	0.064	0.064	0.066	0.065	0.064	0.065	0.058	0.0636
0.15	0.177	0.201	0.186	0.182	0.190	0.185	0.175	0.181	0.182	0.178	0.1837
0.20	0.234	0.242	0.234	0.242	0.243	0.235	0.235	0.233	0.229	0.228	0.2355
0.30	0.352	0.344	0.332	0.335	0.342	0.329	0.325	0.339	0.349	0.338	0.3385

**Gráfico 3.3**



**Tabla 3.6** Resultados

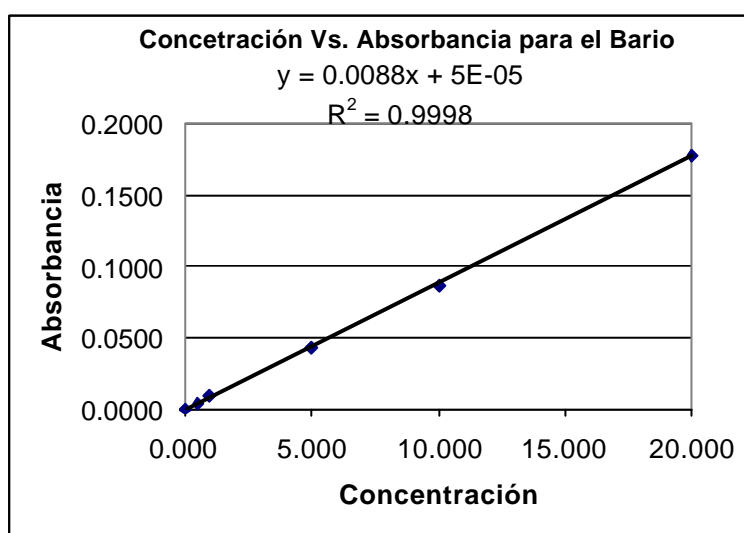
Sigma	0.0015
Promedio	-0.0002
X(Ld)	0.0042
m.	1.1419
b.	0.0033
<b>Límite de detección (mg/L)</b>	<b>0.001</b>

### 3.1.4 Resultados para el Bario (Ba)

**Tabla 3.7** Resultados de las lecturas de concentración vs. absorbancia

Concentración (mg/L)	Lecturas										Promedio
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	
0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	-0.001	-0.001	0.000	0.001
0.500	0.500	0.004	0.004	0.006	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005
1.000	1.000	0.010	0.010	0.011	0.009	0.011	0.009	0.011	0.010	0.009	0.011
5.000	5.000	0.044	0.045	0.045	0.044	0.045	0.045	0.042	0.043	0.041	0.044
10.000	10.000	0.089	0.087	0.085	0.091	0.085	0.084	0.084	0.086	0.082	0.095
20.000	20.000	0.177	0.176	0.182	0.174	0.181	0.175	0.174	0.182	0.178	0.177

**Gráfico 3.4**



**Tabla 3.8** Resultados

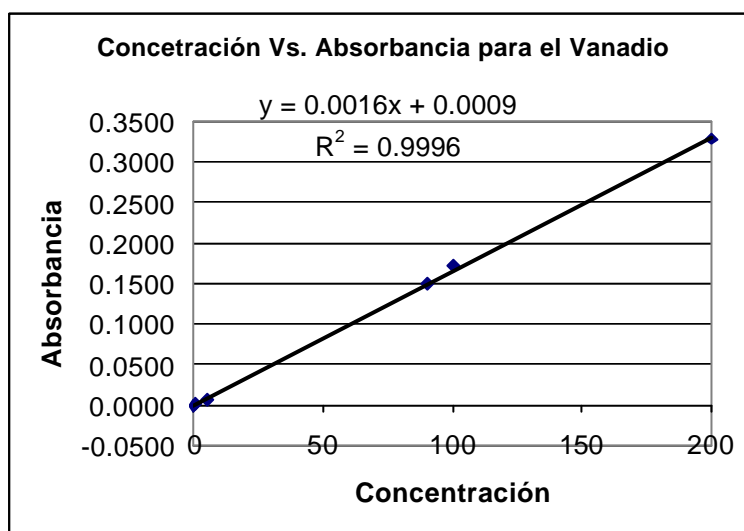
Sigma	0.0007
Promedio	0.0000
x(Ld)	0.0020
m.	0.0077
b.	0.0006
<b>Límite de detección (mg/L)</b>	<b>0.181</b>

### 3.1.5 Resultados para el Vanadio (V)

**Tabla 3.9** Resultados de las lecturas de concentración vs. absorbancia

Concentración (mg/L)	Lecturas										
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Promedio
0	0.000	0.000	0.000	-0.001	-0.001	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
5	0.008	0.007	0.008	0.008	0.009	0.009	0.007	0.010	0.008	0.008	0.008
90	0.137	0.143	0.138	0.138	0.168	0.160	0.141	0.171	0.159	0.152	0.137
100	0.167	0.173	0.168	0.168	0.173	0.173	0.158	0.182	0.167	0.177	0.167
200	0.323	0.322	0.343	0.343	0.359	0.345	0.346	0.360	0.328	0.329	0.323

**Gráfico 3.5**



**Tabla 3.10** Resultados

Sigma	0.0005
Promedio	-0.0003
x(Ld)	0.0011
m.	0.0016
b.	0.0009
<b>Límite de detección (mg/L)</b>	<b>0.155</b>

### 3.1.6 Resultados para el Arsénico (As)

Tabla 3.11 Resultados de las lecturas de concentración vs. absorbancia

Concentración (? g/L)	Lecturas										
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	Promedio
0.000	0.006	0.005	0.005	0.005	0.003	0.003	0.004	0.005	0.004	0.005	0.0045
1.000	0.030	0.036	0.030	0.038	0.032	0.032	0.031	0.038	0.031	0.034	0.0332
1.500	0.055	0.052	0.051	0.056	0.049	0.044	0.048	0.055	0.039	0.039	0.0488
2.000	0.064	0.058	0.064	0.066	0.069	0.066	0.060	0.065	0.062	0.059	0.0633
2.500	0.084	0.087	0.088	0.088	0.086	0.075	0.080	0.083	0.081	0.079	0.0831
5.000	0.167	0.169	0.169	0.172	0.178	0.160	0.172	0.166	0.162	0.163	0.1678

Gráfico 3.6

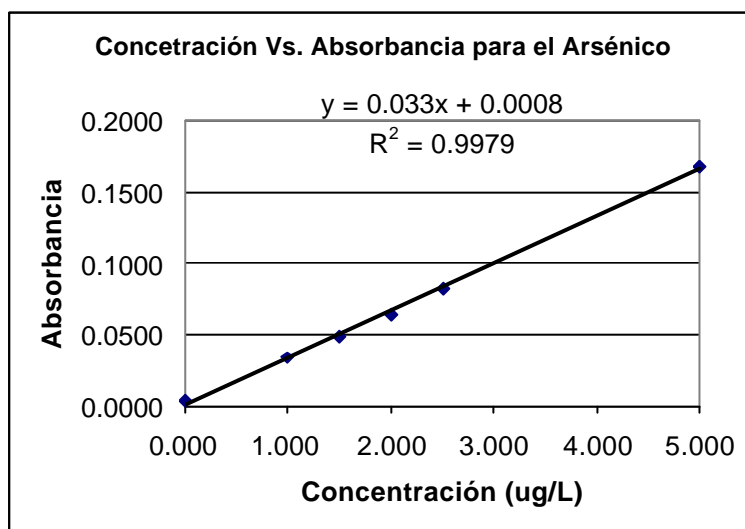


Tabla 3.12 Resultados

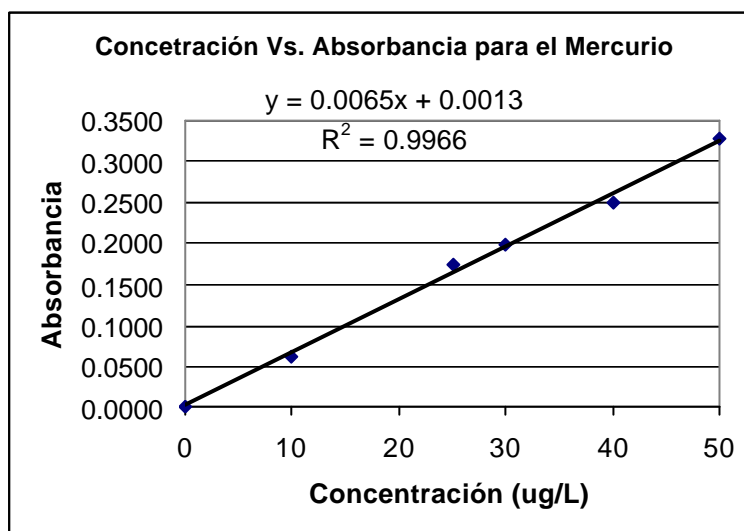
Sigma	0.0010
Promedio	0.0045
x(Ld)	0.0074
m.	0.0330
b.	0.0008
<b>Límite de detección (? g/L)</b>	<b>0.200</b>

### 3.1.7 Resultados para el Mercurio (Hg)

**Tabla 3.13** Resultados de las lecturas de concentración vs. absorbancia

Concentración (? g/L)	Lecturas										Promedio	
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10		
0	0.003	0.002	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0009
10	0.062	0.059	0.065	0.064	0.064	0.058	0.060	0.062	0.057	0.063	0.063	0.0614
25	0.175	0.172	0.180	0.178	0.176	0.173	0.172	0.169	0.177	0.174	0.174	0.1746
30	0.200	0.195	0.198	0.200	0.198	0.203	0.201	0.196	0.203	0.202	0.202	0.1996
40	0.247	0.257	0.256	0.259	0.247	0.252	0.250	0.251	0.249	0.250	0.250	0.2518
50	0.335	0.329	0.330	0.327	0.323	0.336	0.332	0.326	0.325	0.327	0.327	0.3290

**Gráfico 3.7**



**Tabla 3.14** Resultados

Sigma	0.0011
Promedio	0.0009
x(Ld)	0.0042
m.	0.0065
b.	0.0013
<b>Límite de detección (? g/L)</b>	<b>0.446</b>



### 3.2 Resultados para la determinación del límite de cuantificación

#### 3.2.1 Resultados para el Plomo (Pb)

Tabla 3.15 Resultados de la lectura de absorbancia para el blanco

Concentración (mg/L)	Lecturas										Promedio
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	
0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.0006

Reemplazando los datos en la ecuación (2) se tiene:

$$X_{(LQ)} = 0.0006 + 5 \times 0.007 = 0.0041$$

Reemplazando  $X_{(LQ)}$  en la ecuación (22)

$$LQ_{Conc} = \frac{0.0041 - 0.0006}{0.0154} = 0.227 \text{ mg/L}$$

Tabla 3.16 Resultados

Sigma	0.0007
Promedio	0.0006
$x(LQ)$	0.0041
m.	0.0154
b.	0.0006
<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	<b>0.227</b>

#### 3.2.2 Resultados para el Cromo (Cr)

Tabla 3.17 Resultados de la lectura de absorbancia para el blanco

Concentración (mg/L)	Lecturas										Promedio
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	
0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.0013

**Tabla 3.18 Resultados**

Sigma	0.0012
Promedio	0.0013
x(LoQ)	0.0071
m.	0.0444
b.	0.0047
<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	<b>0.054</b>

### 3.2.3 Resultados para el Magnesio (Mg)

**Tabla 3.19** Resultados de la lectura de absorbancia para el blanco

Concentración (mg/L)	Lecturas										Promedio
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	
0.000	0.001	0.000	-0.002	0.000	-0.003	0.000	-0.001	0.000	0.002	0.001	-0.0002

**Tabla 3.20 Resultados**

Sigma	0.0015
Promedio	-0.0002
x(LoQ)	0.0072
m.	1.1521
b.	0.0028
<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	<b>0.004</b>

### 3.2.4 Resultados para el Bario (Ba)

**Tabla 3.21** Resultados de la lectura de absorbancia para el blanco

Concentración (mg/L)	Lecturas										Promedio
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	
0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	-0.001	-0.001	0.000	0.001	0.0000

**Tabla 3.22 Resultados**

Sigma	0.0007
Promedio	0.0000
x(LoQ)	0.0033
m.	0.0077
b.	0.0006
<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	<b>0.355</b>

**3.2.5 Resultados para el Vanadio (V)****Tabla 3.23** Resultados de la lectura de absorbancia para el blanco

Concentración (mg/L)	Lecturas										Promedio
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	
0.000	0.000	0.000	0.000	-0.001	-0.001	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000	-0.0003

**Tabla 3.24 Resultados**

Sigma	0.0005
Promedio	-0.0003
x(LoQ)	0.0021
m.	0.0016
b.	0.0009
<b>Límite de cuantificación (mg/L)</b>	<b>0.760</b>

**3.2.6 Resultados para el Arsénico (As)****Tabla 3.25** Resultados de la lectura de absorbancia para el blanco

Concentración (? g/L)	Lecturas										Promedio
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	
0.000	0.006	0.005	0.005	0.005	0.003	0.003	0.004	0.005	0.004	0.005	0.0045

**Tabla 3.26 Resultados**

Sigma	0.0010
Promedio	0.0045
x(LoQ)	0.0094
m.	0.0330
b.	0.0008
<b>Límite de cuantificación (? g/L)</b>	<b>0.259</b>

### 3.2.7 Resultados para el Mercurio (Hg)

**Tabla 3.27** Resultados de la lectura de absorbancia para el blanco

Concentración (? g/L)	Lecturas										Promedio
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	
0.000	0.003	0.002	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.0009

**Tabla 3.28 Resultados**

Sigma	0.0011
Promedio	0.0009
x(LoQ)	0.0064
m.	0.0065
b.	0.0013
<b>Límite de cuantificación (? g/L)</b>	<b>0.785</b>

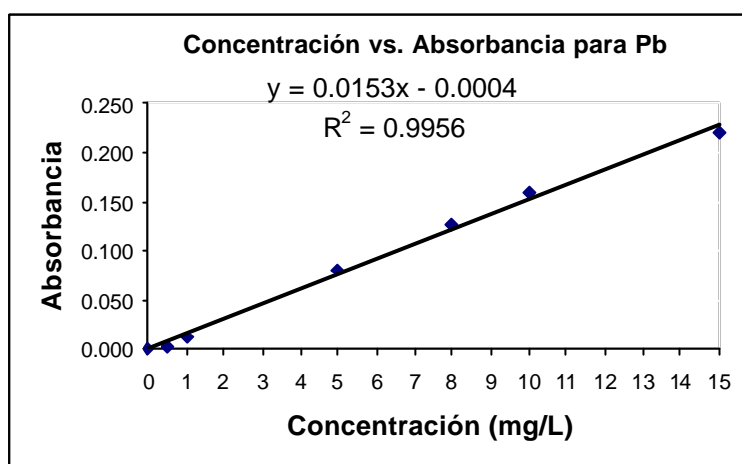
## 3.3 Resultados para la determinación del Rango Lineal

### 3.3.1 Resultados para el Plomo (Pb)

La linealidad del método se determinó preparando 6 soluciones estándares con concentraciones de plomo de 0.5, 1, 5, 8, 10 y 15 mg/L (ppm), realizando tres réplicas en cada caso.

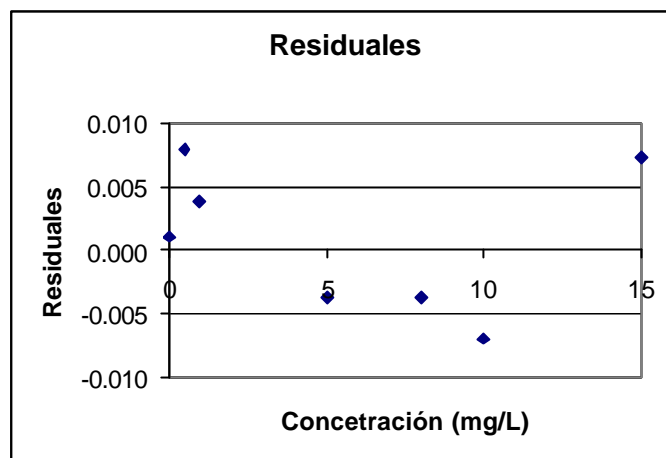
**Tabla 3.29** Resultados de la lectura de absorbancia para tres curvas de calibración

Concentración		Absorbancia			Promedio absorbancia	Valores predichos	Residuales
No.	(mg/L)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3			
Blanco	0	0	0.001	0	0.000	0.001	0.001
1	0.5	0.001	0.001	0.001	0.001	0.009	0.008
2	1	0.012	0.013	0.013	0.013	0.017	0.004
3	5	0.090	0.074	0.078	0.081	0.077	-0.004
4	8	0.131	0.124	0.123	0.126	0.122	-0.004
5	10	0.163	0.158	0.157	0.159	0.152	-0.007
6	15	0.229	0.214	0.219	0.221	0.228	0.007

**Gráfico 3.8**

La gráfica que representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 3.29 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la absorbancia versus la concentración durante el análisis de plomo para agua por espectroscopia de absorción atómica con llama con el método de aire - acetileno.

Gráfico 3.9



La gráfica 3.9 de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.<sup>18</sup>

### 3.3.2 Resultados para el Cromo (Cr)

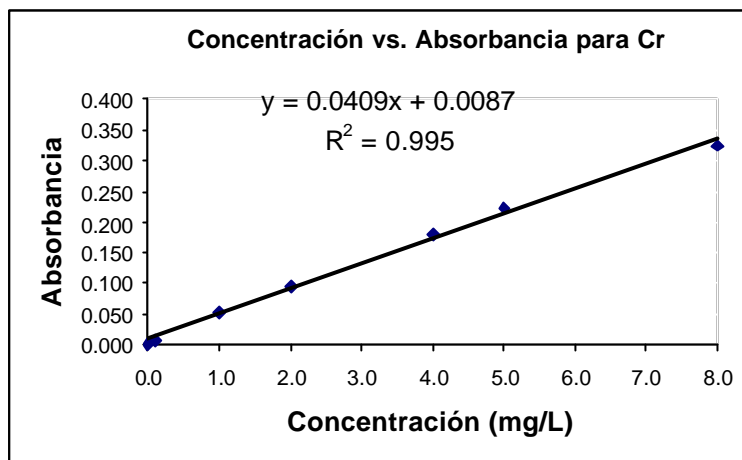
La linealidad del método se determinó preparando 6 soluciones estándares con concentraciones de cromo de 0.1, 1, 2, 4, 5 y 8 mg/L (ppm), realizando tres réplicas en cada caso.

**Tabla 3.30** Resultados de la lectura de absorbancia para tres curvas de calibración

Concentración		Absorbancia			Promedio absorbancia	Valores predichos	Residuales
No.	(mg/L)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3			
Blanco	0.0	0.001	0.002	0.000	0.001	0.010	0.009
1	0.1	0.007	0.006	0.005	0.006	0.014	0.008
2	1.0	0.053	0.053	0.055	0.054	0.051	-0.003
3	2.0	0.096	0.097	0.093	0.095	0.091	-0.005
4	4.0	0.178	0.181	0.179	0.179	0.171	-0.008
5	5.0	0.223	0.225	0.224	0.224	0.211	-0.013
6	8.0	0.326	0.325	0.323	0.325	0.332	0.007

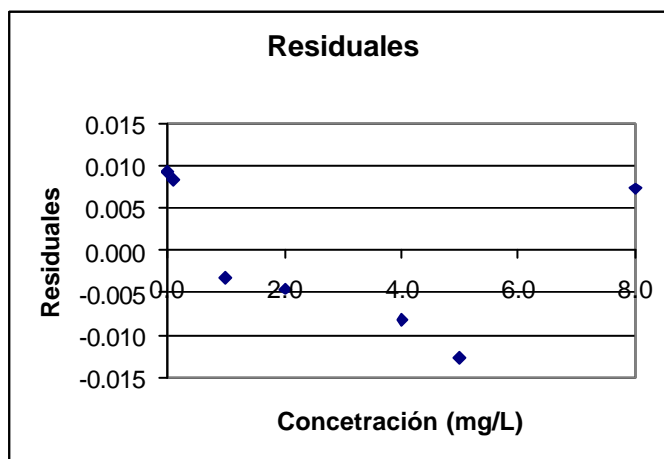
<sup>18</sup> El cálculo de residuales se explica en el apartado 2.3

Gráfico 3.10



La gráfica 3.10 que representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 3.30 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la absorbancia versus la concentración durante el análisis de cromo para agua por espectroscopia de absorción atómica con llama con el método de aire - acetileno.

Gráfico 3.11



La gráfica de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

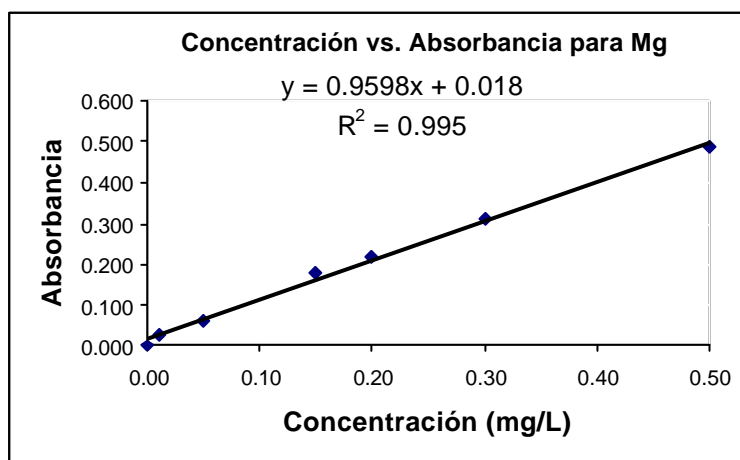
### 3.3.3 Resultados para el Magnesio (Mg)

La linealidad del método se determinó preparando 6 soluciones estándares con concentraciones de magnesio de 0.01, 0.05, 0.15, 0.2, 0.3 y 0.5 mg/L (ppm), realizando tres réplicas en cada caso.

**Tabla 3.31** Resultados de la lectura de absorbancia para tres curvas de calibración

Concentración		Absorbancia			Promedio absorbancia	Valores predichos	Residuales
No.	(mg/L)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3			
Blanco	0.00	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.018	0.018
1	0.01	0.028	0.026	0.033	0.029	0.028	-0.001
2	0.05	0.062	0.064	0.065	0.064	0.066	0.002
3	0.15	0.183	0.190	0.172	0.182	0.162	-0.020
4	0.20	0.214	0.234	0.198	0.215	0.210	-0.005
5	0.30	0.286	0.305	0.342	0.311	0.306	-0.005
6	0.50	0.488	0.478	0.495	0.487	0.498	0.011

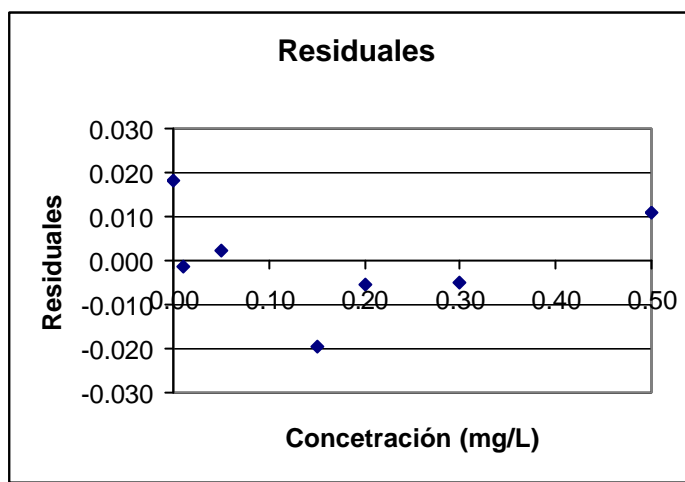
**Gráfico 3.12**





La gráfica 3.12 que representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 3.31 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la absorbancia versus la concentración durante el análisis de magnesio para agua por espectroscopia de absorción atómica con llama con el método de aire - acetileno.

Gráfico 3.13



La gráfica de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

### 3.3.4 Resultados para el Bario (Ba)

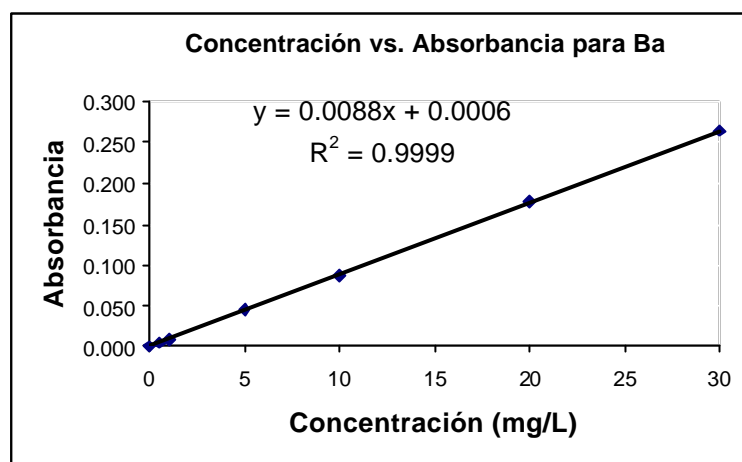
La linealidad del método se determinó preparando 6 soluciones estándares con concentraciones de bario de 0.5, 1, 5, 10, 20 y 30 mg/L (ppm), realizando tres réplicas en cada caso.

**Tabla 3.32** Resultados de la lectura de absorbancia para tres curvas de calibración

Concentración		Absorbancia			Promedio absorbancia	Valores predichos	Residuales
No.	(mg/L)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3			
Blanco	0	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
1	0.5	0.004	0.004	0.006	0.005	0.004	0.000

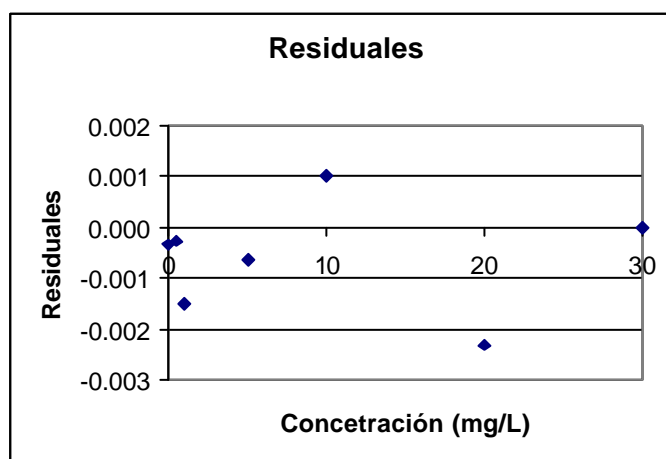
2	1	0.010	0.010	0.011	0.010	0.009	-0.002
3	5	0.044	0.045	0.045	0.045	0.044	-0.001
4	10	0.089	0.087	0.085	0.087	0.088	0.001
5	20	0.177	0.176	0.182	0.178	0.176	-0.002
6	30	0.286	0.266	0.240	0.264	0.264	0.000

Gráfico 3.14



La gráfica 3.14 que representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 3.32 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la absorbancia versus la concentración durante el análisis de bario para agua por espectroscopia de absorción atómica con llama con el método de oxido nitroso-acetileno.

Gráfico 3.15



La gráfica de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

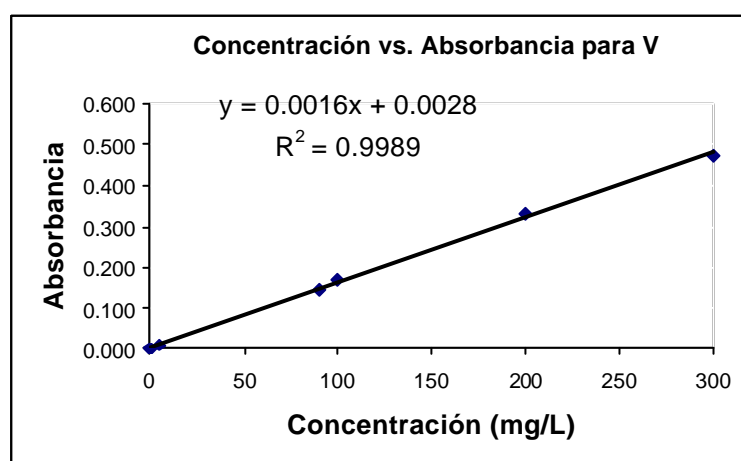
### 3.3.5 Resultados para el Vanadio (V)

La linealidad del método se determinó preparando 6 soluciones estándares con concentraciones de vanadio de 1, 5, 90, 100, 200 y 300 mg/L (ppm), realizando tres réplicas en cada caso.

**Tabla 3.33** Resultados de la lectura de absorbancia para tres curvas de calibración

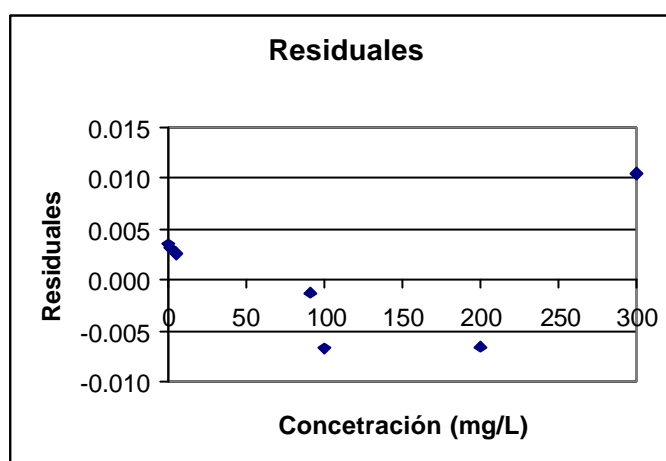
Concentración		Absorbancia			Promedio absorbancia	Valores predichos	Residuales
No.	(mg/L)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3			
Blanco	0	0.000	-0.001	-0.001	-0.001	0.003	0.003
1	1	0.001	0.002	0.001	0.001	0.004	0.003
2	5	0.008	0.008	0.009	0.008	0.011	0.002
3	90	0.138	0.138	0.168	0.148	0.147	-0.001
4	100	0.168	0.168	0.173	0.170	0.163	-0.007
5	200	0.323	0.322	0.343	0.329	0.323	-0.007
6	300	0.471	0.474	0.472	0.472	0.483	0.010

**Gráfico 3.16**



La gráfica que representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 3.33 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la absorbancia versus la concentración durante el análisis de vanadio para agua por espectroscopia de absorción atómica con llama con el método de oxido nitroso- acetileno.

Gráfico 3.17



La gráfica de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

### 3.3.6 Resultados para el Arsénico (As)

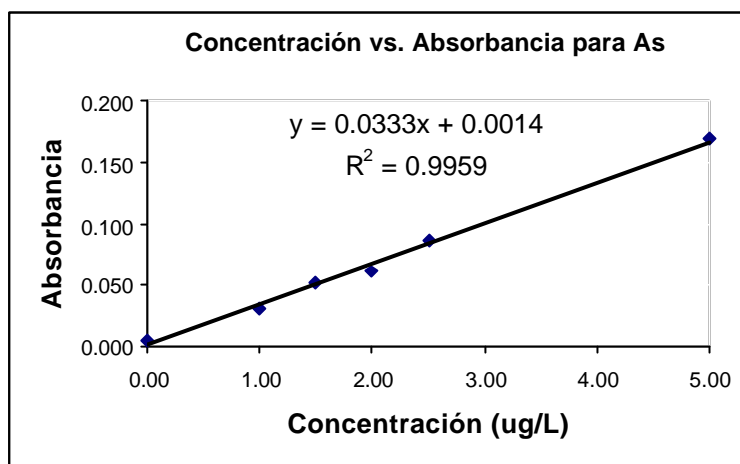
La linealidad del método se determinó preparando 5 soluciones estándares con concentraciones de arsénico de 1, 1.5, 2.0, 2.5 y 5.0  $\mu\text{g/L}$  (ppb), realizando tres réplicas en cada caso.

**Tabla 3.34** Resultados de la lectura de absorbancia para tres curvas de calibración

Concentración		Absorbancia			Promedio absorbancia	Valores predichos	Residuales
No.	( $\mu\text{g/L}$ )	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3			
Blanco	0.00	0.006	0.005	0.005	0.005	0.001	-0.004

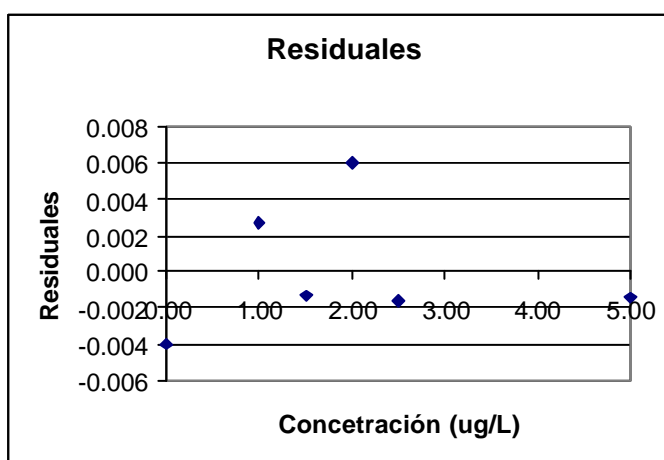
1	1.00	0.030	0.036	0.030	0.032	0.035	0.003
2	1.50	0.055	0.052	0.051	0.053	0.051	-0.001
3	2.00	0.064	0.058	0.064	0.062	0.068	0.006
4	2.50	0.084	0.087	0.088	0.086	0.085	-0.002
5	5.00	0.167	0.172	0.169	0.169	0.168	-0.001

Gráfico 3.18



La gráfica que representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 3.34 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la absorbancia versus la concentración durante el análisis de arsénico para agua por espectroscopia de absorción atómica con el método de generación de hidruros.

Gráfico 3.19



La gráfica de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

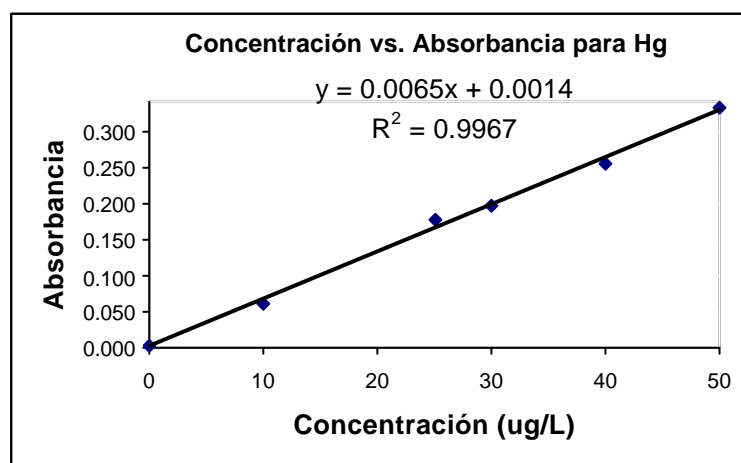
### 3.3.7 Resultados para el Mercurio (Hg)

La linealidad del método se determinó preparando 5 soluciones estándares con concentraciones de mercurio de 100, 250, 300, 400 y 500  $\mu\text{g/L}$  (ppb), realizando tres réplicas en cada caso.

**Tabla 3.35** Resultados de la lectura de absorbancia para tres curvas de calibración

Concentración		Absorbancia			Promedio absorbancia	Valores predichos	Residuales
No.	( $\mu\text{g/L}$ )	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3			
Blanco	0	0.003	0.002	0.000	0.002	0.001	-0.0003
1	10	0.062	0.059	0.065	0.062	0.066	0.0044
2	25	0.175	0.172	0.180	0.176	0.164	-0.0118
3	30	0.200	0.195	0.198	0.198	0.196	-0.0013
4	40	0.247	0.257	0.256	0.253	0.261	0.0081
5	50	0.335	0.329	0.330	0.331	0.326	-0.0049

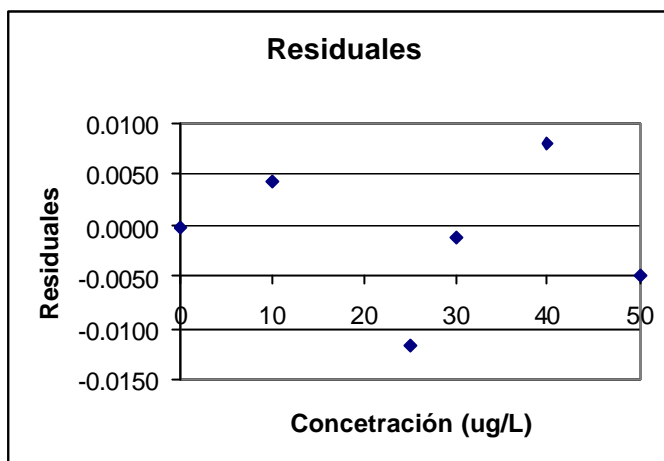
**Gráfico 3.20**



La gráfica que representa los resultados promedios obtenidos en la tabla 3.35 de la prueba de linealidad donde establece la relación existente entre la

absorbancia versus la concentración durante el análisis de mercurio para agua por espectroscopia de absorción atómica con el método de vapor frío.

Gráfico 3.21



La gráfica de residuales indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de linealidad en el rango especificado.

### 3.4 Resultados Exactitud

#### 3.4.1 Resultados Veracidad

##### ✍ Resultados para el Plomo (Pb)

Tabla 3.36

Concentración de referencia (mg/L)	4.000
Lectura 1 (mg/L)	4.129
Lectura 2 (mg/L)	4.178
Lectura 3 (mg/L)	4.074
Promedio (mg/L)	4.127
<b>% de error</b>	<b>3.175</b>

Reemplazando los datos de la Tabla 3.36 en la ecuación (3) se tiene

$$\% \text{ de error } = \frac{4.127 - 4}{4} \cdot 100 = 3.175\%$$

### ✍ Resultados para el Cromo (Cr)

**Tabla 3.37**

Concentración de referencia (mg/L)	3.000
Lectura 1 (mg/L)	3.248
Lectura 2 (mg/L)	3.250
Lectura 3 (mg/L)	3.147
Promedio (mg/L)	3.215
<b>% de error</b>	<b>7.167</b>

### ✍ Resultados para el Magnesio (Mg)

**Tabla 3.38**

Concentración de referencia (mg/L)	0.200
Lectura 1 (mg/L)	0.253
Lectura 2 (mg/L)	0.219
Lectura 3 (mg/L)	0.187
Promedio (mg/L)	0.220
<b>% de error</b>	<b>9.833</b>

### ✍ Resultados para el Bario (Ba)

**Tabla 3.39**

Concentración de referencia (mg/L)	10.000
Lectura 1 (mg/L)	9.507
Lectura 2 (mg/L)	9.803



Lectura 3 (mg/L)	9.445
Promedio (mg/L)	9.585
<b>% de error</b>	<b>-4.150</b>

✍ **Resultados para el Vanadio (V)**

**Tabla 3.40**

Concentración de referencia (mg/L)	10.000
Lectura 1 (mg/L)	10.856
Lectura 2 (mg/L)	10.764
Lectura 3 (mg/L)	10.615
Promedio (mg/L)	10.745
<b>% de error</b>	<b>7.450</b>

✍ **Resultados para el Arsénico (As)**

**Tabla 3.41**

Concentración de referencia (? g/L)	3.000
Lectura 1 (? g/L)	2.885
Lectura 2 (? g/L)	2.889
Lectura 3 (? g/L)	2.865
Promedio (? g/L)	2.880
<b>% de error</b>	<b>-4.010</b>

✍ **Resultados para el Mercurio (Hg)**

**Tabla 3.42**

Concentración de referencia (? g/L)	35.000
Lectura 1 (? g/L)	35.953
Lectura 2 (? g/L)	40.197

Lectura 3 (? g/L)	32.837
Promedio (? g/L)	36.329
% de error	3.797

### 3.4.2 Resultados para la determinación de la precisión

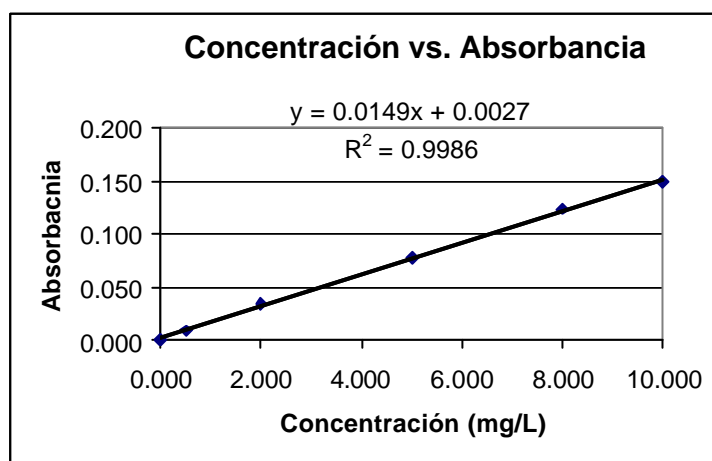
#### Resultados para el Plomo (Pb)

##### Lectura 1

Tabla 3.43 Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la primera curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.000	0.000	0.003	0.0000
0.500	0.010	0.010	2.25E-08
2.000	0.035	0.033	6.25E-06
5.000	0.078	0.077	6.40E-07
8.000	0.124	0.122	4.41E-06
10.000	0.149	0.152	7.29E-06

Gráfico 3.22



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

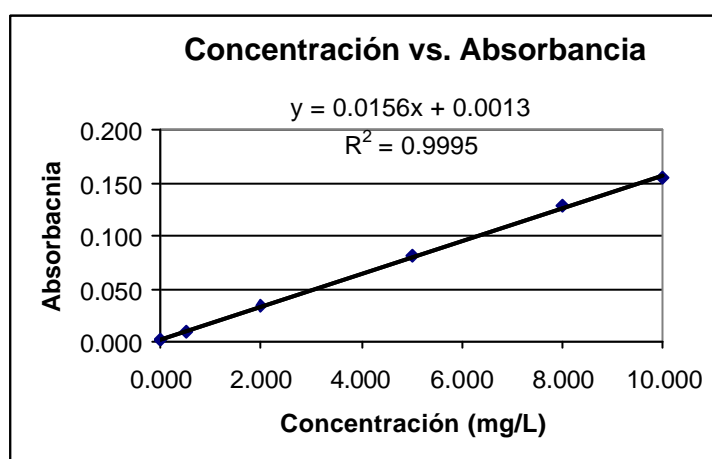
Reemplazando los datos de la tabla 3.43 en la ecuación (5) se tiene que:  $S_r = 0.0025$

## Lectura 2

**Tabla 3.44** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la segunda curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.000	0.001	0.001	0.0000
0.500	0.009	0.009	1.00E-08
2.000	0.032	0.033	2.500E-7
5.000	0.080	0.079	4.90E-07
8.000	0.128	0.126	3.61E-06
10.000	0.155	0.157	5.29E-06

**Gráfico 3.23**



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$$S_r = 0.0016$$

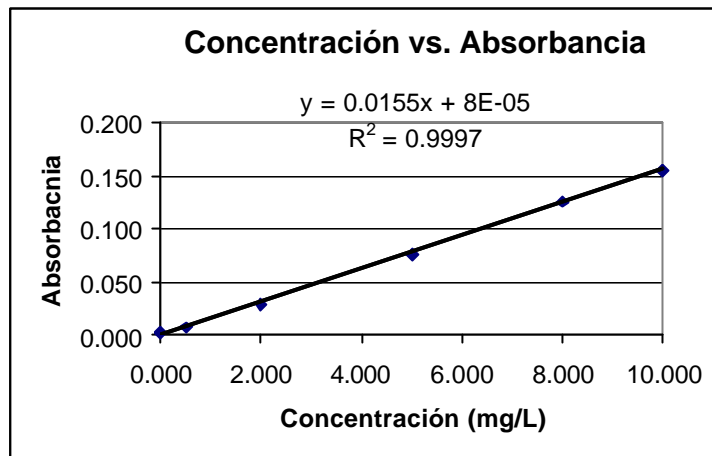
## Lectura 3

**Tabla 3.45** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la tercera curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.000	0.001	0.000	0.0000
0.500	0.008	0.008	2.89E-08

2.000	0.030	0.031	1.17E-06
5.000	0.077	0.078	3.36E-07
8.000	0.126	0.124	3.69E-06
10.000	0.155	0.155	6.40E-09

Gráfico 3.24



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$$S_r = 0.0012$$

### Test de Fisher

Se calcula el  $F_{exp}$  reemplazando los valores  $S_r$  en la ecuación (4), así por ejemplo para la comparación de la lectura 1 y 2 :

$$F_{exp} = \frac{0.0025^2}{0.0016^2} = 2.441$$

Cuando se comparan la curva No.1 y la curva No.2 se obtiene una  $F_{exp}$  igual a 2.441 mientras que la  $F_{tab}$  es igual a 5.05, tal como se ilustra en la Figura No. 3.1

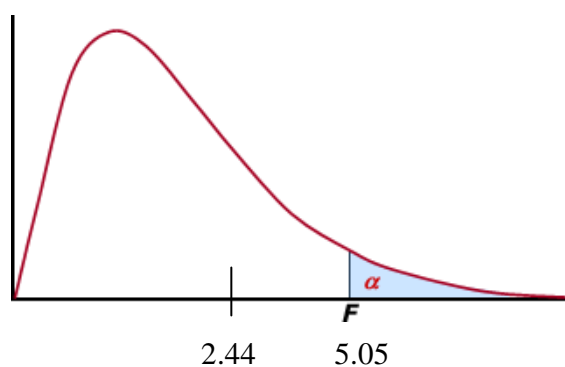


Figura No 3.1 Ley de Fisher – Snedecor

Tabla 3.46 Test de Fisher

Lectura	Sr	Fexp	Ftab
1/2	0.0025	2.441	5.05
	0.0016		
1/3	0.0025	4.340	5.05
	0.0012		
2/3	0.0016	1.778	5.05
	0.0012		

Para todos los casos se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

### Resultados para el Cromo (Cr)

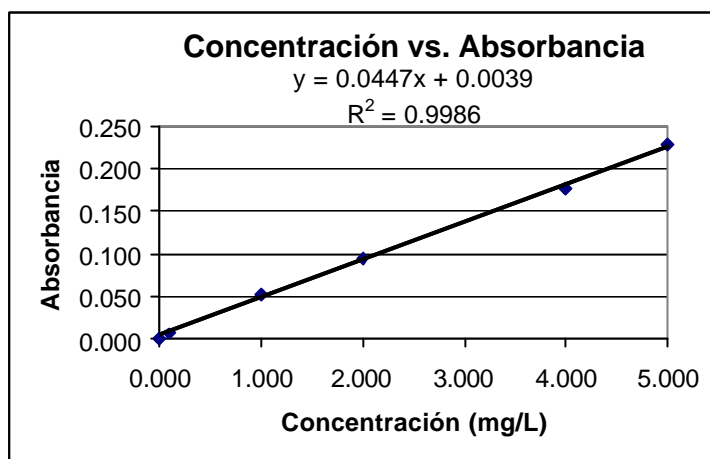
#### Lectura 1

Tabla 3.47 Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la primera curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.000	0.001	0.004	0.0000

0.100	0.007	0.008	1.88E-06
1.000	0.053	0.049	1.94E-05
2.000	0.096	0.093	7.29E-06
4.000	0.178	0.183	2.21E-05
5.000	0.229	0.227	2.56E-06

Gráfico 3.25



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

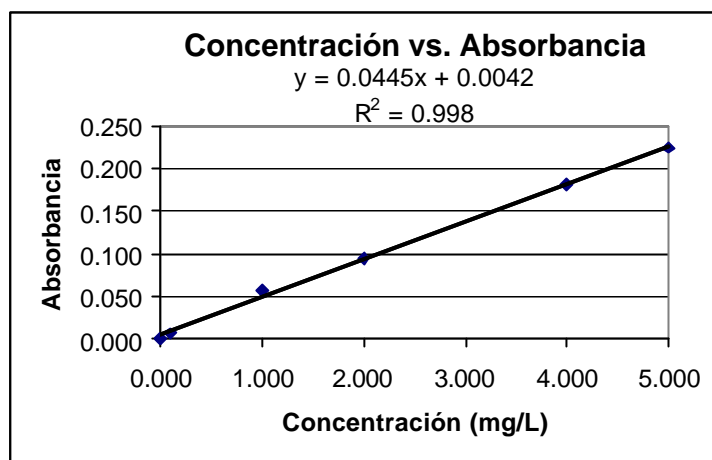
$$S_r = 0.0039$$

## Lectura 2

**Tabla 3.48** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la segunda curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.000	0.000	0.004	0.0000
0.100	0.006	0.009	7.02E-06
1.000	0.056	0.049	5.33E-05
2.000	0.095	0.093	3.24E-06
4.000	0.182	0.182	4.00E-08
5.000	0.225	0.227	2.89E-06

Gráfico 3.26



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

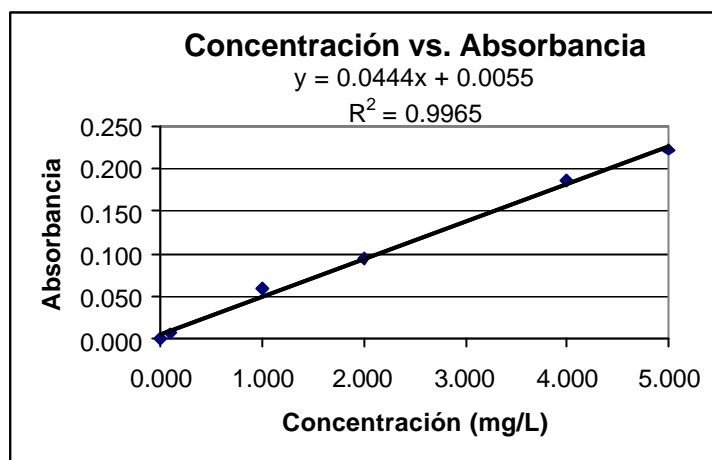
$$S_r = 0.0046$$

### Lectura 3

**Tabla 3.49** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la tercera curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.000	0.001	0.006	0.0000
0.100	0.006	0.010	1.55E-05
1.000	0.058	0.050	6.56E-05
2.000	0.096	0.094	2.89E-06
4.000	0.187	0.183	1.52E-05
5.000	0.222	0.228	3.03E-05

Gráfico 3.27



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$$S_r = 0.0061$$

### Test de Fisher

Tabla 3.50 Test de Fisher

Lectura	Sr	Fexp	Ftab
1/2	0.0039	1.391	5.05
	0.0046		
1/3	0.0039	2.446	5.05
	0.0061		
2/3	0.0046	1.759	5.05
	0.0061		

Para todos los casos se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.



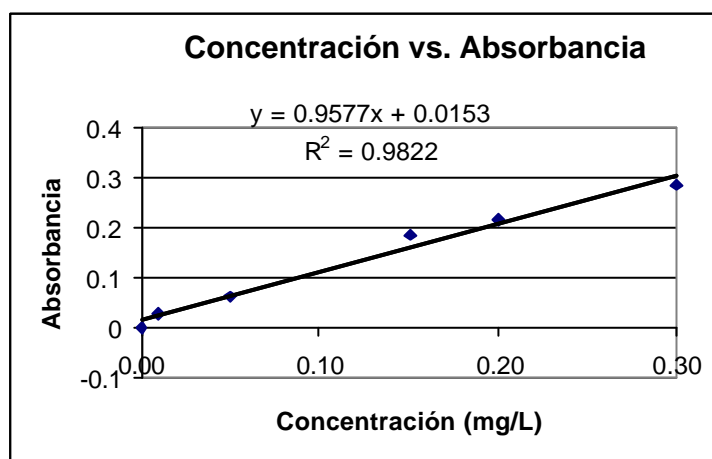
## Resultados para el Magnesio (Mg)

### Lectura 1

**Tabla 3.51** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la primera curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.00	-0.001	0.015	0.0003
0.01	0.028	0.025	9.75E-06
0.05	0.062	0.063	1.40E-06
0.15	0.183	0.159	5.78E-04
0.20	0.214	0.207	5.13E-05
0.30	0.286	0.303	2.76E-04

**Gráfico 3.28**



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

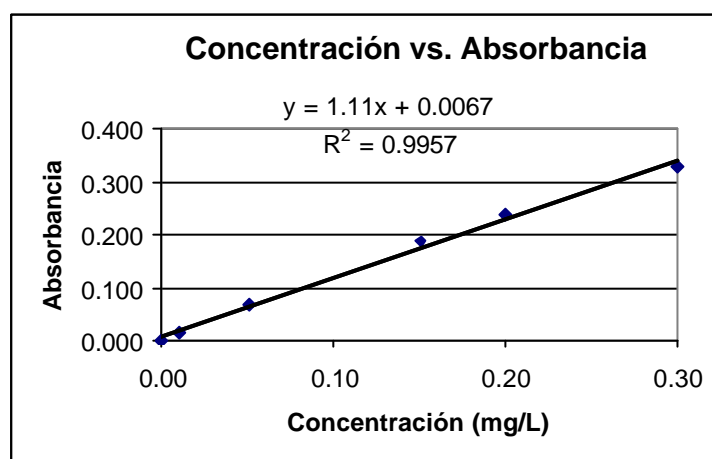
$$S_r = 0.0172$$

## Lectura 2

Tabla 3.52 Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la segunda curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.00	0.000	0.015	0.0002
0.01	0.013	0.025	1.41E-04
0.05	0.066	0.063	7.92E-06
0.15	0.185	0.159	6.78E-04
0.20	0.235	0.207	7.93E-04
0.30	0.329	0.303	6.96E-04

Gráfico 3.29



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$$S_r = 0.0253$$

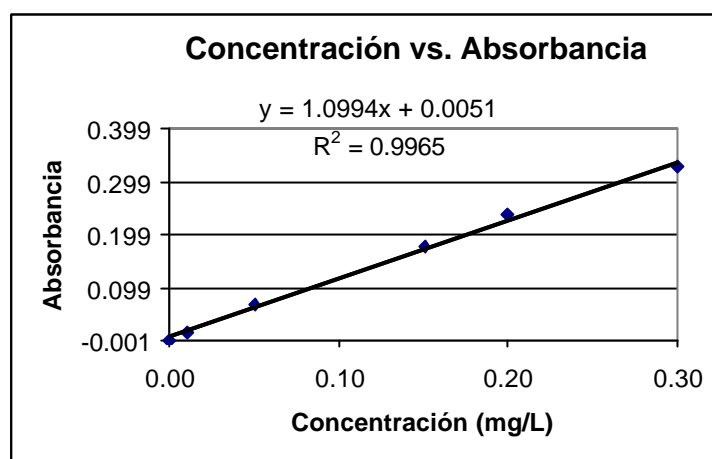
## Lectura 3

Tabla 3.53 Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la tercera curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.00	-0.001	0.015	0.0003
0.01	0.012	0.025	1.66E-04
0.05	0.065	0.063	3.29E-06

0.15	0.175	0.159	2.57E-04
0.20	0.235	0.207	7.93E-04
0.30	0.325	0.303	5.01E-04

Gráfico 3.30



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$S_r = 0.0223$

### Test de Fisher

Tabla 3.54 Test de Fisher

Lectura	$S_r$	$F_{exp}$	$F_{tab}$
1/2	0.0172	2.164	5.05
	0.0253		
1/3	0.0172	1.681	5.05
	0.0223		
2/3	0.0253	1.287	5.05
	0.0223		

Para todos los casos se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

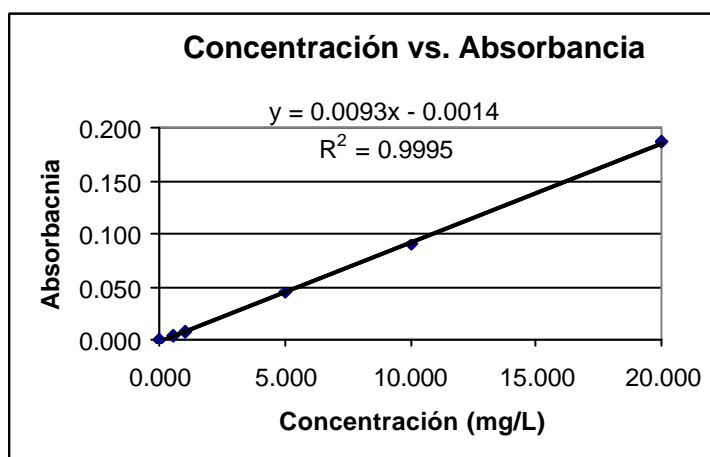
## Resultados para el Bario (Ba)

### Lectura 1

Tabla 3.55 Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la primera curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.000	0.000	0.001	0.0000
0.500	0.004	0.006	4.20E-06
1.000	0.008	0.011	7.29E-06
5.000	0.044	0.048	1.52E-05
10.000	0.089	0.094	2.92E-05
20.000	0.186	0.187	1.96E-06

Gráfico 3.31



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$$S_r = 0.0039$$

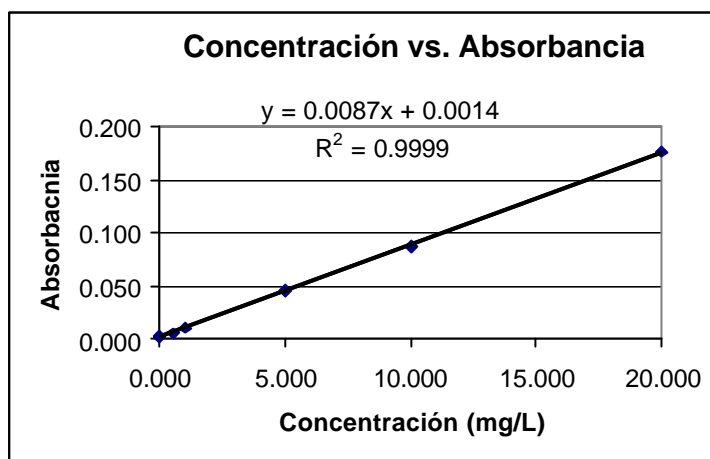
### Lectura 2

Tabla 3.56 Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la segunda curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.000	0.001	0.001	0.0000

0.500	0.006	0.006	6.25E-08
1.000	0.011	0.010	8.10E-07
5.000	0.045	0.045	1.00E-08
10.000	0.087	0.088	1.96E-06
20.000	0.176	0.175	3.60E-07

Gráfico 3.32



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

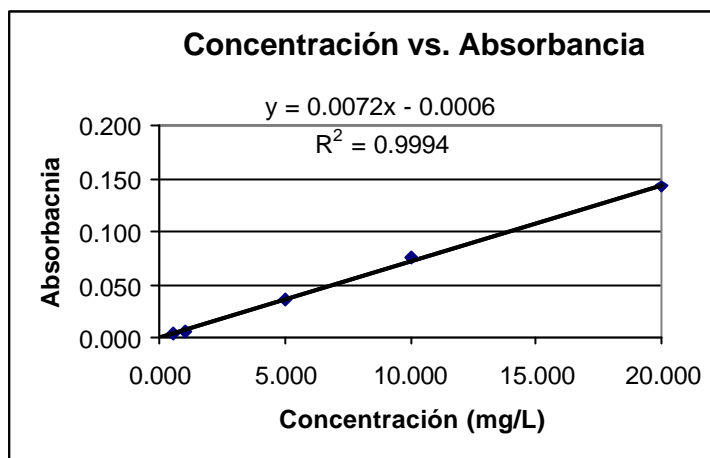
$$S_r = 0.0009$$

### Lectura 3

**Tabla 3.57** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la tercera curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.000	-0.001	0.001	0.0000
0.500	0.003	0.004	1.44E-06
1.000	0.006	0.008	3.24E-06
5.000	0.035	0.037	2.56E-06
10.000	0.074	0.073	1.96E-06
20.000	0.142	0.145	6.76E-06

Gráfico 3.33



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$$S_r = 0.0022$$

### Test de Fisher

Tabla 3.58 Test de Fisher

Lectura	Sr	F <sub>exp</sub>	F <sub>tab</sub>
1/2	0.0039	0.053	5.05
	0.0009		
1/3	0.0039	3.143	5.05
	0.0022		
2/3	0.0016	1.778	5.05
	0.0012		

Para todos los casos se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

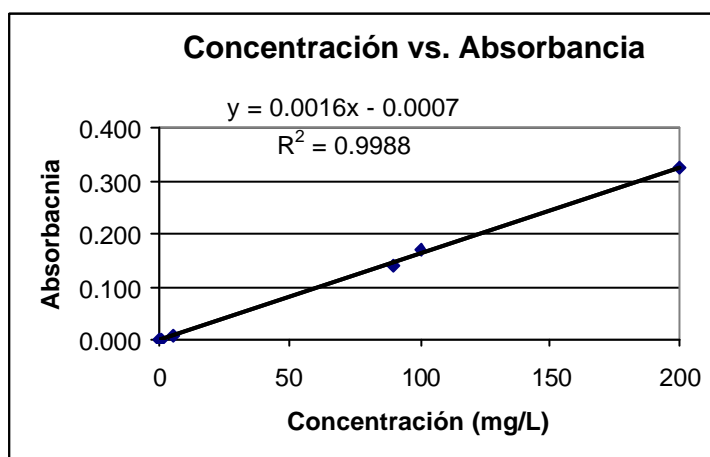
## Resultados para el Vanadio (V)

### Lectura 1

**Tabla 3.59** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la primera curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.000	0.001	0.0000
1	0.001	0.002	1.69E-06
5	0.008	0.009	4.90E-07
90	0.137	0.145	5.93E-05
100	0.167	0.161	3.97E-05
200	0.323	0.321	5.29E-06

**Gráfico 3.34**



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$$S_r = 0.0052$$

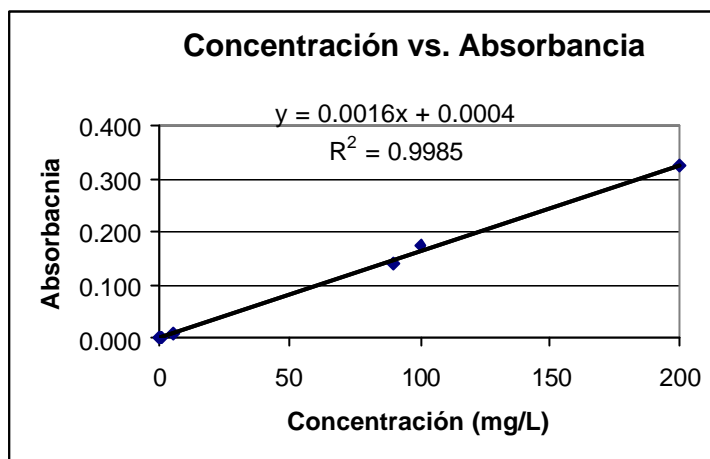
### Lectura 2

**Tabla 3.60** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la segunda curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.000	0.000	0.0000
1	0.001	0.002	1.00E-06

5	0.007	0.008	1.96E-06
90	0.143	0.144	1.96E-06
100	0.173	0.160	1.59E-04
200	0.322	0.320	2.56E-06

Gráfico 3.35



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$$S_r = 0.0064$$

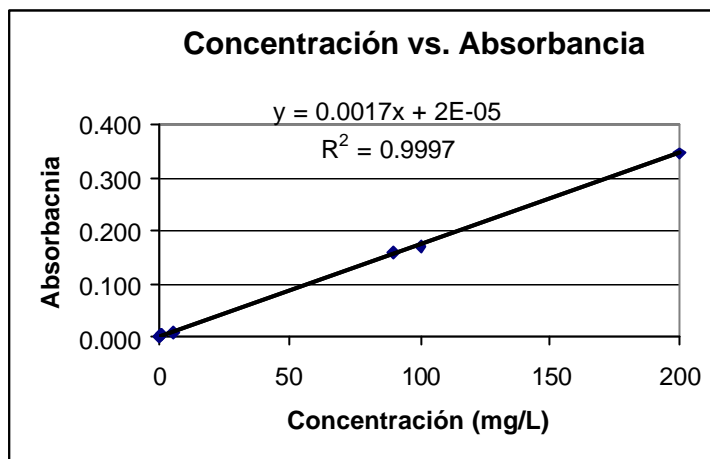
### Lectura 3

**Tabla 3.61** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la tercera curva

Concentración (mg/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	-0.001	0.000	0.0000
1	0.002	0.002	6.25E-08
5	0.008	0.009	3.02E-07
90	0.161	0.153	6.32E-05
100	0.171	0.170	9.03E-07
200	0.346	0.340	3.54E-05



Gráfico 3.36



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$$S_r = 0.0050$$

### Test de Fisher

Tabla 3.62 Test de Fisher

Lectura	Sr	Fexp	Ftab
1/2	0.0052	1.515	5.05
	0.0064		
1/3	0.0052	1.082	5.05
	0.0050		
2/3	0.0064	1.638	5.05
	0.0050		

Para todos los casos se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

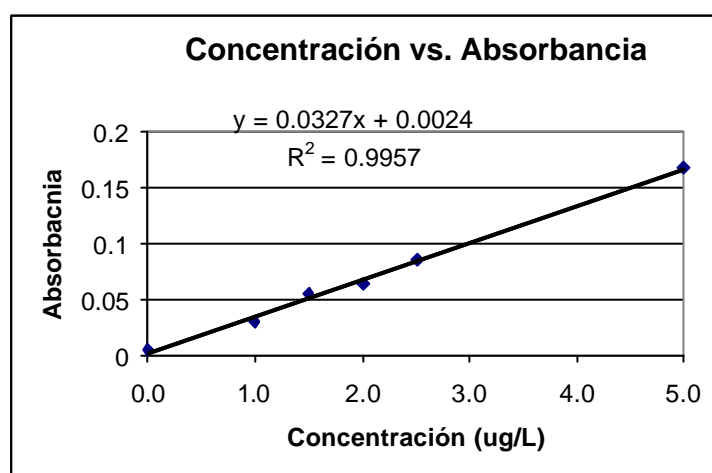
## Resultados para el Arsénico (As)

### Lectura 1

**Tabla 3.63** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la primera curva

Concentración (? g/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.0	0.0	0.006	0.002
1.0	1.0	0.03	0.035
1.5	1.5	0.055	0.051
2.0	2.0	0.064	0.068
2.5	2.5	0.084	0.084
5.0	5.0	0.167	0.166

**Gráfico 3.37**



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

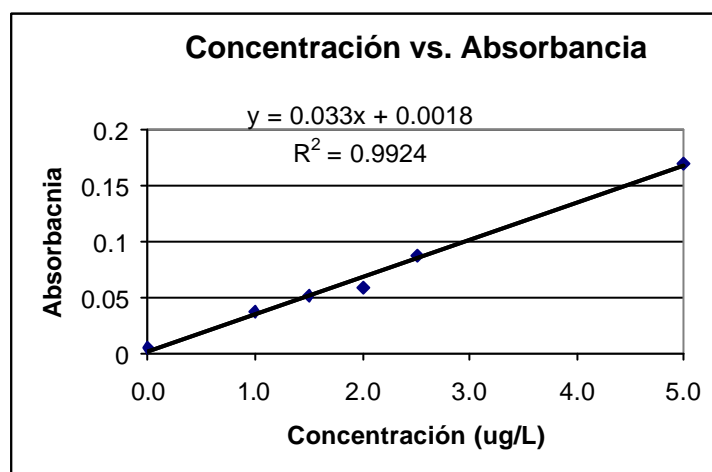
$$S_r = 0.0041$$

## Lectura 2

Tabla 3.64 Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la segunda curva

Concentración (? g/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.0	0.005	0.002	0.0000
1.0	0.036	0.035	1.44E-06
1.5	0.052	0.051	4.90E-07
2.0	0.058	0.068	9.60E-05
2.5	0.087	0.084	7.29E-06
5.0	0.169	0.167	4.84E-06

Gráfico 3.38



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

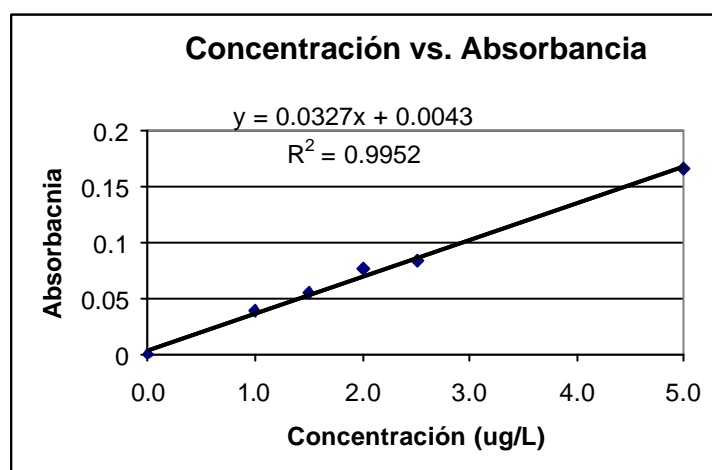
$$S_r = 0.0055$$

### Lectura 3

Tabla 3.65 Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la tercera curva

Concentración (? g/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0.0	0	0.004	0.0000
1.0	0.038	0.037	1.00E-06
1.5	0.055	0.053	2.72E-06
2.0	0.076	0.070	3.97E-05
2.5	0.083	0.086	9.30E-06
5.0	0.166	0.168	3.24E-06

Gráfico 3.39



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$$S_r = 0.0043$$

### Test de Fisher

Tabla 3.66 Test de Fisher

Lectura	Sr	Fexp	Ftab
1/2	0.0041 0.0055	1.800	5.05
1/3	0.0041 0.0049	1.428	5.05
2/3	0.0043 0.0055	1.636	5.05

Para todos los casos se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

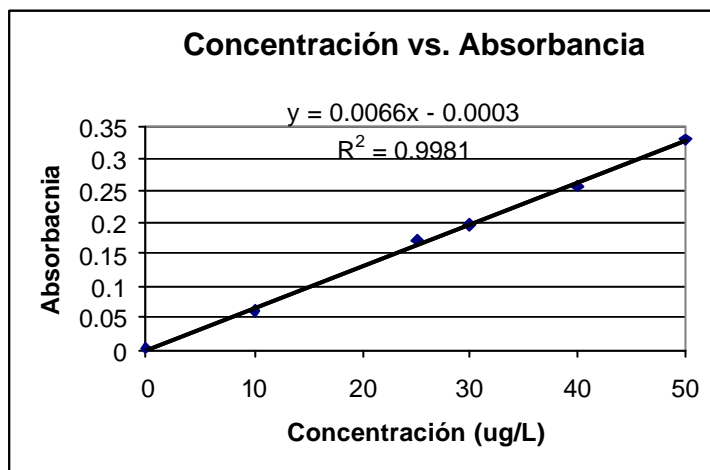
### ✍ Resultados para el Mercurio (Hg)

#### Lectura 1

**Tabla 3.67** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la primera curva

Concentración (? g/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.002	0.000	0.0000
10	0.059	0.066	4.90E-05
25	0.172	0.165	4.90E-05
30	0.195	0.198	9.00E-06
40	0.257	0.264	4.90E-05
50	0.329	0.330	1.00E-06

**Gráfico 3.40**



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

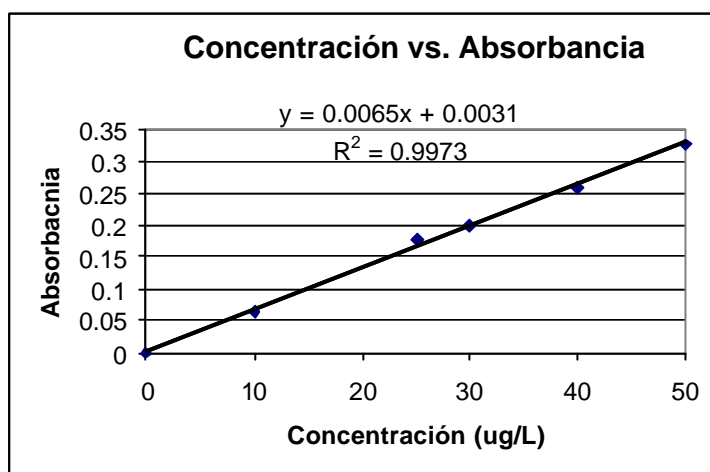
$$S_r = 0.0063$$

## Lectura 2

**Tabla 3.68** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la segunda curva

Concentración (? g/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0.001	0.003	0.0000
10	0.064	0.068	1.68E-05
25	0.178	0.166	1.54E-04
30	0.2	0.198	3.61E-06
40	0.259	0.263	1.68E-05
50	0.327	0.328	1.21E-06

**Gráfico 3.41**



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$$S_r = 0.0070$$

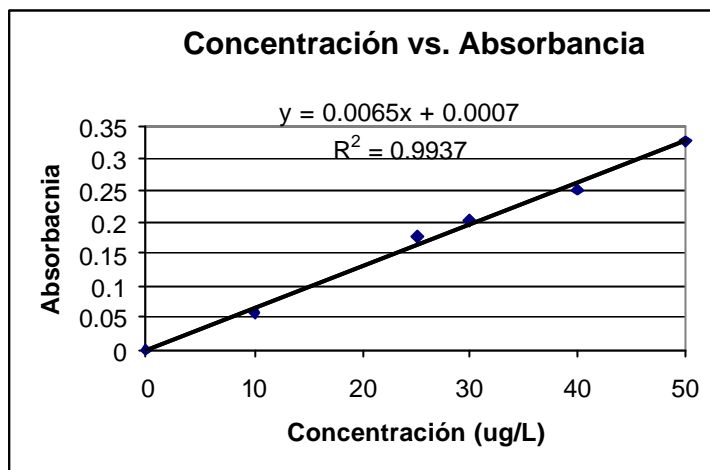
## Lectura 3

**Tabla 3.69** Lecturas de concentración vs. Absorbancia para la tercera curva

Concentración (? g/L)	Absorbancia	Valores predichos	Residuales <sup>2</sup>
0	0	0.001	0.0000
10	0.057	0.066	7.57E-05
25	0.177	0.163	1.90E-04

30	0.203	0.196	5.33E-05
40	0.249	0.261	1.37E-04
50	0.325	0.326	4.90E-07

Gráfico 3.42



Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal

$$S_r = 0.0216$$

### Test de Fisher

Tabla 3.70 Test de Fisher

Lectura	Sr	Fexp	Ftab
1/2	0.0063 0.0070	1.235	5.05
1/3	0.0063 0.0107	2.885	5.05
2/3	0.0070 0.0107	2.337	5.05

Para todos los casos se cumple que  $F_{exp} < F_{tab}$ , por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

### 3.5. Resultados para el cálculo de la incertidumbre

#### 3.5.1 Resultados para el Plomo (Pb)

Tabla 3.71. Incertidumbres combinadas

CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	INCERT. COMB. DE CADA ESTÁNDAR
0.5	Ppm	$\mu_{st1}$	0.001
2	Ppm	$\mu_{st2}$	0.009
5	Ppm	$\mu_{st3}$	0.015
8	Ppm	$\mu_{st4}$	0.024
10	Ppm	$\mu_{st5}$	0.030
CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	incertidumbre por la curva de calibración de cada estándar
0.5	Ppm	$\mu_{cal\_st1}$	0.072
2	Ppm	$\mu_{cal\_st2}$	0.072
5	Ppm	$\mu_{cal\_st3}$	0.073
8	Ppm	$\mu_{cal\_st4}$	0.076
10	Ppm	$\mu_{cal\_st5}$	0.078

Sxy en valores de concentración es igual a 0.072 ppm

Tabla 3.72 Análisis de varianza para el blanco

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.024
Dentro de los grupos	0.014
Total	0.039

Tabla 3.73 Análisis de varianza para el estándar 1 de 0.5 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	3.75E-05
Dentro de los grupos	0.001
Total	0.001

Tabla 3.74 Análisis de varianza para el estándar 2 de 2 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.041
Dentro de los grupos	0.032
Total	0.074



**Tabla 3.75** Análisis de varianza para el estándar 3 de 5 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.015
Dentro de los grupos	0.016
Total	0.032

**Tabla 3.76** Análisis de varianza para el estándar 4 de 8 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.123
Dentro de los grupos	0.060
Total	0.183

**Tabla 3.77** Análisis de varianza para el estándar 5 de 10 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.008
Dentro de los grupos	0.004
Total	0.013

Para todos los casos la varianza dentro de los grupos es menor que la varianza entre los grupos, lo que evidencia que no existen errores en el método de análisis.

**Tabla 3.78** Incertidumbre combinada del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre combinada del método para cada estándar
0.5	ppm	$\mu_{\text{comb.st1}}$	0.072
2	ppm	$\mu_{\text{comb.st2}}$	0.103
5	ppm	$\mu_{\text{comb.st3}}$	0.080
8	ppm	$\mu_{\text{comb.st4}}$	0.1991
10	ppm	$\mu_{\text{comb.st5}}$	0.0793

**Tabla 3.79** Coeficiente de varianza

CONCENTRACION	UNIDAD	símbolo	incertidumbre expandida del método para cada estándar	coeficiente de varianza %
0.5	ppm	$U_{\text{st1}}$	0.14438	28.875
2	ppm	$U_{\text{st2}}$	0.20761	10.380
5	ppm	$U_{\text{st3}}$	0.16093	3.218

8	ppm	$U_{st4}$	0.39820	4.977
10	ppm	$U_{st5}$	0.15874	1.587

### 3.5.2 Resultados para el Cromo (Cr)

**Tabla 3.80 Incertidumbre combinada**

CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	INCERT. COMB. DE CADA ESTÁNDAR
0.1	ppm	$\mu_{st1}$	0.000
1	ppm	$\mu_{st2}$	0.001
2	ppm	$\mu_{st3}$	0.006
4	ppm	$\mu_{st4}$	0.016
5	ppm	$\mu_{st5}$	0.008
CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	incertidumbre por la curva de calibración de cada estándar
0.1	ppm	$\mu_{cal.st1}$	0.004
1	ppm	$\mu_{cal.st2}$	0.004
2	ppm	$\mu_{cal.st3}$	0.007
4	ppm	$\mu_{cal.st4}$	0.017
5	ppm	$\mu_{cal.st5}$	0.009

Sxy en valores de concentración es igual a -0.004

**Tabla 3.81 Análisis de varianza para el blanco**

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	6E-06
Dentro de los grupos	6.2E-05
Total	6.8E-05

**Tabla 3.82 Análisis de varianza para el estándar 1 de 0.1 ppm**

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.00015
Dentro de los grupos	0.000014
Total	0.000164

**Tabla 3.83** Análisis de varianza para el estándar 2 de 1 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.016
Dentro de los grupos	0.0005
Total	0.017

**Tabla 3.84** Análisis de varianza para el estándar 3 de 2 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.015
Dentro de los grupos	0.006
Total	0.0218

**Tabla 3.85** Análisis de varianza para el estándar 4 de 4 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.022
Dentro de los grupos	0.008
Total	0.031

**Tabla 3.86** Análisis de varianza para el estándar 5 de 5 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.011
Dentro de los grupos	0.006
Total	0.018

Para todos los casos la varianza dentro de los grupos es menor que la varianza entre los grupos, lo que evidencia que no existen errores en el método de análisis.

**Tabla 3.87** Incertidumbre combinada del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD Símbolo	incertidumbre combinada del método para cada estándar
0.1	ppm $\mu_{comb\_st1}$	0.004
1	ppm $\mu_{comb\_st2}$	0.018
2	ppm $\mu_{comb\_st3}$	0.023
4	ppm $\mu_{comb\_st4}$	0.035

5	ppm	$\mu_{comb.st5}$	0.020
---	-----	------------------	-------

**Tabla 3.88** Coeficiente de varianza

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre expandida del método para cada estándar	coeficiente de varianza %
0.1	Ppm	$U_{st1}$	0.008	8.877
1	ppm	$U_{st2}$	0.036	3.619
2	ppm	$U_{st3}$	0.046	2.311
4	ppm	$U_{st4}$	0.070	1.772
5	ppm	$U_{st5}$	0.040	0.812

### 3.5.3 Resultados para el Magnesio (Mg)

**Tabla 3.89** Incertidumbre combinada

CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	INCERT. COMB. DE CADA ESTÁNDAR
0.01	ppm	$\mu_{st1}$	0.00005
0.05	ppm	$\mu_{st2}$	0.00024
0.15	ppm	$\mu_{st3}$	0.00072
0.2	ppm	$\mu_{st4}$	0.00096
0.3	ppm	$\mu_{st5}$	0.00552
CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	incertidumbre por la curva de calibración de cada estándar
0.01	ppm	$\mu_{cal.st1}$	0.002
0.05	ppm	$\mu_{cal.st2}$	0.002
0.15	ppm	$\mu_{cal.st3}$	0.002
0.2	ppm	$\mu_{cal.st4}$	0.002
0.3	ppm	$\mu_{cal.st5}$	0.006

Sxy en valores de concentración es igual a 0.003 ppm

**Tabla 3.90** Análisis de varianza para el Blanco

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados
Entre grupos	3.55556E-06
Dentro de los grupos	0.000002
Total	5.55556E-06

**Tabla 3.91** Análisis de varianza para el estándar 1 de 0.01 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	4.66667E-06
Dentro de los grupos	3.33333E-06
Total	0.000008

**Tabla 3.92** Análisis de varianza para el estándar 2 de 0.05 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	6.22222E-06
Dentro de los grupos	4.66667E-06
Total	1.08889E-05

**Tabla 3.93** Análisis de varianza para el estándar 3 de 0.15 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.00012
Dentro de los grupos	0.00011
Total	0.00024

**Tabla 3.94** Análisis de varianza para el estándar 4 de 0.20 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	6.68889E-05
Dentro de los grupos	4.46667E-05
Total	0.00011556

**Tabla 3.95** Análisis de varianza para el estándar 5 de 0.30 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	6.48889E-05
Dentro de los grupos	4.06667E-05
Total	0.00010556

Para todos los casos la varianza dentro de los grupos es menor que la varianza entre los grupos, lo que evidencia que no existen errores en el método de análisis.

**Tabla 3. 96** Incertidumbre combinada del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre combinada del método para cada estándar
0.01	ppm	$\mu_{comb\_st1}$	0.002
0.05	ppm	$\mu_{comb\_st2}$	0.002
0.15	ppm	$\mu_{comb\_st3}$	0.002

0.2	ppm	$\mu_{\text{comb.st4}}$	0.002
0.3	ppm	$\mu_{\text{comb.st5}}$	0.006

**Tabla 3.97** Incertidumbre expandida del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	símbolo	incertidumbre expandida del método para cada estándar
0.01	ppm	$U_{\text{st1}}$	0.005
0.05	ppm	$U_{\text{st2}}$	0.005
0.15	ppm	$U_{\text{st3}}$	0.005
0.2	ppm	$U_{\text{st4}}$	0.005
0.3	ppm	$U_{\text{st5}}$	0.012

**Tabla 3.98** Coeficiente de varianza

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre expandida del método para cada estándar	%
0.01	ppm	$U_{\text{st1}}$	0.005	53.305
0.05	ppm	$U_{\text{st2}}$	0.005	10.702
0.15	ppm	$U_{\text{st3}}$	0.005	3.694
0.2	ppm	$U_{\text{st4}}$	0.005	2.833
0.3	ppm	$U_{\text{st5}}$	0.012	4.085

### 3.5.4 Resultados para el Bario (Ba)

**Tabla 3.99** Incertidumbre combinada de cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	INCERT. COMB. DE CADA ESTÁNDAR
0.5	ppm	$\mu_{\text{st1}}$	0.002
1	ppm	$\mu_{\text{st2}}$	0.004
5	ppm	$\mu_{\text{st3}}$	0.015
10	ppm	$\mu_{\text{st4}}$	0.030
20	ppm	$\mu_{\text{st5}}$	0.060
CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	incertidumbre por la curva de calibración de cada estándar
0.5	ppm	$\mu_{\text{cal.st1}}$	0.216
1	ppm	$\mu_{\text{cal.st2}}$	0.216
5	ppm	$\mu_{\text{cal.st3}}$	0.217

10	ppm	$\mu_{cal.st4}$	0.218
20	ppm	$\mu_{cal.st5}$	0.225

Sxy en valores de concentración es igual a 0.216 ppm

**Tabla 3.100** Análisis de la varianza para el blanco

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.012
Dentro de los grupos	0.0003
Total	0.012

**Tabla 3.101** Análisis de la varianza para el estándar 1 de 0.5 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.0028
Dentro de los grupos	0.0002
Total	0.003

**Tabla 3.102** Análisis de la varianza para el estándar 2 de 1 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.072
Dentro de los grupos	0.017
Total	0.090

**Tabla 3.103** Análisis de la varianza para el estándar 3 de 5 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.091
Dentro de los grupos	0.015
Total	0.106

**Tabla 3.104** Análisis de la varianza para el estándar 4 de 10 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.198
Dentro de los grupos	0.081
Total	0.280

**Tabla 3.105** Análisis de la varianza para el estándar 5 de 20 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.228
Dentro de los grupos	0.011
Total	0.239

Para todos los casos la varianza dentro de los grupos es menor que la varianza entre los grupos, lo que evidencia que no existen errores en el método de análisis.

**Tabla 3.106** Incertidumbre combinada del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre combinada del método para cada estándar
0.5	ppm	$\mu_{comb\_st1}$	0.216
1	ppm	$\mu_{comb\_st2}$	0.234
5	ppm	$\mu_{comb\_st3}$	0.241
10	ppm	$\mu_{comb\_st4}$	0.355
20	ppm	$\mu_{comb\_st5}$	0.329

**Tabla 3. 107** Incertidumbre expandida del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre expandida del método para cada estándar
0.5	ppm	$U_{st1}$	0.432
1	ppm	$U_{st2}$	0.469
5	ppm	$U_{st3}$	0.483
10	ppm	$U_{st4}$	0.710
20	ppm	$U_{st5}$	0.657

**Tabla 3.108** Coeficiente de varianza %

CONCENTRACION	UNIDAD	símbolo	Incertidumbre expandida del método para cada estándar	coeficiente de varianza %
0.5	ppm	$U_{st1}$	0.432	86.497
1	ppm	$U_{st2}$	0.469	46.859
5	ppm	$U_{st3}$	0.483	9.654
10	ppm	$U_{st4}$	0.710	7.098
20	ppm	$U_{st5}$	0.657	3.286

### 3.3.5 Resultados para el Vanadio (V)

**Tabla 3.109** Incertidumbre combinada de cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	INCERT. COMB. DE CADA ESTÁNDAR
1	ppm	$\mu_{st1}$	0.003
5	ppm	$\mu_{st2}$	0.008



90	ppm	$\mu_{st3}$	0.162
100	ppm	$\mu_{st4}$	0.167
200	ppm	$\mu_{st5}$	0.681
CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	incertidumbre por la curva de calibración de cada estándar
1	ppm	$\mu_{cal.st1}$	0.766
5	ppm	$\mu_{cal.st2}$	0.766
90	ppm	$\mu_{cal.st3}$	0.783
100	ppm	$\mu_{cal.st4}$	0.784
200	ppm	$\mu_{cal.st5}$	1.025

Sxy en valores de concentración es igual 0.766 ppm

**Tabla 3.110** Análisis de la varianza para el blanco

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	1.229
Dentro de los grupos	0.014
Total	1.243

**Tabla 3.111** Análisis de la varianza para el estándar 1 de 1 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.011
Dentro de los grupos	0.009
Total	0.020

**Tabla 3.112** Análisis de la varianza para el estándar 2 de 5 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.002
Dentro de los grupos	0.009
Total	0.01117042

**Tabla 3.113** Análisis de la varianza para el estándar 3 de 90 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	1.435
Dentro de los grupos	0.483
Total	1.917

**Tabla 3.114** Análisis de la varianza para el estándar 4 de 100 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.348
Dentro de los grupos	0.0033
Total	0.352

**Tabla 3.115** Análisis de la varianza para el estándar 5 de 200 ppm

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.496
Dentro de los grupos	0.435
Total	0.930

**Tabla 3. 116** Incertidumbre combinada del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre combinada del método para cada estándar
1	ppm	$\mu_{comb\_st1}$	0.767
5	ppm	$\mu_{comb\_st2}$	0.747
90	ppm	$\mu_{comb\_st3}$	2.071
100	ppm	$\mu_{comb\_st4}$	0.860
200	ppm	$\mu_{comb\_st5}$	1.385

**Tabla 3. 117** Incertidumbre expandida del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre expandida del método para cada estándar
1	ppm	$U_{st1}$	1.533
5	ppm	$U_{st2}$	1.495
90	ppm	$U_{st3}$	4.143
100	ppm	$U_{st4}$	1.719
200	ppm	$U_{st5}$	2.769

**Tabla 3. 118** Coeficiente de varianza %

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre expandida del método para cada estándar	coeficiente de varianza %
1	ppm	$U_{st1}$	1.533	153.322
5	ppm	$U_{st2}$	1.495	29.891
90	ppm	$U_{st3}$	4.143	4.603
100	ppm	$U_{st4}$	1.719	1.719
200	ppm	$U_{st5}$	2.769	1.385

### 3.5.6 Resultados para el Arsénico (As)

**Tabla 3.119** Incertidumbre combinada

CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	INCERT. COMB. DE CADA ESTÁNDAR
1	ppb	$\mu_{st1}$	0.029
1.5	ppb	$\mu_{st2}$	0.029
2	ppb	$\mu_{st3}$	0.029
2.5	ppb	$\mu_{st4}$	0.029
5	ppb	$\mu_{st5}$	0.032
CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	incertidumbre por la curva de calibración de cada estándar
1	ppb	$\mu_{cal.st1}$	0.111
1.5	ppb	$\mu_{cal.st2}$	0.112
2	ppb	$\mu_{cal.st3}$	0.112
2.5	ppb	$\mu_{cal.st4}$	0.112
5	ppb	$\mu_{cal.st5}$	0.112

Sxy en valores de concentración es igual a 0.107 ppb

**Tabla 3.120** Análisis de la varianza para el blanco

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	1.136
Dentro de los grupos	0.036
Total	1.173

**Tabla 3.121** Análisis de la varianza para el estándar 1 de 1 ppb

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.002
Dentro de los grupos	0.000
Total	0.002

**Tabla 3.122** Análisis de la varianza para el estándar 2 de 1.5 ppb

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.014
Dentro de los grupos	0.001
Total	0.015

**Tabla 3.123** Análisis de la varianza para el estándar 3 de 2 ppb

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.020
Dentro de los grupos	0.003
Total	0.023

**Tabla 3.124** Análisis de la varianza para el estándar 4 de 2.5 ppb

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.017
Dentro de los grupos	0.002
Total	0.019

**Tabla 3.125** Análisis de la varianza para el estándar 5 de 5 ppb

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.014
Dentro de los grupos	0.001
Total	0.015

Para todos los casos la varianza dentro de los grupos es menor que la varianza entre los grupos, lo que evidencia que no existen errores en el método de análisis.

**Tabla 3.126** Incertidumbre combinada del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre combinada del método para cada estándar
1	ppb	$\mu_{comb\_st1}$	0.111
1.5	ppb	$\mu_{comb\_st2}$	0.1129
2	ppb	$\mu_{comb\_st3}$	0.114
2.5	ppb	$\mu_{comb\_st4}$	0.113
5	ppb	$\mu_{comb\_st5}$	0.113

**Tabla 3.127** Incertidumbre expandida del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre expandida del método para cada estándar
1	ppb	$U_{st1}$	0.223
1.5	ppb	$U_{st2}$	0.225

2	ppb	$U_{st3}$	0.228
2.5	ppb	$U_{st4}$	0.226
5	ppb	$U_{st5}$	0.227

**Tabla 3.128 Coeficiente de varianza %**

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre expandida del método para cada estándar	coeficiente de varianza %
1	ppb	$U_{st1}$	0.223	22.297
1.5	ppb	$U_{st2}$	0.225	14.998
2	ppb	$U_{st3}$	0.228	11.405
2.5	ppb	$U_{st4}$	0.226	9.051
5	ppb	$U_{st5}$	0.227	4.536

### 3.5.7 Resultados para el Mercurio (Hg)

**Tabla 3. 129** Incertidumbre combinada de cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	INCERT. COMB. DE CADA ESTÁNDAR
10	ppb	$\mu_{st1}$	0.269
25	ppb	$\mu_{st2}$	0.284
30	ppb	$\mu_{st3}$	0.292
40	ppb	$\mu_{st4}$	0.310
50	ppb	$\mu_{st5}$	0.333
CONCENTRACION	UNIDAD	SÍMBOLO	incertidumbre por la curva de calibración de cada estándar
10	ppb	$\mu_{cal\_st1}$	0.672
25	ppb	$\mu_{cal\_st2}$	0.678
30	ppb	$\mu_{cal\_st3}$	0.681
40	ppb	$\mu_{cal\_st4}$	0.690
50	ppb	$\mu_{cal\_st5}$	0.700

Sxy en valores de concentración es igual a 0.615 ppb

**Tabla 3.130** Análisis de varianza para el blanco

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.001
Dentro de los grupos	0.735
Total	0.736

**Tabla 3.131** Análisis de varianza para el estándar 1 de 10 ppb

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.011
Dentro de los grupos	0.007
Total	0.018

**Tabla 3.132** Análisis de varianza para el estándar 2 de 25 ppb

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.243
Dentro de los grupos	0.173
Total	0.416

**Tabla 3.133** Análisis de varianza para el estándar 3 de 30 ppb

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	2.041
Dentro de los grupos	0.316
Total	2.357

**Tabla 3.134** Análisis de varianza para el estándar 4 de 40 ppb

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	0.334
Dentro de los grupos	0.226
Total	0.560

**Tabla 3.135** Análisis de varianza para el estándar 5 de 50 ppb

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>
Entre grupos	1.369
Dentro de los grupos	0.110
Total	1.479

Para todos los casos la varianza dentro de los grupos es menor que la varianza entre los grupos, lo que evidencia que no existen errores en el método de análisis.

**Tabla 3.136** Incertidumbre combinada del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre combinada del método para cada estándar
10	ppb	$\mu_{comb.st1}$	0.672
25	ppb	$\mu_{comb.st2}$	0.796
30	ppb	$\mu_{comb.st3}$	0.882
40	ppb	$\mu_{comb.st4}$	1.938
50	ppb	$\mu_{comb.st5}$	1.636

**Tabla 3.137** Incertidumbre expandida del método para cada estándar

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre expandida del método para cada estándar
10	ppb	$U_{st1}$	1.344
25	ppb	$U_{st2}$	1.591
30	ppb	$U_{st3}$	1.764
40	ppb	$U_{st4}$	3.875
50	ppb	$U_{st5}$	3.273

**Tabla 3.138** Coeficiente de varianza

CONCENTRACION	UNIDAD	Símbolo	incertidumbre expandida del método para cada estándar	coeficiente de varianza %
10	ppb	$U_{st1}$	1.344	13.442
25	ppb	$U_{st2}$	1.591	6.364
30	ppb	$U_{st3}$	1.764	5.880
40	ppb	$U_{st4}$	3.875	9.688
50	ppb	$U_{st5}$	3.273	6.546

### 3.5.8 Reporte de la incertidumbre y límites permisibles

Para el análisis de Plomo se obtuvo un límite de cuantificación de 0.227 mg/L con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 0.144$  mg/L. El TULAS establece que el límite de descarga al sistema de alcantarillado es de 0.5 mg/L, por lo tanto el uso del método de llama

aire acetileno es adecuado para la determinación de Pb en aguas residuales según la legislación vigente en el país.

Para el análisis de Arsénico se obtuvo un límite de cuantificación de 1  $\mu\text{g/L}$  con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 0.223 \mu\text{g/L}$ . El TULAS establece que el límite de descarga al sistema de alcantarillado para arsénico total es de 0.1 mg/L (100  $\mu\text{g/L}$ ), por lo tanto el uso del método de generación de hidruros es adecuado para la determinación de As en aguas residuales según la legislación vigente en el país

Para el análisis de Mercurio se obtuvo un límite de cuantificación de 1.632  $\mu\text{g/L}$  con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 1.344 \mu\text{g/L}$ . El TULAS establece que el límite de descarga al sistema de alcantarillado para mercurio total es de 0.01 mg/L (10  $\mu\text{g/L}$ ), por lo tanto el uso del método de vapor frío es adecuado para la determinación de Hg en aguas residuales según la legislación vigente en el país.<sup>19</sup>

En estos tres casos se cumple que la combinación del resultado y la incertidumbre expandida es menor que el límite permisible.

Para el análisis de Cromo se obtuvo un límite de cuantificación de 0.054 mg/L con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 0.008 \text{ mg/L}$ . El TULAS establece que el límite para Cromo total según los criterios de calidad admisibles para la preservación de flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario es de 0.05 mg/L, por lo tanto el uso del método de llama aire acetileno no es adecuado para la determinación de Cr en aguas según la legislación vigente en el país, ya que el valor del límite de cuantificación con su incertidumbre expandida se halla muy cerca del valor permisible que establece la norma. En este caso se cumple que el resultado excede el valor permisible, pero la incertidumbre está dentro del límite.

---

<sup>19</sup> El límite de cuantificación teórico para el Hg fue de 0.006  $\mu\text{g/L}$ , pero debido al cálculo de la incertidumbre se elevó el límite de cuantificación usando en la ecuación (2) el valor de 10 sigma.



Para el análisis de Magnesio se obtuvo un límite de cuantificación de 0.050 mg/L con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 0.005$  mg/L, pero su concentración en aguas residuales no está normada en la legislación.

Para el análisis de Bario se obtuvo un límite de cuantificación de 5 mg/L con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 0.483$  mg/L. El TULAS establece que el límite de descarga al sistema de alcantarillado es de 5.0 mg/L, por lo tanto el uso del método de llama de óxido nitroso - acetileno no es adecuado para la determinación de Ba en aguas residuales según la legislación vigente en el país.

Para el análisis de Vanadio se obtuvo un límite de cuantificación de 5 mg/L con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 1.495$  mg/L. El TULAS establece que el límite de descarga al sistema de alcantarillado es de 5 mg/L, por lo tanto el uso del método de llama de óxido nitroso - acetileno no es adecuado para la determinación de V en aguas residuales según la legislación vigente en el país.

En estos dos casos se cumple que la combinación del resultado y la incertidumbre expandida es mayor que el límite permisible

### **3.6 Elaboración de Gráficos de control**

#### **3.6.1 Resultados para el Plomo (Pb)**

Las gráficas de control para el Plomo se determinaron preparando 5 soluciones estándar con concentraciones de 0.5, 2, 5, 8 y 10 mg/L (ppm) más el blanco, realizando diez réplicas en cada caso.

Tabla 3.139

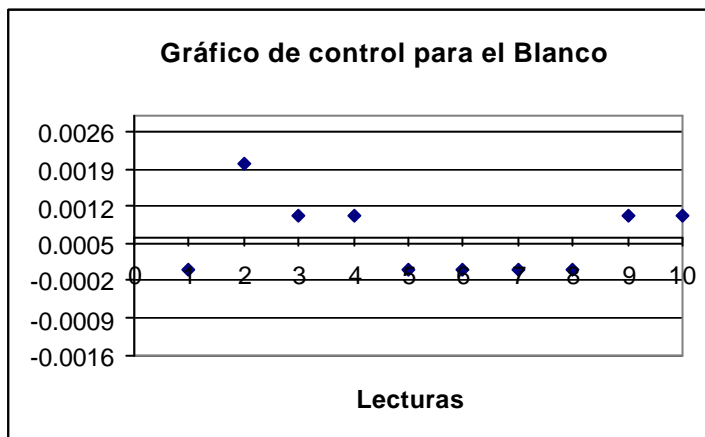
No.	Concentración (mg/L)	Lecturas										Media	Sigma
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10		
Blanco	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
1	0.500	0.010	0.009	0.008	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.008	0.009	0.009	0.001
2	2.000	0.035	0.030	0.030	0.032	0.031	0.029	0.028	0.030	0.030	0.031	0.030	0.001
3	5.000	0.078	0.079	0.077	0.080	0.077	0.075	0.076	0.077	0.077	0.080	0.077	0.002
4	8.000	0.124	0.124	0.127	0.128	0.126	0.119	0.126	0.125	0.126	0.127	0.125	0.003
5	10.000	0.149	0.149	0.153	0.155	0.152	0.156	0.145	0.164	0.155	0.157	0.154	0.006

Gráfico de control para el blanco (Pb)

Tabla 3.140

Blanco	0.0000
Media	0.0006
Desviación	0.0007
Ls	<b>0.0029</b>
2 sigma	0.002
1 sigma	0.001
-1 sigma	0.000
-2 sigma	-0.001
Li	-0.0016

Gráfico3.43

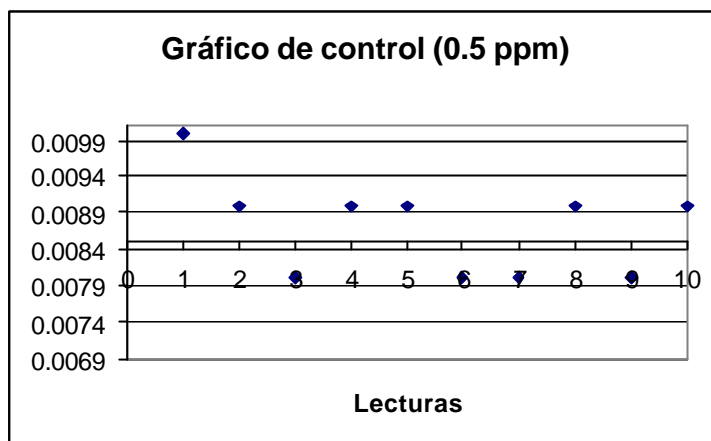


### Gráfico de control para la concentración de 0.5 ppm (Pb)

Tabla 3.141

C	0.500
Media	0.0085
Desviación	0.0005
Ls	<b>0.0101</b>
2 sigma	0.0096
1 sigma	0.0090
-1 sigma	0.0080
-2 sigma	0.0074
Li	<b>0.0069</b>

Gráfico 3.44

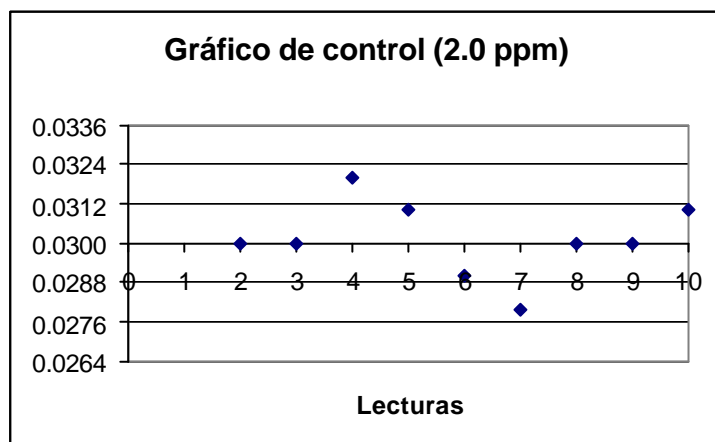


### Gráfico de control para la concentración de 2.0 ppm (Pb)

Tabla 3.142

C	2.000
Media	0.0300
Desviación	0.0012
Ls	<b>0.0336</b>
2 sigma	0.0324
1 sigma	0.0312
-1 sigma	0.0288
-2 sigma	0.0276
Li	<b>0.0264</b>

Gráfico 3.45

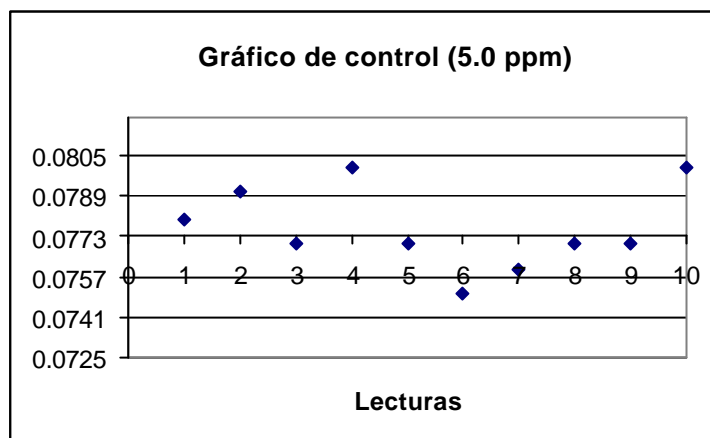


### Gráfico de control para la concentración de 5.0 ppm (Pb)

Tabla 3.143

C	5.0000
Media	0.0773
Desviación	0.0016
Ls	<b>0.0820</b>
2 sigma	0.0804
1 sigma	0.0788
-1 sigma	0.0757
-2 sigma	0.0741
Li	<b>0.0725</b>

Gráfico 3.46

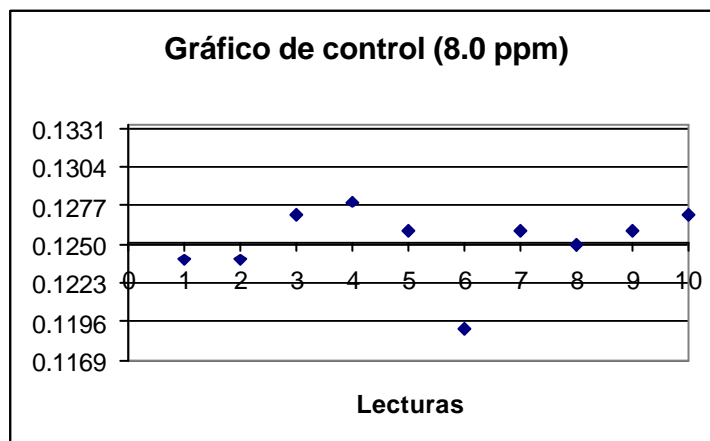


### Gráfico de control para la concentración de 8.0 ppm (Pb)

Tabla 3.144

C	8.0000
Media	0.1251
Desviación	0.0027
Ls	<b>0.1334</b>
2 sigma	0.1306
1 sigma	0.1279
-1 sigma	0.1224
-2 sigma	0.1196
Li	<b>0.1169</b>

Gráfico 3.47

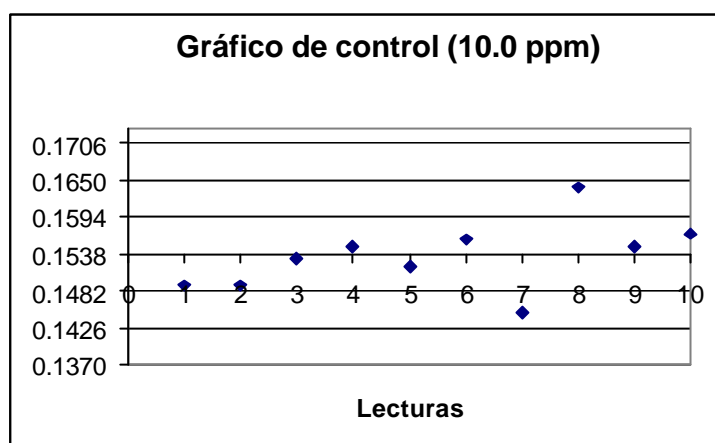


### Gráfico de control para la concentración de 10.0 ppm (Pb)

Tabla 3.145

C	10.0000
Media	0.1536
Desviación	0.0056
Ls	<b>0.1703</b>
2 sigma	0.1647
1 sigma	0.1592
-1 sigma	0.1481
-2 sigma	0.1425
Li	<b>0.1370</b>

Gráfico 3.48



### 3.6.2 Resultados para el Cromo (Cr)

Las gráficas de control para el Cromo se determinaron preparando 5 soluciones estándar con concentraciones de 0.1, 1, 2, 4 y 5 mg/L (ppm) más el blanco, realizando diez réplicas en cada caso.

Tabla 3.146

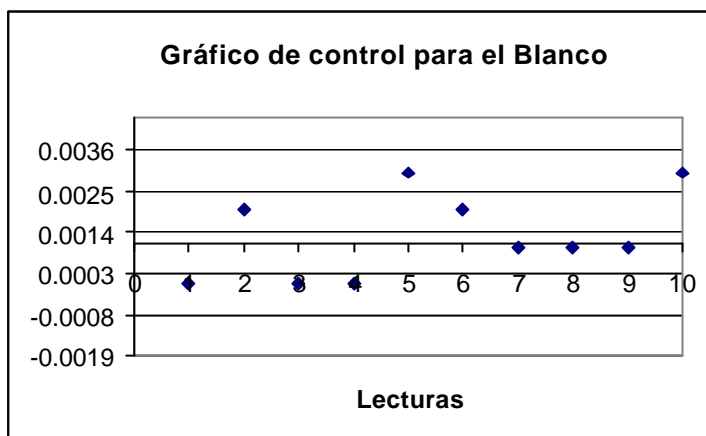
No.	Concentración (mg/L)	Lecturas										Media	Sigma
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10		
Blanco	0.0	0.000	0.002	0.000	0.000	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.0013	0.001
1	0.1	0.007	0.006	0.005	0.006	0.005	0.007	0.006	0.007	0.006	0.006	0.0061	0.001
2	1.0	0.053	0.053	0.055	0.056	0.051	0.056	0.058	0.059	0.059	0.053	0.0553	0.003
3	2.0	0.096	0.097	0.093	0.095	0.093	0.091	0.096	0.100	0.100	0.100	0.0961	0.003
4	4.0	0.178	0.181	0.179	0.182	0.177	0.178	0.187	0.179	0.176	0.184	0.1801	0.003
5	5.0	0.229	0.231	0.227	0.225	0.223	0.223	0.222	0.228	0.223	0.226	0.2257	0.003

### Gráfico de control para el blanco (Cr)

Tabla 3.147

Blanco	0.0000
Media	0.0013
Desviación	0.0011
Ls	<b>0.0045</b>
2 sigma	0.0034
1 sigma	0.0024
-1 sigma	0.0002
-2 sigma	-0.0008
Li	<b>-0.0019</b>

Gráfico 3.49

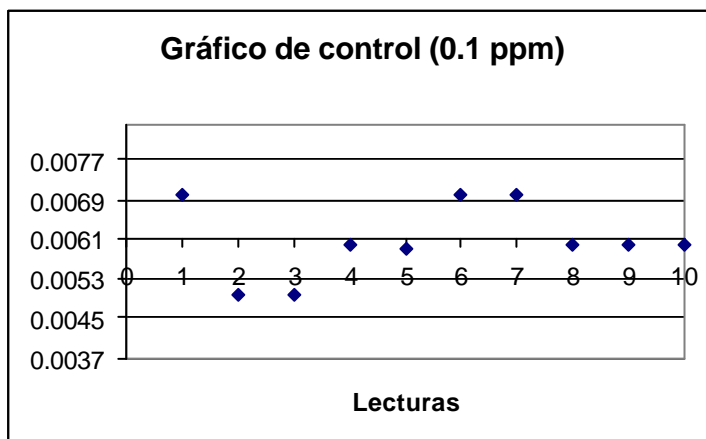


### Gráfico de control para la concentración de 0.1 ppm (Cr)

Tabla 3.148

C	0.1
Media	0.0061
Desviación	0.0008
Ls	<b>0.0084</b>
2 sigma	0.0077
1 sigma	0.0069
-1 sigma	0.0053
-2 sigma	0.0045
Li	<b>0.0037</b>

Gráfico 3.50

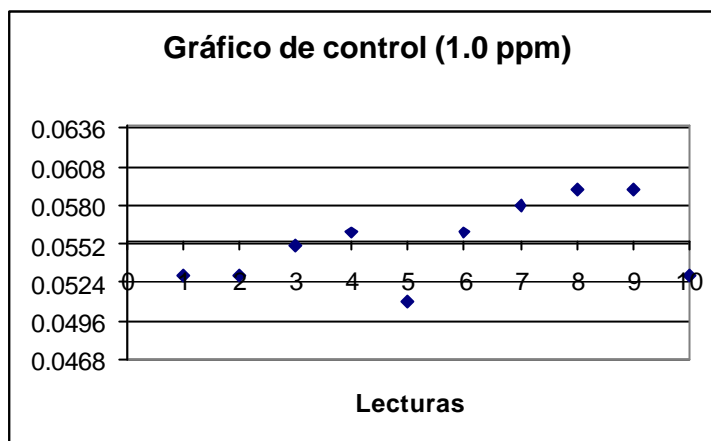


### Gráfico de control para la concentración de 1.0 ppm (Cr)

Tabla 3.149

C	1.000
Media	0.0553
Desviación	0.0028
Ls	<b>0.0638</b>
2 sigma	0.0610
1 sigma	0.0581
-1 sigma	0.0525
-2 sigma	0.0496
Li	<b>0.0468</b>

Gráfico 3.51

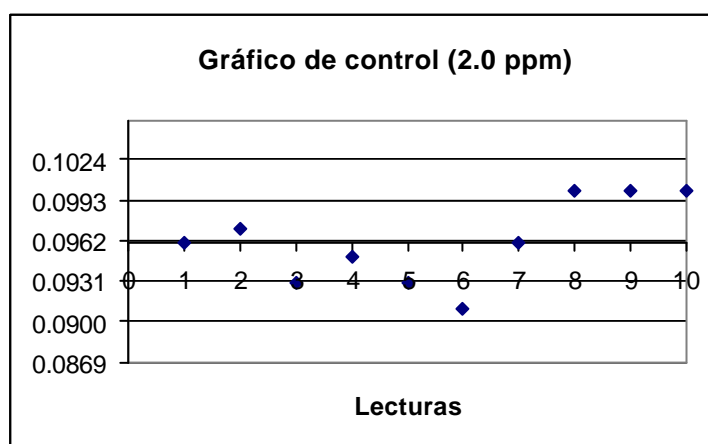


### Gráfico de control para la concentración de 2.0 ppm (Cr)

Tabla 3.150

C	2.0000
Media	0.0961
Desviación	0.0031
Ls	<b>0.1053</b>
2 sigma	0.1023
1 sigma	0.0992
-1 sigma	0.0930
-2 sigma	0.0899
Li	<b>0.0869</b>

Gráfico 3.52

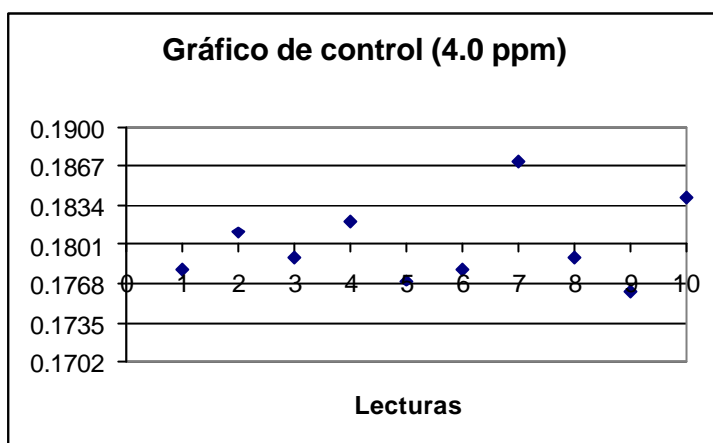


### Gráfico de control para la concentración de 4.0 ppm (Cr)

Tabla 3.151

C	4.0000
Media	0.1801
Desviación	0.0033
Ls	<b>0.1900</b>
2 sigma	0.1867
1 sigma	0.1834
-1 sigma	0.1768
-2 sigma	0.1735
Li	<b>0.1702</b>

Gráfico 3.53

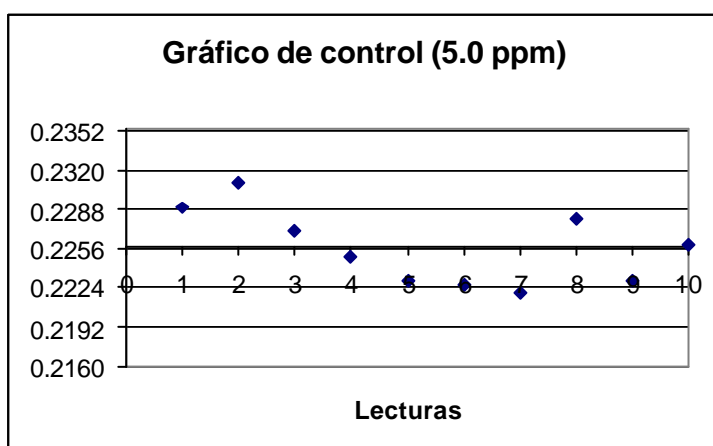


### Gráfico de control para la concentración de 5.0 ppm (Cr)

Tabla 3.152

C	5.0000
Media	0.2257
Desviación	0.0032
Ls	<b>0.2354</b>
2 sigma	0.2321
1 sigma	0.2289
-1 sigma	0.2224
-2 sigma	0.2192
Li	<b>0.2160</b>

Gráfico 3.54





### 3.6.3 Resultados para el Magnesio (Mg)

Las gráficas de control para el magnesio se determinaron preparando 5 soluciones estándar con concentraciones de 0.01, 0.05, 0.15, 0.2 y 0.3 mg/L (ppm) más el blanco, realizando diez réplicas en cada caso.

Tabla 3.153

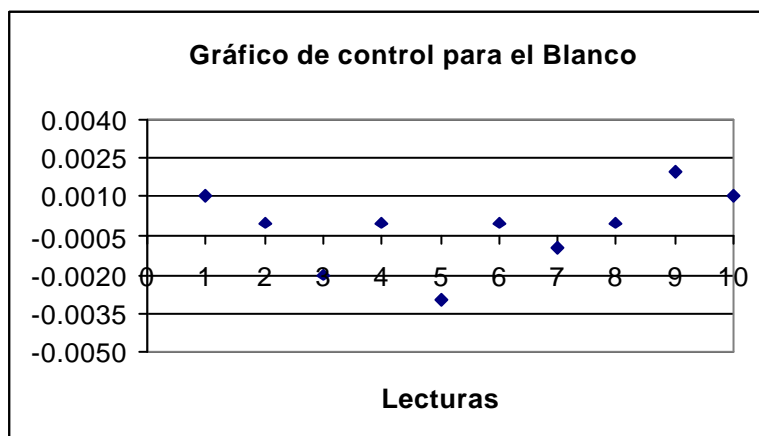
No.	Concentración (mg/L)	Lecturas										Media	Sigma
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10		
Blanco	0.001	0.000	-0.002	0.000	-0.003	0.000	-0.001	0.000	0.002	0.001	-0.001	0.002	0.001
1	0.010	0.007	0.009	0.011	0.008	0.013	0.012	0.010	0.006	0.011	0.010	0.002	0.010
2	0.062	0.064	0.064	0.064	0.064	0.066	0.065	0.064	0.065	0.058	0.065	0.001	0.062
3	0.177	0.201	0.186	0.182	0.190	0.185	0.175	0.181	0.182	0.178	0.185	0.008	0.177
4	0.234	0.242	0.234	0.242	0.243	0.235	0.235	0.233	0.229	0.228	0.237	0.005	0.234
5	0.352	0.344	0.342	0.335	0.342	0.339	0.345	0.339	0.349	0.338	0.342	0.004	0.352

### Gráfico de control para el blanco (Mg)

Tabla 3.154

Blanco	0.0000
Media	-0.0005
Desviación	0.0015
Ls	<b>0.0040</b>
2 sigma	0.0025
1 sigma	0.0010
-1 sigma	-0.0020
-2 sigma	-0.0035
Li	-0.0050

Gráfico 3.55

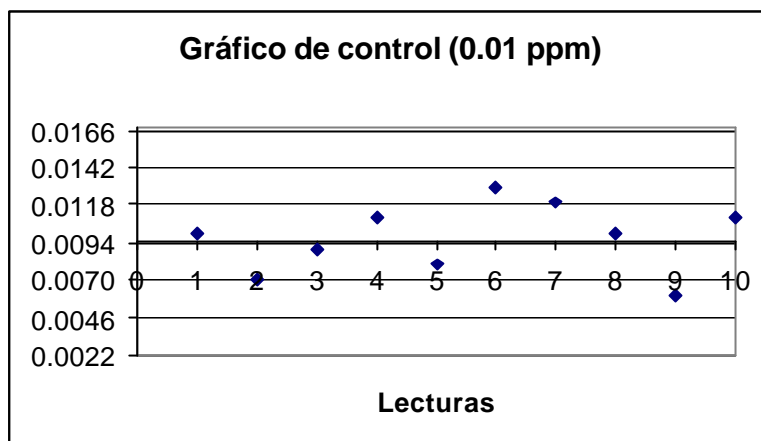


### Gráfico de control para la concentración de 0.01 ppm (Mg)

Tabla 3.155

C	0.010
Media	0.0095
Desviación	0.0024
Ls	<b>0.0168</b>
2 sigma	0.0144
1 sigma	0.0119
-1 sigma	0.0071
-2 sigma	0.0046
Li	<b>0.0022</b>

Gráfico 3.56

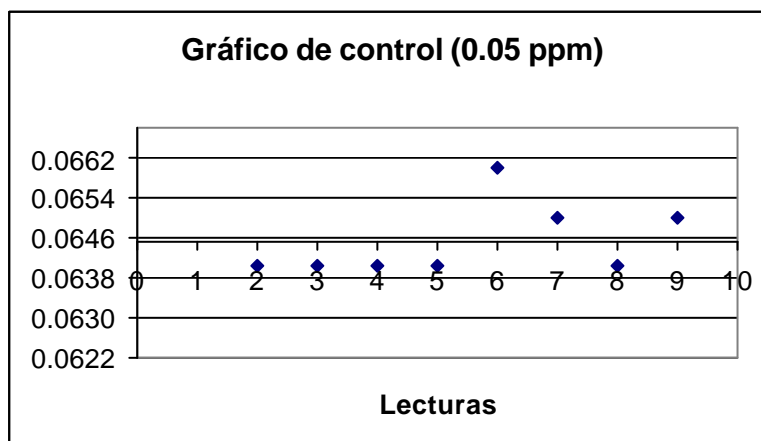


### Gráfico de control para la concentración de 0.05 ppm (Mg)

Tabla 3.156

C	0.050
Media	0.0645
Desviación	0.0008
Ls	<b>0.0668</b>
2 sigma	0.0660
1 sigma	0.0653
-1 sigma	0.0637
-2 sigma	0.0630
Li	<b>0.0622</b>

Gráfico 3.57

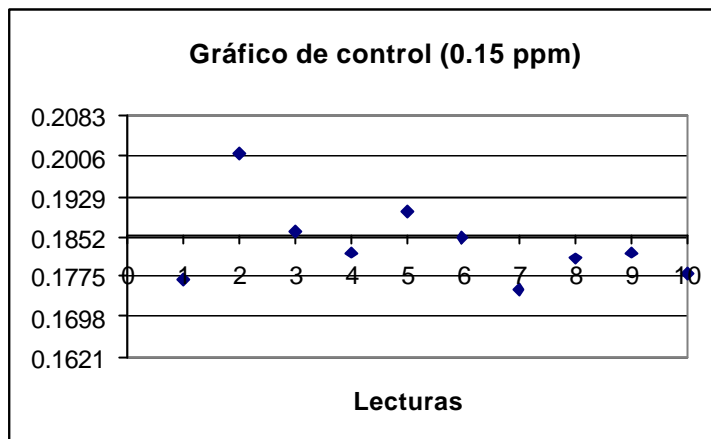


### Gráfico de control para la concentración de 0.15 ppm (Mg)

Tabla 3.157

C	0.1500
Media	0.1853
Desviación	0.0077
Ls	<b>0.2084</b>
2 sigma	0.2007
1 sigma	0.1930
-1 sigma	0.1775
-2 sigma	0.1698
Li	<b>0.1621</b>

Gráfico 3.58

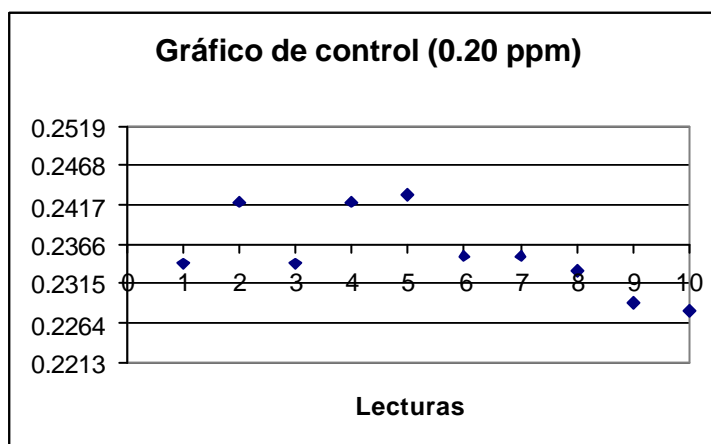


### Gráfico de control para la concentración de 0.2 ppm (Mg)

Tabla 3.158

C	0.2000
Media	0.2366
Desviación	0.0051
Ls	<b>0.2519</b>
2 sigma	0.2468
1 sigma	0.2417
-1 sigma	0.2315
-2 sigma	0.2264
Li	<b>0.2213</b>

Gráfico 3.59

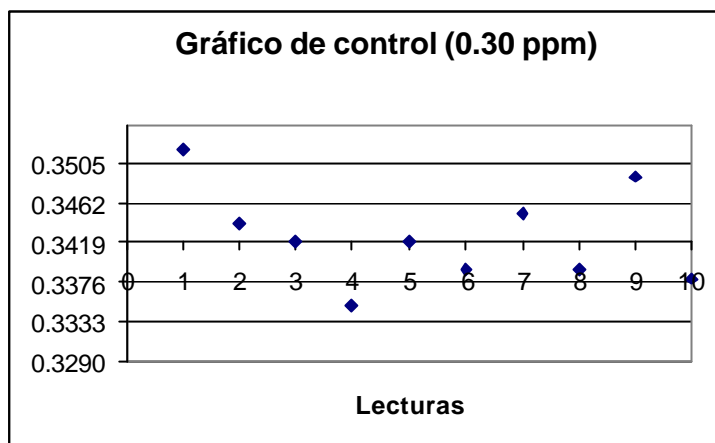


### Gráfico de control para la concentración de 0.3 ppm (Mg)

Tabla 3.159

C	0.3000
Media	0.3419
Desviación	0.0043
Ls	<b>0.3547</b>
2 sigma	0.3505
1 sigma	0.3462
-1 sigma	0.3376
-2 sigma	0.3333
Li	<b>0.3290</b>

Gráfico 3.60



### 3.6.4 Resultados para el Bario (Ba)

Las gráficas de control para el bario se determinaron preparando 5 soluciones estándar con concentraciones de 0.5, 1, 5, 10 y 20 mg/L (ppm) más el blanco, realizando diez réplicas en cada caso.

Tabla 3.160

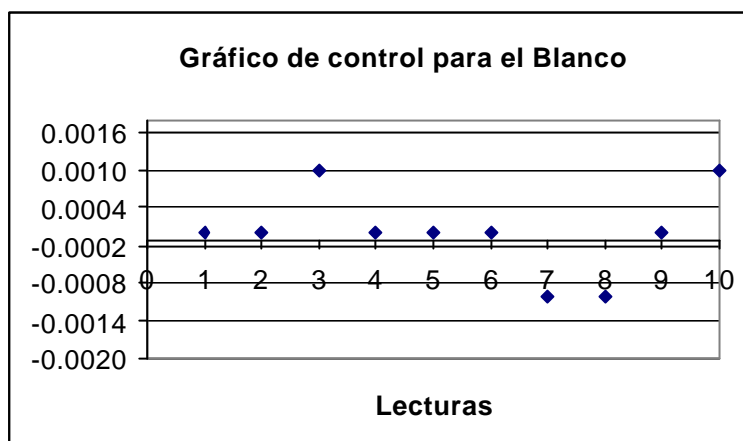
No.	Concentración (mg/L)	Lecturas										Media	Sigma
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10		
Blanco	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	-0.001	-0.001	0.000	0.001	0.000	0.001
1	0.500	0.004	0.004	0.006	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005	0.001
2	1.000	0.010	0.010	0.011	0.009	0.011	0.009	0.011	0.010	0.009	0.011	0.010	0.001
3	5.000	0.044	0.045	0.045	0.044	0.045	0.045	0.042	0.043	0.041	0.044	0.044	0.002
4	10.000	0.089	0.087	0.085	0.091	0.085	0.084	0.084	0.086	0.082	0.095	0.086	0.003
5	20.000	0.177	0.176	0.182	0.174	0.181	0.175	0.174	0.182	0.178	0.177	0.178	0.003

### Gráfico de control para el blanco (Ba)

Tabla 3.161

Blanco	0.0000
Media	-0.0001
Desviación	0.0006
Ls	<b>0.0018</b>
2 sigma	0.0012
1 sigma	0.0005
-1 sigma	-0.0008
-2 sigma	-0.0014
Li	<b>-0.0020</b>

Gráfico 3.61

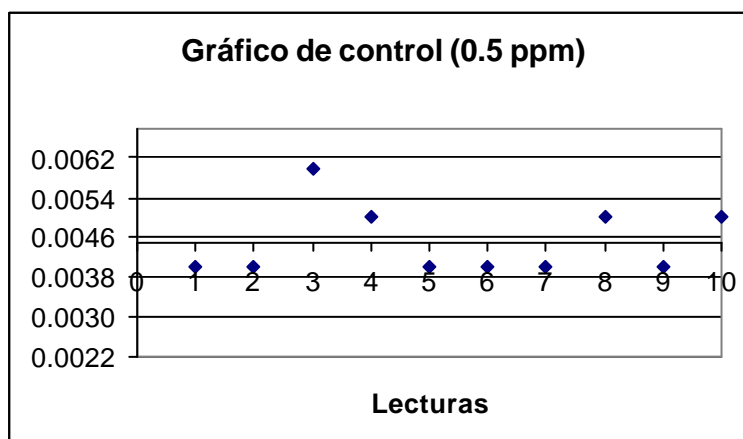


### Gráfico de control para la concentración de 0.5 ppm (Ba)

Tabla 3.162

C	0.500
Media	0.0045
Desviación	0.0008
Ls	<b>0.0068</b>
2 sigma	0.0060
1 sigma	0.0053
-1 sigma	0.0037
-2 sigma	0.0030
Li	<b>0.0022</b>

Gráfico 3.62

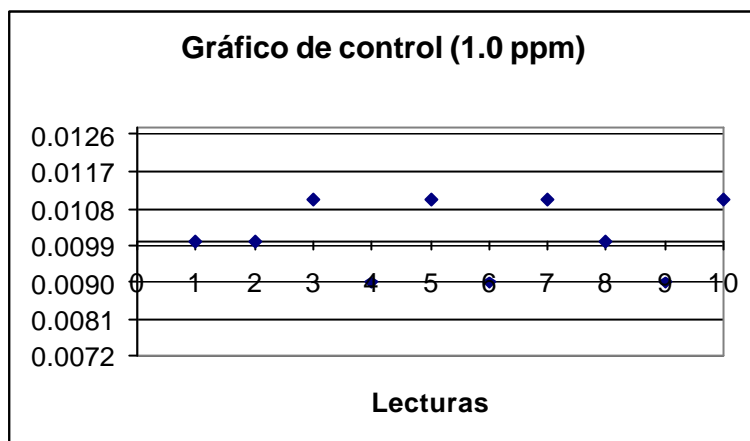


### Gráfico de control para la concentración de 1 ppm (Ba)

Tabla 3.163

C	1.000
Media	0.0100
Desviación	0.0009
Ls	<b>0.0128</b>
2 sigma	0.0119
1 sigma	0.0109
-1 sigma	0.0091
-2 sigma	0.0081
Li	<b>0.0072</b>

Gráfico 3.63

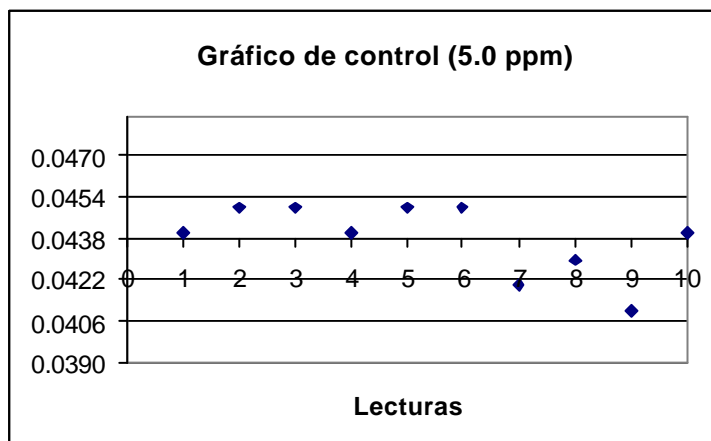


### Gráfico de control para la concentración de 5 ppm (Ba)

Tabla 3.164

C	5.0000
Media	0.0438
Desviación	0.0016
Ls	<b>0.0485</b>
2 sigma	0.0469
1 sigma	0.0453
-1 sigma	0.0422
-2 sigma	0.0406
Li	<b>0.0390</b>

Gráfico 3.64

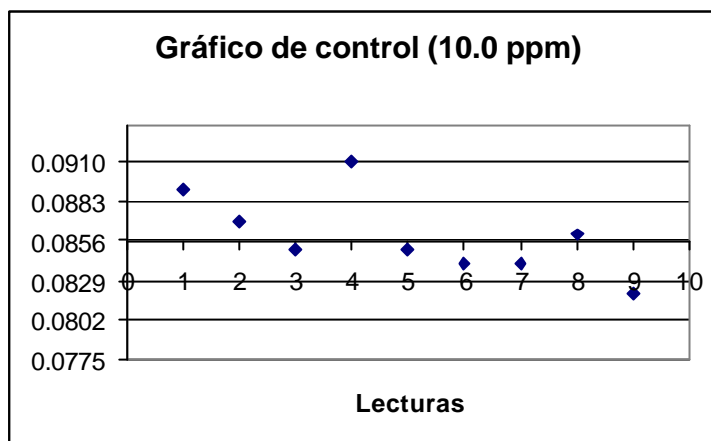


### Gráfico de control para la concentración de 10 ppm (Ba)

Tabla 3.165

C	10.0000
Media	0.0855
Desviación	0.0027
Ls	<b>0.0935</b>
2 sigma	0.0908
1 sigma	0.0882
-1 sigma	0.0828
-2 sigma	0.0802
Li	<b>0.0775</b>

Gráfico 3.65

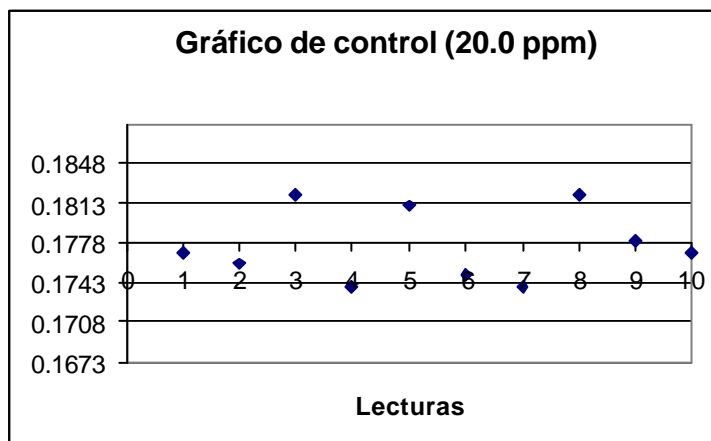


### Gráfico de control para la concentración de 20 ppm (Ba)

Tabla 3.166

C	20.0000
Media	0.1778
Desviación	0.0035
Ls	<b>0.1882</b>
2 sigma	0.1847
1 sigma	0.1812
-1 sigma	0.1743
-2 sigma	0.1708
Li	<b>0.1673</b>

Gráfico 3.66



### 3.6.5 Resultados para el Vanadio (V)

Las gráficas de control para el vanadio se determinaron preparando 5 soluciones estándar con concentraciones de 1, 5, 90, 100 y 200 mg/L (ppm) más el blanco, realizando diez réplicas en cada caso.

Tabla 3.167

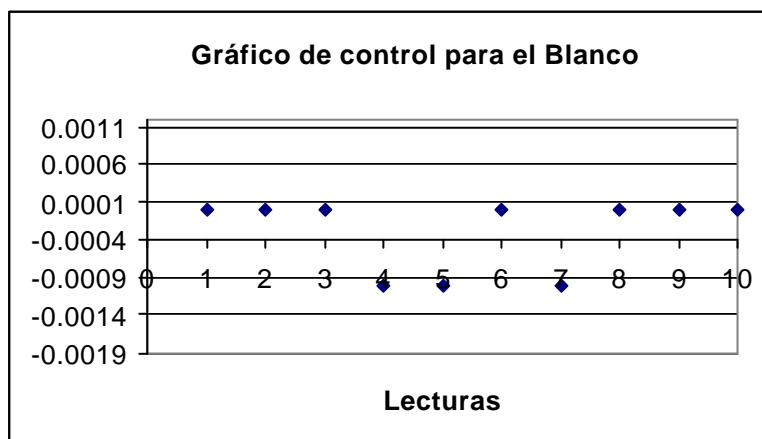
No.	Concentración (mg/L)	Lecturas										Media	Sigma	
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10			
Blanco	0	0.000	0.000	0.000	-0.001	-0.001	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
1	1	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000
2	5	0.008	0.007	0.008	0.008	0.009	0.009	0.007	0.010	0.008	0.008	0.008	0.001	0.001
3	90	0.137	0.143	0.138	0.138	0.168	0.160	0.141	0.171	0.159	0.152	0.152	0.014	0.014
4	100	0.167	0.173	0.168	0.168	0.173	0.173	0.158	0.182	0.167	0.177	0.170	0.007	0.007
5	200	0.323	0.322	0.343	0.343	0.359	0.345	0.346	0.360	0.328	0.329	0.343	0.013	0.013

### Gráfico de control para el blanco (V)

Tabla 3.168

Blanco	0.0000
Media	-0.0004
Desviación	0.0005
Ls	0.0012
2 sigma	0.0007
1 sigma	0.0001
-1 sigma	-0.0009
-2 sigma	-0.0014
Li	-0.0019

Gráfico 3.67



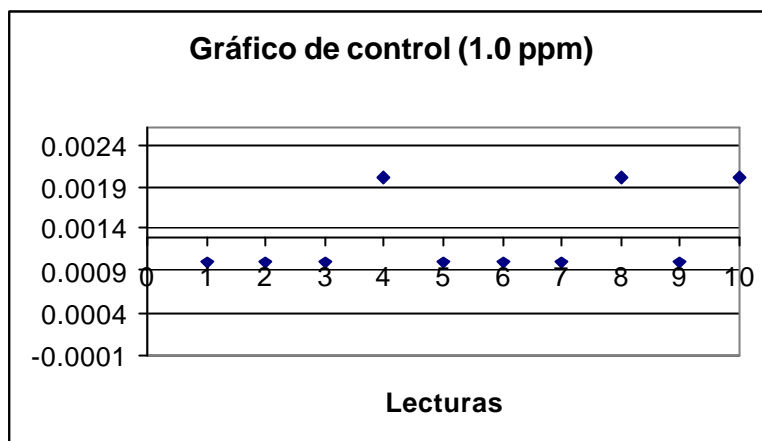


### Gráfico de control para la concentración de 1 ppm (V)

Tabla 3.169

C	1.000
Media	0.0013
Desviación	0.0005
Ls	<b>0.0026</b>
2 sigma	0.0022
1 sigma	0.0017
-1 sigma	0.0008
-2 sigma	0.0003
Li	<b>-0.0001</b>

Gráfico 3.68

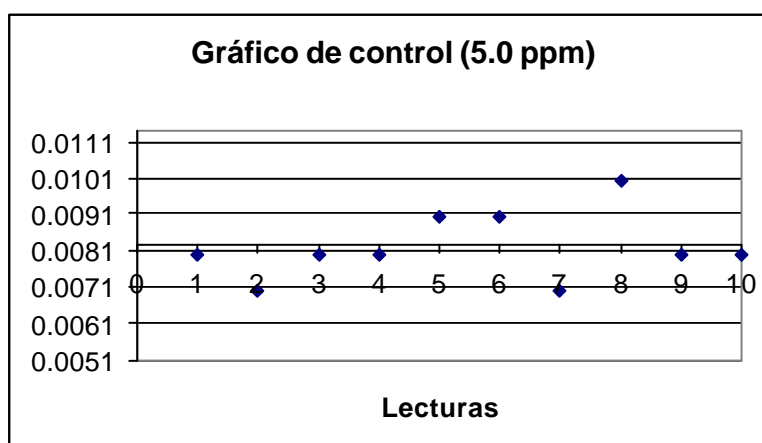


### Gráfico de control para la concentración de 5 ppm (V)

Tabla 3.170

C	5.000
Media	0.0083
Desviación	0.0010
Ls	<b>0.0114</b>
2 sigma	0.0103
1 sigma	0.0093
-1 sigma	0.0072
-2 sigma	0.0062
Li	<b>0.0051</b>

Gráfico 3.69

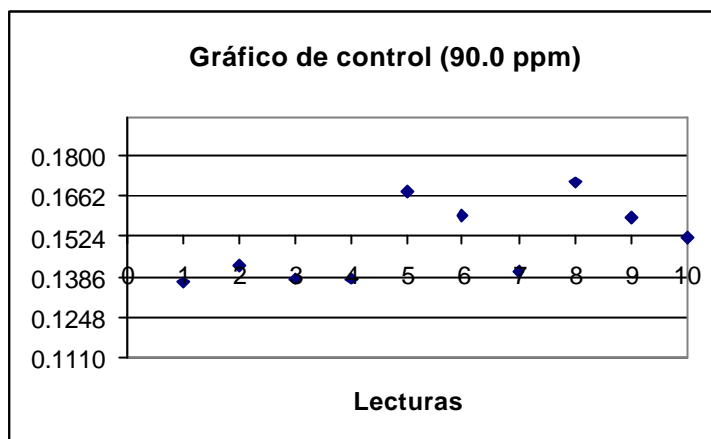


### Gráfico de control para la concentración de 90 ppm (V)

Tabla 3.171

C	90.0000
Media	0.1523
Desviación	0.0138
Ls	<b>0.1935</b>
2 sigma	0.1798
1 sigma	0.1660
-1 sigma	0.1385
-2 sigma	0.1247
Li	<b>0.1110</b>

Gráfico 3.70

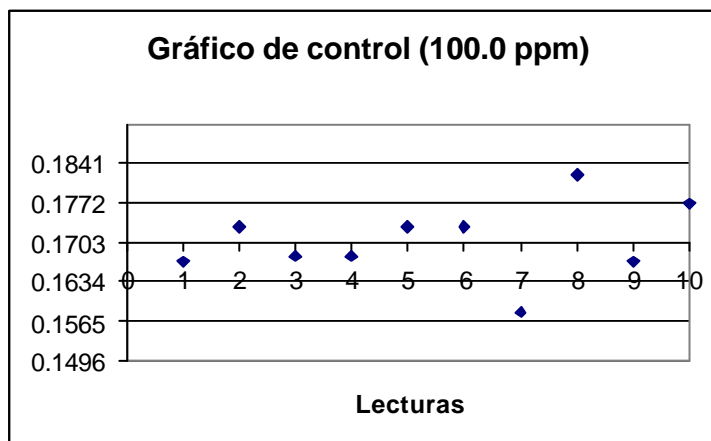


### Gráfico de control para la concentración de 100 ppm (V)

Tabla 3.172

C	100.00
Media	0.1703
Desviación	0.0069
Ls	<b>0.1909</b>
2 sigma	0.1840
1 sigma	0.1771
-1 sigma	0.1634
-2 sigma	0.1565
Li	<b>0.1496</b>

Gráfico 3.71

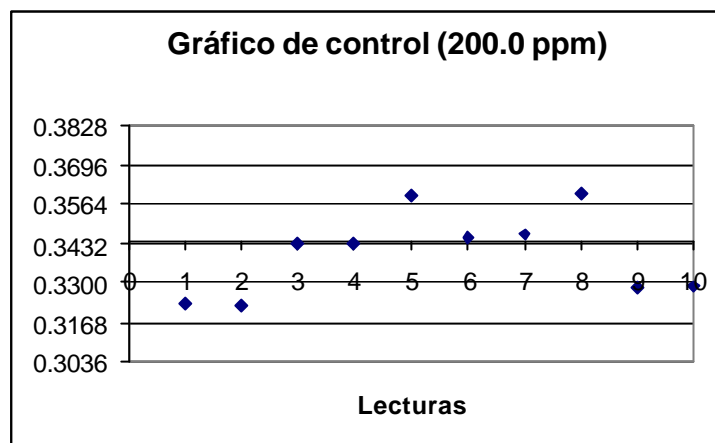


### Gráfico de control para la concentración de 200 ppm (V)

Tabla 3.173

C	200.00
Media	0.3433
Desviación	0.0132
Ls	<b>0.3829</b>
2 sigma	0.3697
1 sigma	0.3565
-1 sigma	0.3300
-2 sigma	0.3168
Li	<b>0.3036</b>

Gráfico 3.72



### 3.6.6 Resultados para el Arsénico (As)

Las gráficas de control para el arsénico se determinaron preparando 5 soluciones estándar con concentraciones de 1, 1.5, 2.0, 2.5 y 5.0  $\mu\text{g/L}$  (ppb) más el blanco, realizando diez réplicas en cada caso.

Tabla 3.174

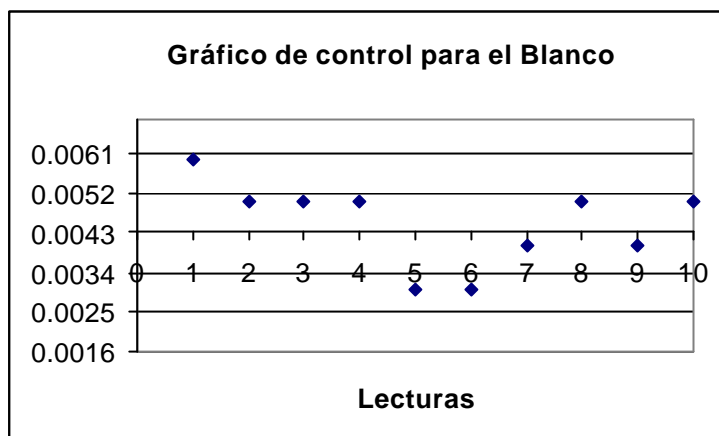
No.	Concentración (mg/L)	Lecturas										Media	Sigma
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10		
Blanco	0.000	0.006	0.005	0.005	0.007	0.003	0.003	-0.003	0.000	-0.003	0.005	0.002	0.004
1	1.000	0.030	0.036	0.030	0.038	0.032	0.032	0.031	0.038	0.021	0.024	0.032	0.006
2	1.500	0.055	0.052	0.043	0.056	0.049	0.044	0.048	0.055	0.039	0.039	0.048	0.006
3	2.000	0.074	0.057	0.064	0.066	0.069	0.056	0.060	0.076	0.052	0.053	0.063	0.008
4	2.500	0.094	0.077	0.088	0.088	0.086	0.075	0.080	0.083	0.071	0.071	0.081	0.006
5	5.000	0.199	0.159	0.169	0.176	0.188	0.150	0.172	0.166	0.162	0.143	0.168	0.011

### Gráfico de control para el blanco (As)

Tabla 3.175

Blanco	0.0000
Media	0.0043
Desviación	0.0009
Ls	<b>0.0069</b>
2 sigma	0.0060
1 sigma	0.0051
-1 sigma	0.0034
-2 sigma	0.0025
Li	<b>0.0016</b>

Gráfico 3.73

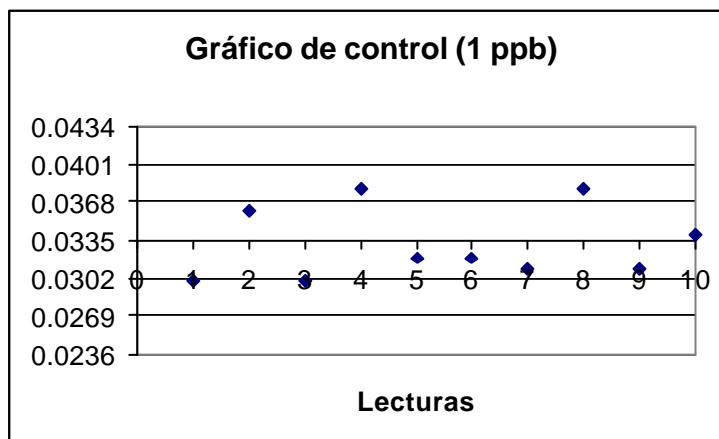


### Gráfico de control para la concentración de 1 ppb (As)

Tabla 3.176

C	1.000
Media	0.0335
Desviación	0.0033
Ls	<b>0.0434</b>
2 sigma	0.0401
1 sigma	0.0368
-1 sigma	0.0302
-2 sigma	0.0269
Li	<b>0.0236</b>

Gráfico 3.74

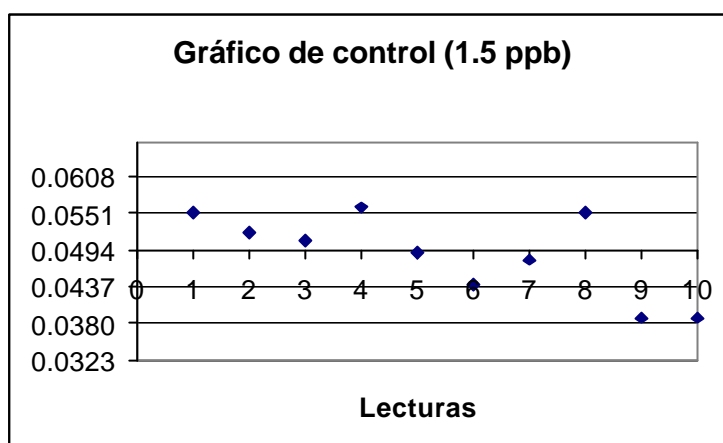


### Gráfico de control para la concentración de 1.5 ppb (As)

Tabla 3.177

C	1.500
Media	0.0493
Desviación	0.0057
Ls	<b>0.0662</b>
2 sigma	0.0606
1 sigma	0.0549
-1 sigma	0.0436
-2 sigma	0.0379
Li	<b>0.0323</b>

Gráfico 3.75

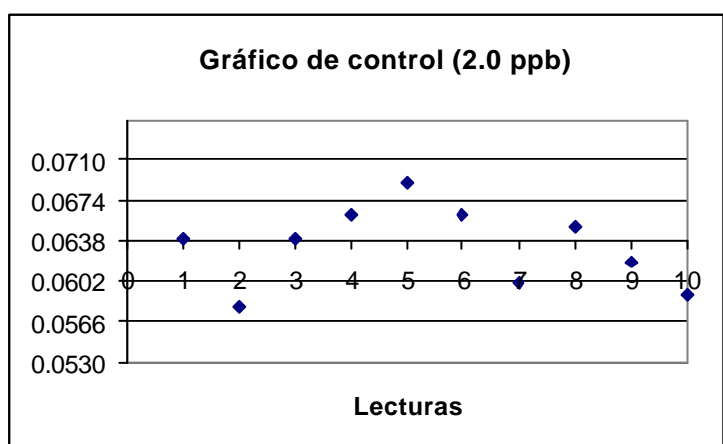


### Gráfico de control para la concentración de 2 ppb (As)

Tabla 3.178

C	2.000
Media	0.0638
Desviación	0.0036
Ls	<b>0.0745</b>
2 sigma	0.0709
1 sigma	0.0673
-1 sigma	0.0602
-2 sigma	0.0566
Li	<b>0.0530</b>

Gráfico 3.76

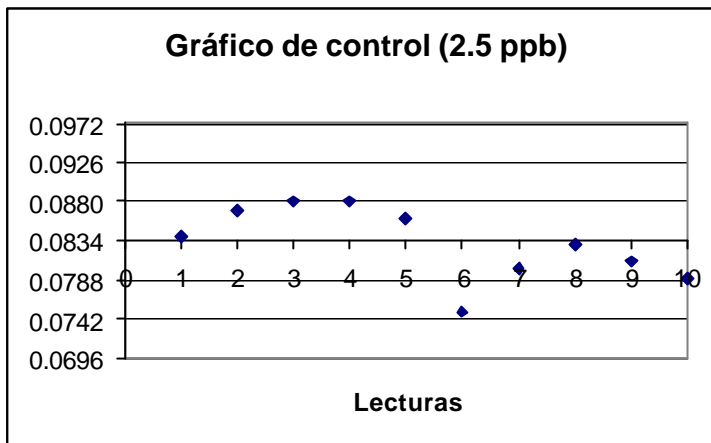


**Gráfico de control para la concentración de 2.5 ppb (As)**

**Tabla 3.179**

<b>C</b>	2.500
<b>Media</b>	0.0835
<b>Desviación</b>	0.0046
<b>Ls</b>	<b>0.0974</b>
<b>2 sigma</b>	0.0928
<b>1 sigma</b>	0.0881
<b>-1 sigma</b>	0.0789
<b>-2 sigma</b>	0.0742
<b>Li</b>	<b>0.0696</b>

**Gráfico 3.77**

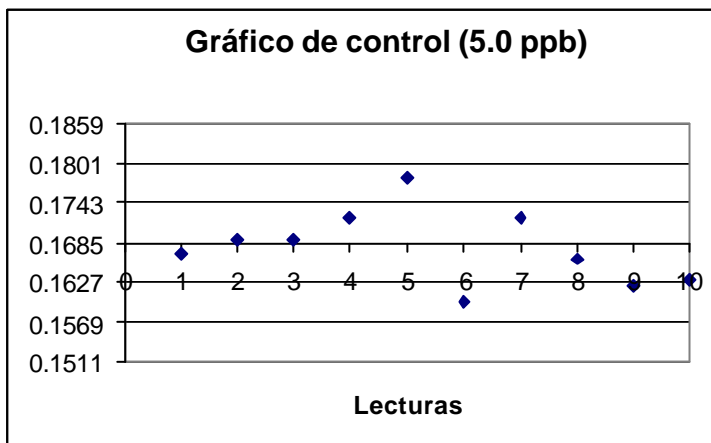


**Gráfico de control para la concentración de 5 ppb (As)**

**Tabla 3.180**

<b>C</b>	5.000
<b>Media</b>	0.1685
<b>Desviación</b>	0.0058
<b>Ls</b>	<b>0.1859</b>
<b>2 sigma</b>	0.1801
<b>1 sigma</b>	0.1743
<b>-1 sigma</b>	0.1627
<b>-2 sigma</b>	0.1569
<b>Li</b>	<b>0.1511</b>

**Gráfico 3.78**



### 3.6.7 Resultados para el Mercurio (Hg)

Las gráficas de control para el mercurio se determinaron preparando 5 soluciones estándar con concentraciones de 10, 25, 30, 40 y 50  $\mu\text{g/L}$  (ppb) más el blanco, realizando diez réplicas en cada caso.

Tabla 3.181

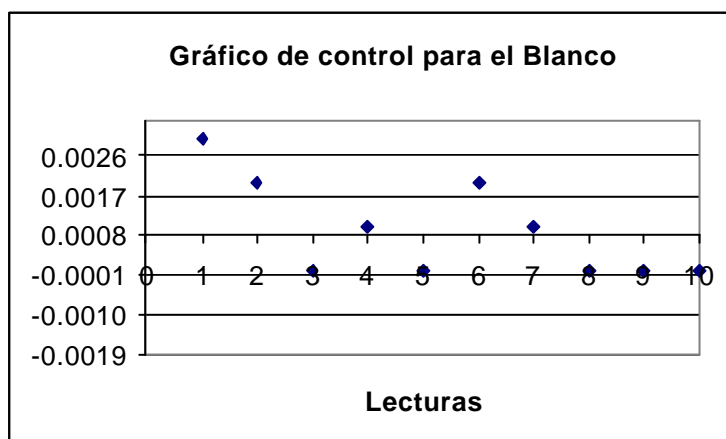
No.	Concentración (mg/L)	Lecturas										Media	Sigma
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10		
Blanco	0	0.003	0.002	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
1	10	0.062	0.059	0.065	0.064	0.064	0.058	0.060	0.062	0.057	0.063	0.061	0.003
2	25	0.175	0.172	0.180	0.178	0.176	0.173	0.172	0.169	0.177	0.174	0.175	0.004
3	30	0.200	0.195	0.20	0.200	0.20	0.203	0.201	0.196	0.203	0.202	0.199	0.003
4	40	0.247	0.257	0.26	0.259	0.247	0.252	0.250	0.251	0.249	0.250	0.253	0.004
5	50	0.335	0.329	0.330	0.327	0.323	0.325	0.332	0.326	0.325	0.327	0.327	0.003

### Gráfico de control para el blanco (Hg)

Tabla 3.182

Blanco	0.0000
Media	0.0008
Desviación	0.0009
Ls	<b>0.0034</b>
2 sigma	0.0025
1 sigma	0.0016
-1 sigma	-0.0001
-2 sigma	-0.0010
Li	-0.0019

Gráfico 3.79

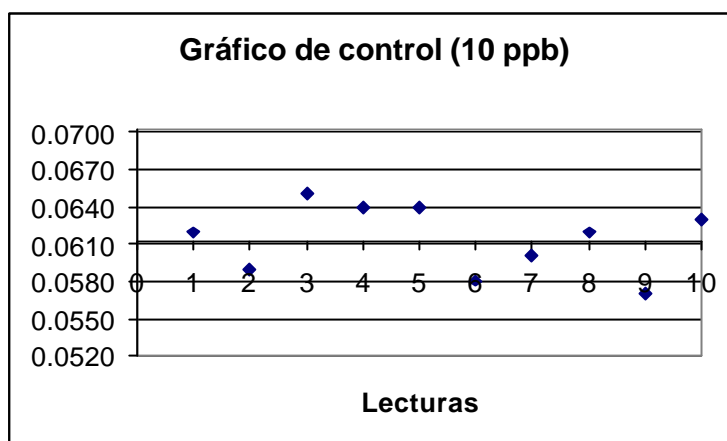


### Gráfico de control para la concentración de 10 ppb (Hg)

Tabla 3.184

C	10
Media	0.0611
Desviación	0.0030
Ls	<b>0.0703</b>
2 sigma	0.0672
1 sigma	0.0642
-1 sigma	0.0581
-2 sigma	0.0550
Li	<b>0.0520</b>

Gráfico 3.80

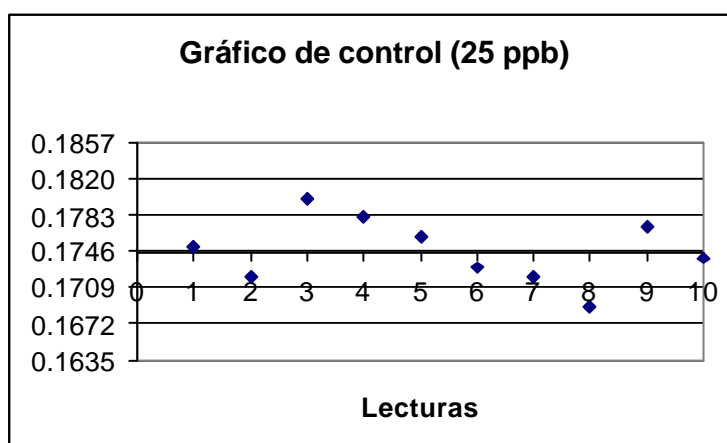


### Gráfico de control para la concentración de 25 ppb (Hg)

Tabla 3.185

C	25
Media	0.1746
Desviación	0.0037
Ls	<b>0.1857</b>
2 sigma	0.1820
1 sigma	0.1783
-1 sigma	0.1709
-2 sigma	0.1672
Li	<b>0.1635</b>

Gráfico 3.81



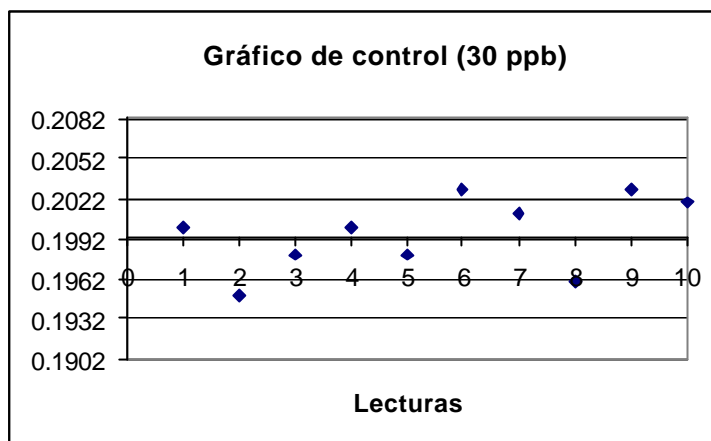


### Gráfico de control para la concentración de 30 ppb (Hg)

Tabla 3.186

C	30
Media	0.1993
Desviación	0.0030
Ls	<b>0.2083</b>
2 sigma	0.2053
1 sigma	0.2023
-1 sigma	0.1962
-2 sigma	0.1932
Li	<b>0.1902</b>

Gráfico 3.82

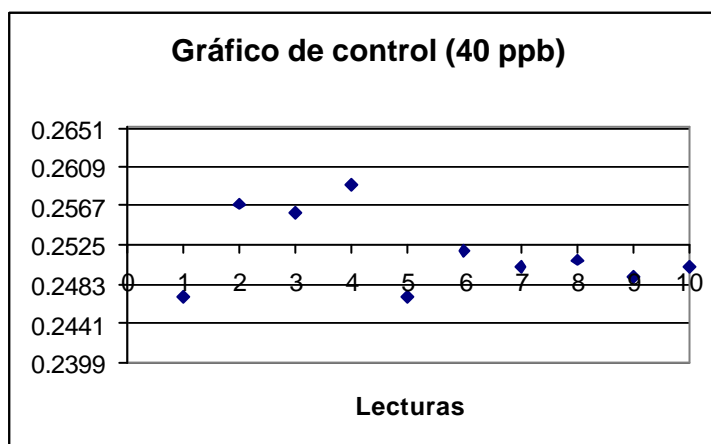


### Gráfico de control para la concentración de 40 ppb (Hg)

Tabla 3.187

C	40
Media	0.2526
Desviación	0.0042
Ls	<b>0.2653</b>
2 sigma	0.2611
1 sigma	0.2569
-1 sigma	0.2484
-2 sigma	0.2441
Li	<b>0.2399</b>

Gráfico 3.83

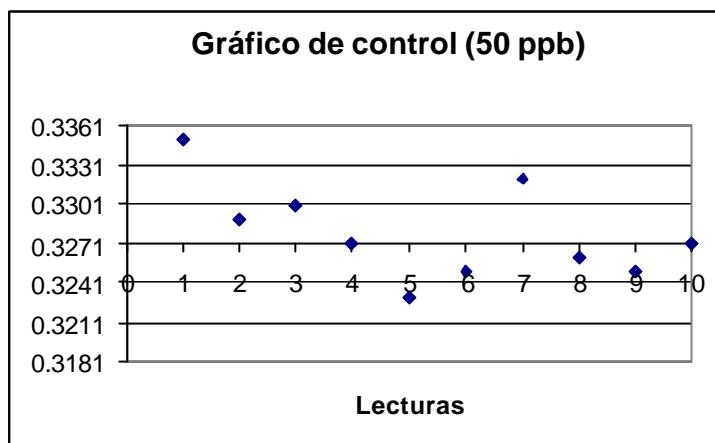


### Gráfico de control para la concentración de 50 ppb (Hg)

Tabla 3.188

C	50
Media	0.3271
Desviación	0.0030
Ls	<b>0.3361</b>
2 sigma	0.3331
1 sigma	0.3301
-1 sigma	0.3241
-2 sigma	0.3211
Li	<b>0.3181</b>

Gráfico 3.84



## CAPITULO 4

### INFORME RESULTADOS

#### 4.1 Resultados para el Plomo (Pb)

Tabla 4.1

Parámetro	Valor	Expresado como
Límite de detección	0.136	mg/L
Límite de cuantificación	0.227	mg/L
Rango de trabajo	0.227 a 15	mg/L
Veracidad	3.175	porcentaje de error
Repetibilidad (precisión)	Si es repetible	
Sensibilidad	0.015	Pendiente de la curva
Incertidumbre expandida para cada estándar		
Std1 de 0.050	±0.144	mg/L
Sdt2 de 2.000	±0.208	mg/L
Std3 de 5.000	±0.161	mg/L
Std4 de 8.000	±0.398	mg/L
Std5 de 10.000	±0.159	mg/L
Incertidumbre expandida para el método	±0.144	mg/L
Límite permisible	0.5	mg/L

Con los resultados obtenidos se demuestra que el método de análisis es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas residuales según la legislación nacional vigente. La incertidumbre expandida está referida a un factor de cobertura igual a 2.

## 4.2 Resultados para el Cromo (Cr)

Tabla 4.2

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Expresado como</b>
Límite de detección	0.002	mg/L
Límite de cuantificación	0.054	mg/L
Rango de trabajo	0.054 a 8	mg/L
Veracidad	7.167	porcentaje de error
Repetibilidad (precisión)	Si es repetible	
Sensibilidad	0.044	Pendiente de la curva
Incertidumbre expandida para cada estándar		
Std1 de 0.100	±0.008	mg/L
Std2 de 1.000	±0.036	mg/L
Std3 de 2.000	±0.046	mg/L
Std4 de 4.000	±0.071	mg/L
Std5 de 5.000	±0.041	mg/L
Incertidumbre expandida para el método	±0.008	mg/L
Límite permisible	0.05	mg/L

Con los resultados obtenidos se demuestra que el método de análisis no es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas residuales según la legislación nacional vigente.

La incertidumbre expandida está referida a un factor de cobertura igual a 2.

### 4.3 Resultados para el Magnesio (Mg)

Tabla 4.3

Parámetro	Valor	Expresado como
Límite de detección	0.001	mg/L
Límite de cuantificación	0.050	mg/L
Rango de trabajo	0.050 a 0.50	mg/L
Veracidad	9.833	porcentaje de error
Repetibilidad (precisión)	Si es repetible	
Sensibilidad	1.152	Pendiente de la curva
Incertidumbre expandida para cada estándar		
Std1 de 0.010	$\pm 0.005$	mg/L
Std2 de 0.050	$\pm 0.005$	mg/L
Std3 de 0.150	$\pm 0.006$	mg/L
Std4 de 0.200	$\pm 0.006$	mg/L
Std5 de 0.300	$\pm 0.012$	mg/L
Incertidumbre expandida para el método	$\pm 0.005$	mg/L

El límite de cuantificación teórico para el Mg fue de 0.004 mg/L, sin embargo la estimación de la incertidumbre indicó que este límite debe ser más alto para las condiciones de trabajo.

La incertidumbre expandida está referida a un factor de cobertura igual a 2.

#### 4.4 Resultados para el Bario (Ba)

Tabla 4.4

Parámetro	Valor	Expresado como
Límite de detección	0.181	mg/L
Límite de cuantificación	5	mg/L
Rango de trabajo	5 a 30	mg/L
Veracidad	4.150	porcentaje de error
Repetibilidad (precisión)	Si es repetible	
Sensibilidad	0.007	Pendiente de la curva
Incertidumbre expandida para cada estándar		
Std1 de 0.500	±0.432	mg/L
Std2 de 1.000	±0.469	mg/L
Std3 de 5.000	±0.483	mg/L
Std4 de 10.000	±0.710	mg/L
Std5 de 20.000	±0.657	mg/L
Incertidumbre expandida para el método	±0.483	mg/L
Límite permisible	5	mg/L

Con los resultados obtenidos se demuestra que el método de análisis no es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas residuales según la legislación nacional vigente.

El límite de cuantificación teórico para el Ba fue de 0.355 mg/L, sin embargo la estimación de la incertidumbre indicó que este límite debe ser más alto para las condiciones de trabajo dadas. La incertidumbre expandida está referida a un factor de cobertura igual a 2.

#### 4.5 Resultados para el Vanadio (V)

Tabla 4.5

Parámetro	Valor	Expresado como
Límite de detección	0.155	mg/L
Límite de cuantificación	5	mg/L
Rango de trabajo	5 a 300	mg/L
Veracidad	7.450	porcentaje de error
Repetibilidad (precisión)	Si es repetible	
Sensibilidad	0.0016	Pendiente de la curva
Incertidumbre expandida para cada estándar		
Std1 de 1	$\pm 1.533$	mg/L
Std2 de 5	$\pm 1.495$	mg/L
Std3 de 90	$\pm 4.143$	mg/L
Std4 de 100	$\pm 1.719$	mg/L
Std5 de 200	$\pm 2.769$	mg/L
Incertidumbre expandida para el método	$\pm 1.495$	mg/L
Límite permisible	5	mg/L

Con los resultados obtenidos se demuestra que el método de análisis no es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas residuales según la legislación nacional vigente.

El límite de cuantificación teórico para el V fue de 0.760 mg/L, sin embargo la estimación de la incertidumbre indicó que este límite debe ser más alto para las condiciones de trabajo.

La incertidumbre expandida está referida a un factor de cobertura igual a 2.

#### 4.6 Resultados para el Arsénico (As)

Tabla 4.6

Parámetro	Valor	Expresado como
Límite de detección	0.200	? g/L
Límite de cuantificación	1	? g/L
Rango de trabajo	1 a 5	? g/L
Veracidad	4.010	porcentaje de error
Repetibilidad (precisión)	Si es repetible	
Sensibilidad	0.033	Pendiente de la curva
Incertidumbre expandida para cada estándar		
Std1 de 1	$\pm 0.223$	? g/L
Sdt2 de 1.5	$\pm 0.225$	? g/L
Std3 de 2.0	$\pm 0.228$	? g/L
Std4 de 2.5	$\pm 0.226$	? g/L
Std5 de 5.0	$\pm 0.227$	? g/L
Incertidumbre expandida para el método	$\pm 0.223$	? g/L
Límite permisible	100	? g/L

Con los resultados obtenidos se demuestra que el método de análisis es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas residuales según la legislación nacional vigente. El límite de cuantificación teórico para el As fue de 0.259 ? g/L, sin embargo la estimación de la incertidumbre indicó que este límite debe ser más alto para las condiciones de trabajo.

La incertidumbre expandida está referida a un factor de cobertura igual a 2.



#### 4.7 Resultados para el Mercurio (Hg)

Tabla 4.7

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Expresado como</b>
Límite de detección	0.446	? g/L
Límite de cuantificación	1.632	? g/L
Rango de trabajo	1.632 a 50	? g/L
Veracidad	3.797	porcentaje de error
Repetibilidad (precisión)	Si es repetible	
Sensibilidad	0.006	Pendiente de la curva
Incertidumbre expandida para cada estándar		
Std1 de 10	$\pm 1.344$	? g/L
Std2 de 25	$\pm 1.591$	? g/L
Std3 de 30	$\pm 1.764$	? g/L
Std4 de 40	$\pm 3.875$	? g/L
Std5 de 50	$\pm 3.273$	? g/L
Incertidumbre expandida para el método	$\pm 1.344$	? g/L
Límite permisible	10	? g/L

Con los resultados obtenidos se demuestra que el método de análisis es apto para su aplicación con fines medio ambientales en aguas residuales según la legislación nacional vigente.

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

- Se validó los métodos de análisis de magnesio, plomo, cromo, bario, vanadio, arsénico y mercurio en aguas, sentando un procedimiento que será utilizado para el manejo de equipo de absorción atómica y el trabajo diario. Estos procedimientos formarán parte del manual de calidad del laboratorio de medio ambiente.
- Para el análisis de Plomo se obtuvo un límite de cuantificación de 0.227 mg/ L con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 0.144$ mg/L. El TULAS establece que el límite de descarga al sistema de alcantarillado es de 0.5 mg/L, por lo tanto el uso del método de llama aire acetileno es adecuado para la determinación de Pb en aguas residuales según la legislación vigente en el país para las condiciones de trabajo realizadas en el presente estudio.
- Según el Reglamento Ambiental para Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador, el límite permisible para el monitoreo ambiental permanente de aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados, inclusive lavado y mantenimiento de tanques y vehículos, para el plomo es de 0.5 mg/L, por lo que el método de análisis desarrollado en este estudio también es apto para el análisis en este caso.
- Para el análisis de Cromo se obtuvo un límite de cuantificación de 0.054 mg/L con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 0.008$  mg/L. El TULAS establece

que el límite para Cromo total según los criterios de calidad admisibles aguas residuales es de 0.05 mg/L, por lo tanto el uso del método de llama aire acetileno no es adecuado para la determinación de Cr en aguas según la legislación vigente en el país, ya que el valor del límite de cuantificación con su incertidumbre expandida se halla muy cerca del valor permisible que establece la norma en el país, para las condiciones de trabajo realizadas en el presente estudio.

- Según el Reglamento Ambiental para Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador, el límite permisible para el monitoreo ambiental permanente de aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados, inclusive lavado y mantenimiento de tanques y vehículos, para el Cromo es de 0.5 mg/L, por lo que el método de análisis desarrollado en este estudio es apto para el análisis en este caso.
- Para el análisis de Magnesio se obtuvo un límite de cuantificación de 0.050 mg/L con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 0.005$  mg/L en el país para las condiciones de trabajo realizadas en el presente estudio.
- Para el análisis de Bario se obtuvo un límite de cuantificación de 5 mg/L con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 0.483$  mg/L. El TULAS establece que el límite de descarga al sistema de alcantarillado es de 5.0 mg/L, por lo tanto el uso del método de llama de óxido nítrico - acetileno no es adecuado para la determinación de Ba en aguas residuales según la legislación vigente en el país para las condiciones de trabajo realizadas en el presente estudio.
- Según el Reglamento Ambiental para Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador, el límite permisible para el monitoreo ambiental permanente de aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados, inclusive lavado y mantenimiento de tanques y vehículos, para el Bario es de 5 mg/L, por lo que el método de análisis desarrollado en este estudio no es apto para el análisis en este caso.

- Para el análisis de Vanadio se obtuvo un límite de cuantificación de 5 mg/L con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 1.495$  mg/L. El TULAS establece que el límite de descarga al sistema de alcantarillado es de 5 mg/L, por lo tanto el uso del método de llama de óxido nitroso - acetileno no es adecuado para la determinación de V en aguas residuales según la legislación vigente en el país, en el país para las condiciones de trabajo realizadas en el presente estudio .
- Según el Reglamento Ambiental para Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador, el límite permisible para el monitoreo ambiental permanente de aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados, inclusive lavado y mantenimiento de tanques y vehículos, para el Vanadio es de 1 mg/L, por lo que el método de análisis desarrollado en este estudio no es apto para el análisis en este caso.
- Para el análisis de Arsénico se obtuvo un límite de cuantificación de 1  $\mu$ g/L con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 0.223$   $\mu$ g/L. El TULAS establece que el límite de descarga al sistema de alcantarillado para arsénico total es de 0.1 mg/L (100  $\mu$ g/L), por lo tanto el uso del método de generación de hidruros es adecuado para la determinación de As en aguas residuales según la legislación vigente en el país.
- Para el análisis de Mercurio se obtuvo un límite de cuantificación de 1.632  $\mu$ g/L con una incertidumbre expandida para el método de  $\pm 1.344$   $\mu$ g/L. El TULAS establece que el límite de descarga al sistema de alcantarillado para mercurio total es de 0.01 mg/L (10  $\mu$ g/L), por lo tanto el uso del método de vapor frío es adecuado para la determinación de Hg en aguas residuales según la legislación vigente en el país.
- Se ha demostrado que en las condiciones de trabajo empleadas y en los intervalos de concentración mostrados para cada analito en estudio, las pruebas de linealidad son satisfactorias tal y como lo establece el sistema de aseguramiento de la calidad empleado en este estudio. En todos los casos se obtuvo un coeficiente de correlación

mayor a 0.995 y los análisis de las gráficas de residuales indicaron que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión.

- En el presente trabajo el análisis de la veracidad, expresada como porcentaje de error, no excede el 10%, para cada uno de los elementos analizados, lo que demuestra que los métodos son exactos ya que para este estudio, se consideró que este porcentaje debe ser menor al 15%.
- Los análisis de la varianza (Anova) en tres días de trabajo demostraron que los métodos de análisis son repetibles, es decir no se evidencia que exista una diferencia estadística entre las curvas de calibración que se compararon para cada metal con un nivel de confianza del 95%.
- El análisis de varianza dentro de los grupos y el estudio de varianza entre los grupos para los datos de concentración obtenidos de los estándares preparados para todos los metales fue indicador de que los métodos de análisis son repetibles y reproducibles. La varianza dentro de los grupos para todos los casos fue menor que la varianza entre los grupos lo que evidencia que no existe la presencia de errores sistemáticos en el estudio.
- Para el cálculo de la incertidumbre se consideraron fuentes de incertidumbre la incertidumbre de la concentración de la soluciones madre, la incertidumbre de aforo y de preparación de las alícuotas para las soluciones estándar, la resolución del equipo, la bondad del ajuste por mínimos cuadrados , así como la repetibilidad y reproducibilidad del método. De este análisis se concluye que la mayor contribución al cálculo de la incertidumbre se deriva del error tipo del ajuste.
- Para el estudio de Bario se obtuvo una incertidumbre de  $\pm 0.432$  y  $\pm 0.469$  mg/L para los estándares de 0.5 ppm y 1 ppm, respectivamente. Las incertidumbres calculadas representan más del 30% de la concentración de los estándares; por lo tanto se concluye que para las condiciones de trabajo empleadas en el presente análisis el rango de trabajo para el bario deberá empezar en 5 ppm ya que a partir de este valor de

concentración las incertidumbres expandidas representan menos del 30%, lo que constituye un requisito de aceptación para el estándar empleado.

- Para el estudio de Vanadio se obtuvo una incertidumbre de  $\pm 1.533$  mg/L para el estándar de 1 ppm. La incertidumbre calculada representa más del 30% de la concentración del estándar; por lo tanto se concluye que para las condiciones de trabajo empleadas en el presente análisis el rango de trabajo para el vanadio deberá empezar en 5 ppm ya que a partir de este valor de concentración las incertidumbres expandidas representan menos del 30%, lo que constituye un requisito de aceptación para el estándar empleado.
- Para el estudio del Magnesio se obtuvo una incertidumbre de  $\pm 0.005$  mg/L para el estándar de 0.01 ppm. La incertidumbre calculada representa más del 30% de la concentración del estándar; por lo tanto se concluye que para las condiciones de trabajo empleadas en el presente análisis el rango de trabajo para el magnesio deberá empezar en 0.05 ppm ya que a partir de este valor de concentración las incertidumbres expandidas representan menos del 30%, lo que constituye un requisito de aceptación para el estándar empleado.
- Los gráficos de control obtenidos para los estándares de cada metal siguen un patrón aleatorio de distribución, lo que demuestra que la variabilidad de los procesos de análisis se deben a la variabilidad propia de método y no a errores groseros. Por lo tanto se aceptaron los límites de control calculados como definitivos y se construyeron cartas de control con esos límites.

## 5.2 Recomendaciones

- Una característica importante de los buenos analistas es su habilidad para obtener mejores resultados posibles con sus instrumentos. Con este propósito es recomendable calibrar el material volumétrico (buretas, pipetas, matraces, etc.) a fin de medir exactamente los volúmenes vertidos o contenidos. Esta práctica

contribuye a mejorar la técnica para la manipulación de material volumétrico. Se recomienda realizar la calibración el material volumétrico y las balanzas del laboratorio en una institución reconocida por el OAE como es el caso de INEN, de esta manera se reducirá los aportes de error.

- Para futuras validaciones de métodos se recomienda trabajar en rangos menos extensos, o trabajar con rangos alto, medio y bajo y validar los métodos para cada rango.
- El laboratorio para posteriores procesos de validación, deberá adquirir material certificado.
- Para bario y vanadio las incertidumbres calculadas indican que los métodos de análisis empleados para la determinación de cada analito no son adecuados para la determinación de estos metales con fines ambientales en aguas residuales en concordancia con los límites de descarga al sistema de alcantarillado y según la ley hidrocarburífera vigente en el país. El análisis de los datos indican que las metodologías son adecuadas en el análisis de estos metales según los límites permisibles de lixiviados para la disposición final de lodos y ripsos de perforación de superficie según el Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las operaciones hidrocarburíferas en el Ecuador (10 mg/L). Por lo que, se recomienda realizar un nuevo trabajo de validación que se ajuste para estos casos.
- Se recomienda realizar un nuevo proceso de validación para determinar metales en suelos en concordancia con los estándares impuestos por la legislación Este proceso deberá contar con procedimientos de análisis, los cuales les corresponderá incluir las técnicas de digestión respectivas para cada caso.
- La metodología usada para el cálculo del límite de cuantificación, está basada en un concepto teórico, se recomienda realizar este análisis fortificando

alícuotas de un blanco de muestra a varias concentraciones de analito cercanas al límite de detección para cada metal considerado en este análisis

- El laboratorio deberá establecer cada cuanto tiempo se revalidarán los procedimientos técnicos de análisis. Por su complejidad y su alto costo, se recomienda que sean revalidadas cuando los cambios realizados afecten de manera directa al método (ejemplo: cambio de equipo, pureza de los reactivos, etc).
- Se debe incluir capacitaciones de validación de métodos para el personal de laboratorio.
- Para los elementos que demostraron que no se pueden determinar con seguridad estadística para fines ambientales, se recomienda realizar una nueva validación para la determinación en agua utilizando otras metodologías de análisis.
- Dentro del capítulo de cálculo de incertidumbre se evidenció que unos de los mayores aportes a la incertidumbre la proporcionaba el error típico de la estimación, por lo tanto se recomienda realizar un nuevo cálculo de la incertidumbre utilizando otros métodos de ajuste para la línea de regresión de la curva de calibración, esto puede comprender regresiones no lineales.
- En el futuro el laboratorio deberá realizar ensayos de robustez y reproducibilidad para el método de análisis de cada metal considerado en este estudio.
- El Departamento de Ciencias de la Tierra y la construcción deberá considerar en su presupuesto un monto para realizar mantenimiento periódico al equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer AA200.



## **GLOSARIO**

### **Acreditación**

Procedimiento por el cual una organización autorizada da formal reconocimiento de que una organización o individuo es competente para efectuar tareas específicas.

### **Aguas residuales**

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, que hayan sufrido degradación en su calidad original. (TULAS)

### **Agua dulce**

Agua con una salinidad igual o inferior a 0.5 UPS. (TULAS)

### **Aguas de estuarios**

Son las correspondientes a los tramos de ríos que se hallan bajo la influencia de las mareas y que están limitadas en extensión hasta la zona donde la concentración de cloruros es de 250 mg/l o mayor durante los caudales de estiaje. (TULAS)

### **Agua marina**

Es el agua de los mares y se distingue por su elevada salinidad, también conocida como agua salada. Las aguas marinas corresponden a las aguas territoriales en la extensión y términos que fijen el derecho internacional, las aguas marinas interiores y las de lagunas y esteros que se comuniquen permanentemente. (TULAS)

**Analito**

Véase medurado.

**Anova**

Análisis de la varianza.

**Blanco**

El valor obtenido cuando el analito no está presente en la muestra durante la medición.

**Calidad**

Todas las cualidades y características de un producto o servicio que tienen capacidad para satisfacer los requisitos establecidos. (ISO 8402:1994)

**Caracterización de un agua residual**

Proceso destinado al conocimiento integral de las características estadísticamente confiables del agua residual, integrado por la toma de muestras, medición de caudal e identificación de los componentes físico, químico, biológico y microbiológico. (TULAS)

**Certificación**

Procedimiento por el cual una tercera parte garantiza por escrito que un producto, proceso o servicio cumple requerimientos específicos.

### **Coefficiente de correlación**

Número ubicado entre  $-1$  y  $+1$  que mide la dependencia recíproca entre dos variables que se observan al mismo tiempo. Un valor de  $+1$  significa que las variables tienen una relación lineal directa perfecta; un valor de  $-1$  significa que existe una relación lineal inversa perfecta; y un valor de  $0$  significa que no existe una relación lineal. Se define como la covarianza de las dos variables dividida por el producto de sus desviaciones estándar.

### **Control de calidad**

Técnicas y actividades operativas que se usan para cumplir con los requisitos de calidad. (ISO 8402:1994)

### **Curva de calibración**

Representación gráfica de la señal de medida como una función de la cantidad de sustancia.

### **Desviación estándar**

Es la medida de cómo se dispersan los valores alrededor de la media de la distribución de valores.

La desviación estándar  $s$  para toda la población de valores  $n$  está dada por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N}}$$

En la práctica usualmente se analiza una muestra y no a la población, la desviación estándar de la muestra  $S$  está dada por:

$$\sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

### **Error Aleatorio**

Resultado de una medida menos la medida que podría resultar de un número infinito de medidas del mismo analizado, llevado a cabo bajo condiciones de repetibilidad. (IUPAC Orange Book)

### **Error sistemático**

Es la medida que resultaría de un número infinito de medidas de mismo analizado, llevado a cabo bajo condiciones de repetibilidad menos el valor verdadero analizado.

### **Exactitud**

Es la cantidad que se refiere a las diferencias entre la medida de una serie de resultados o un resultado individual y el valor que se acepta como verdadero o valor correcto, para la cantidad medida. (IUPAC Orange Book).

### **Factor de cobertura**

Factor numérico utilizado como multiplicador de la incertidumbre combinada, para obtener una incertidumbre expandida. (Guía Eurachem)

### **Factor de dilución**

El factor de dilución es igual a el volumen final de la dilución dividido entre la cantidad alicuotada para la dilución.

**Incertidumbre de la medición**

Es el parámetro asociado con el resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que se puede atribuir razonablemente al analizado. El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación estándar (o un múltiplo de ella) o la amplitud de un intervalo de confianza. La incertidumbre de medidas comprende en general, muchos componentes. Algunos de estos componentes se pueden evaluar a partir de la distribución estadística de los resultados de una serie de medidas y se pueden caracterizar por desviaciones estándar experimentales. Los otros componentes que también se pueden caracterizar por desviaciones estándar, se evalúan las distribuciones de probabilidad asumidas, basadas en la experiencia u otra información. Se entiende que el resultado de la medida es la mejor estimación del valor analizado y que todos los componentes de incertidumbre, que incluyen aquellos que surgen de efectos sistemáticos.

**Límite máximo permisible**

Es el límite de carga que puede ser aceptado en la descarga a un cuerpo receptor o a un sistema de alcantarillado.

**Manual de Calidad**

El documento que establece las políticas de calidad y describe al sistema de calidad.

**Material de referencia (RM)**

Es el material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y están bien definidos para permitir utilizarlos en la calibración del instrumento o en la evaluación de un método de medición.

**Mesurando**

Cantidad particular sujeta a medición

**Metales pesados**

Metales de número atómico elevado, como cadmio, cobre, cromo, hierro, manganeso, mercurio, níquel, plomo, y zinc, entre otros, que son tóxicos en concentraciones reducidas y tienden a la bioacumulación.

**Precisión**

Es una medida de que tan cercanos están los resultados unos con respecto a los otros y por lo general se expresa mediante medidas tal como la desviación estándar la cual describe la dispersión de los resultados.

**Repetibilidad (de resultados de medidas)**

Es la proximidad entre los resultados de las medidas sucesivas de mismo analizado llevado a cabo en las mismas condiciones de medida.

**Reproducibilidad**

Precisión bajo condiciones de reproducibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en diferentes laboratorios, por diferentes operadores, usando diferentes equipos. (Guía Eurachem)

Una definición válida de reproducibilidad requiere que se especifiquen las condiciones de prueba modificadas. La reproducibilidad puede expresarse cuantitativamente en términos de la dispersión de los resultados.' (ISO 3534-1)

**Robustez**

Capacidad de un método de mantener constantes los resultados cuando se realizan desvíos menores en las condiciones experimentales descritas en un dado método de ensayo.

**Sistema de Calidad**

Estructura organizacional, conjunto de recursos, responsabilidades y procedimientos establecidos para asegurar que los productos, procesos o servicios cumplan satisfactoriamente con el fin a que están destinados y que están dirigidos hacia la gestión de la calidad.

**Solvatación**

Fenómeno por el que un ion en una disolución se rodea de moléculas de disolvente, que permanecen unidas a él debido a las interacciones soluto – disolvente.

**TULAS**

Texto Unificado de Legislación Ambiental

**UPS**

Unidad práctica de salinidad y representa la cantidad de gramos de sales disueltas en un kilo de agua.

**Validación**

Confirmar por medio de examen y provisión de evidencia objetiva que se cumplen los requisitos particulares para un uso propuesto específico. (ISO:8402:1994)

**Valor predicho**

En un ajuste de regresión, se define como el valor teórico obtenido para la variable dependiente Y en función de una variable independiente X.



## ANEXOS

### ANEXO 1: MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE METALES EN AGUA POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

#### 1. MÉTODO DE AIRE ACETILENO

Este método es aplicable para la determinación de **Cromo, Magnesio y Plomo**.

##### 1. Equipos, materiales y reactivos

###### a. Equipos

Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AA200 y el equipo asociado

###### b. Reactivos

1. Aire limpio y secado, para esto se utilizará el compresor disponible en el laboratorio.
2. Acetileno
3. Agua libre de metales necesaria para la preparación del agua de dilución de los estándares y para los reactivos. Preparar mediante la desionización del agua destilada. (Ver instructivo para uso de desionizador, en MCI-16 Procedimiento para el manejo de equipos en el Manual de calidad)
4. Solución de Lantano: Disolver 58.65 g de óxido de lantano,  $\text{La}_2\text{O}_3$  en 250 mL de HCl conc. Añadir el ácido lentamente hasta que el material se disuelva y diluir con agua a 1000 mL.
5. Ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , 2% (v/v), 1+1, concentrado
6. Soluciones estándar: Preparar una serie de soluciones estándar de metales en el rango óptimo de concentración mediante la dilución apropiada de las siguientes

soluciones madre de cada metal con agua que contenga 1.5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado por cada litro. Estas soluciones se encuentran disponibles en el laboratorio las cuales fueron obtenidas de proveedores comerciales, sin embargo se puede prepararlas como se describe a continuación:

- a. **Cromo:** Disolver 0.1923 g de  $\text{CrO}_3$  en agua. Cuando la solución este completa acidificar con 10 mL de  $\text{HNO}_3$  conc y diluir a 1000 mL con agua, 1 mL = 100  $\mu\text{g}$  Cr.
- b. **Magnesio:** Disolver 0.1658 g de  $\text{MgO}$  en una cantidad mínima de 1 + 1  $\text{HNO}_3$ , añadir 10 mL de  $\text{HNO}_3$  y diluir con agua a 1000 mL. 1 mL = 100  $\mu\text{g}$  de Mg.
- c. **Plomo:** Disolver 0.1598 g de nitrato de plata,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , en una cantidad mínima de 1+  $\text{HNO}_3$ , añadir 10 mL de  $\text{HNO}_3$  conc. Y diluir a 1000 mL con agua; 1 mL = 100  $\mu\text{g}$  de Pb.

Todos los reactivos y estándares usados deben ser registrados en el Registro y Manejo de estándares (RMC-38) y en el Registro de Manejo de reactivos (RMC-37)

## 2. Preparación de la muestra

Las muestras deben ser acidificadas con  $\text{HNO}_3$  hasta pH menor a 2.

Cuando se determina **Magnesio** se debe diluir y mezclar 100 mL de la muestra y del estándar con 10 mL de la solución de lantano antes de aspirarlas.

## 3. Procedimiento

**Operación del instrumento:** se debe consultar el manual de operación del fabricante para determinar lo siguiente (*ver Anexo 3, Condiciones Recomendadas*):

1. Configuración del ancho de la ranura de acuerdo con el valor determinado para el fabricante para el elemento que va a ser medido.
2. Longitud de onda
3. Flujo de acetileno

Se procede como se describe en el instructivo de manejo del equipo de AA, en MCF-16 Procedimiento para el manejo de equipos en el Manual de calidad.

#### **4. Interferencias**

- Grandes cantidades de otros elementos (por ejemplo 10 mg/L) puede causar interferencia con la señal del plomo.
- Aluminio, silicón, titanio y fósforo reducen la señal del magnesio. Este efecto puede ser controlado mediante la adición de lantano (0.1% como cloruro) a las muestras y a los estándares.
- La absorción del cromo es suprimida en el método de aire acetileno por la presencia de níquel y hierro. La adición de 2% de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) a la muestra y a las soluciones estándar puede controlar la interferencia causada por el hierro. Un exceso de fosfato puede reducir la respuesta del cromo, esto puede ser superado mediante la adición de calcio. Cr (VI) y Cr(III) tienen diferentes sensibilidades. Es recomendado que si el Cr (III) está presente, sea oxidado a Cr (VI).

#### **5. Blanco**

Elegir como mínimo cinco concentraciones para las soluciones estándar.

Aspirar el blanco y encender el equipo. A continuación aspirar cada estándar dentro de la llama, el equipo proporcionará la absorbancia de cada estándar.

Preparar la curva de calibración de la absorbancia de los estándares versus su concentración.

Elaborar la curva para Mg basado en la concentración original de los estándares antes de la dilución con la solución de lantano.

## **6. Muestras**

Limpiar el nebulizador aspirando agua que contenga 1.5 mL/L de HNO<sub>3</sub> concentrado. Aspirar el blanco y encerrar el instrumento. Aspirar las muestras y obtener su absorbancia.

## **2. MÉTODO DE ÓXIDO NITROSO ACETILENO**

Este método es aplicable para la determinación de **Bario** y **Vanadio**.

### **1. Equipos, materiales y reactivos**

#### **a. Equipos**

1. Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AA200 y el equipo asociado.
2. Quemador de Oxido nitroso.

#### **b. Reactivos**

- a) Aire limpio y secado a través del compresor disponible en el laboratorio.
- b) Acetileno
- c) Agua libre de metales: necesaria para la preparación del agua de dilución de los estándares y para los reactivos. Preparar mediante la desionización de agua

destilada (Ver instructivo para uso de desionizador, en MCI-16 Procedimiento para el manejo de equipos en el Manual de calidad)

- d) Ácido Nítrico,  $\text{HNO}_3$ , concentrado
- e) Óxido Nítrico: cilindros disponibles comercialmente.
- f) Solución de cloruro de potasio: disolver 250 g de KCl en agua y diluir a 1000 mL.
- g) Solución de nitrato de aluminio: disolver 139 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 150 mL de agua. Acidificar con  $\text{HNO}_3$  para impedir posibles hidrólisis y precipitados. Caliente para disolver completamente. Enfríe y diluya a 200 mL.
- h) Soluciones estándar: Preparar una serie de soluciones estándar de metales en el rango óptimo de concentración mediante la dilución apropiada de las siguientes soluciones madre de cada metal con agua que contenga 1.5 mL de  $\text{HNO}_3$  conc por cada litro. Estas soluciones estándar están disponibles en el laboratorio a una concentración de 1000 ppm o se puede prepararlas como se describe a continuación:
  - 1. **Bario**: Disolver 0.1516 g de  $\text{BaCl}_2$  (secado a  $250^\circ$  por 2 horas) en 10 mL de agua con un 1 mL 1+1 HCl. Añadir 10 mL 1+1 HCl y diluir con agua a 1000 mL; 1 mL = 100  $\mu\text{g}$  Ba
  - 2. **Vanadio**: Disolver 0.2297 g de metavanadato de amonio,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , en un mínima cantidad de conc  $\text{HClO}_4$ . Calentar para disolver. Añadir 10 mL conc  $\text{HNO}_3$  y diluir a 1000 mL con agua; 1 mL = 100  $\mu\text{g}$  V.

## 2. Preparación de la muestra

Las muestras deben ser acidificadas con  $\text{HNO}_3$  hasta pH menor a 2.

Cuando se determina **Bario** o **Vanadio** mezclar 2 mL de la solución de KCl en 100 mL de la muestra o el estándar antes de aspirarlo.

### 3. Procedimiento

**Operación del instrumento:** se debe consultar el manual de operación del fabricante para determinar lo siguiente (*ver Anexo 3, Condiciones Recomendadas*):

1. Configuración del ancho de la ranura de acuerdo con el valor determinado para el fabricante para el elemento que va a ser medido.
2. Longitud de onda
3. Flujo de acetileno

Se procede como se describe en el instructivo de manejo del equipo de AA, en MCI-16 Procedimiento para el manejo de equipos en el Manual de calidad.

### 4. Interferencias

- Para el Bario o Vanadio la ionización puede ser controlada mediante la adición de una sal de álcali (0.1% o más potasio como cloruro) a las muestras y a los estándares.
- Para el Vanadio las interferencias pueden ser removidas adicionando aluminio. Mezclar 2 mL de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 100 mL de la muestra o del estándar antes de aspirarlo.

### 5. Blanco

Elegir como mínimo cinco concentraciones para cada solución estándar. Aspirar el blanco y encerrar el equipo. A continuación aspirar cada estándar dentro de la llama y grabar su absorbancia.

Preparar la curva de calibración de la absorbancia de los estándares versus su concentración.

Elaborar la curva de calibración para el Ba basado en la concentración original del estándar antes de la adición de KCl.

Elaborar la curva de calibración para el V basado en la concentración original de los estándares antes de añadir la solución de KCl.

## 6. Muestras

Lavar el atomizador mediante la aspiración de agua que contenga 1.5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado por cada litro y encerar el instrumento. Aspirar la muestra y determinar su absorbancia.

## 3. MÉTODO DE GENERACIÓN DE HIDRUROS

Este método es aplicable en la determinación de **Arsénico**.

### 1. Equipos, materiales y reactivos

#### a. Equipos y materiales

- a) Espectrómetro de absorción atómica equipado con el quemador para llama de aire-acetileno y con la celda de cuarzo colocada en el soporte del quemador
- b) Lámpara de As.
- c) Generador de hidruros y equipo asociado
  - ☞ Frasco de reacción
  - ☞ Botella en donde se coloca el reductor

#### b. Reactivos

- a) Ácido clorhídrico (0.15 mol/L, ? 1.5% v/v): 15 mL de HCl concentrado y aforado a 1 L con agua desionizada.

- b) Hidróxido de sodio (0.25 mol/L, 1% w/v): Disolver 10 g de hidróxido de sodio en agua desionizada y aforar a 1 L. Preparar proporcionalmente para volúmenes menores
- c) Reactivo de tetrahydroborato de sodio (0.8 mol/L, 3% w/v): disolver 6g de  $\text{NaBH}_4$  en la solución de  $\text{NaOH}_4$  y aforar a 200 mL con la solución de  $\text{NaOH}_4$  0.1 N. Preparar diariamente.
- d) Argón, disponible comercialmente.
- e) Ioduro de Potasio: Disolver 3 g de KI y 5 g de L(+)-Ácido ascórbico en 100 mL de agua desionizada. Preparar diariamente.
- f) Soluciones de As. La solución stock contiene 1000 mg/L de As.

## 2. Descripción

Este método es aplicable la determinación de **Arsénico** mediante la conversión a sus hidruros mediante el borohidruro de sodio y su transporte dentro de atomizador de absorción atómica.

El ácido arsenioso y el estado de oxidación del arsénico, As(III), son instantáneamente convertidos por el borohidruro de sodio en una solución ácida a sus hidruros volátiles. Los hidruros son depurados continuamente con argón dentro de la celda de cuarzo calentada por la llama del espectrómetro de absorción atómica y convertidos a átomos en fase gaseosa.

**PRECAUCIÓN:** El arsénico, así como sus hidruros son tóxicos. Manejarlos con cuidado.

### 3.1. Procedimiento

#### 3.1.1 Soluciones de calibración

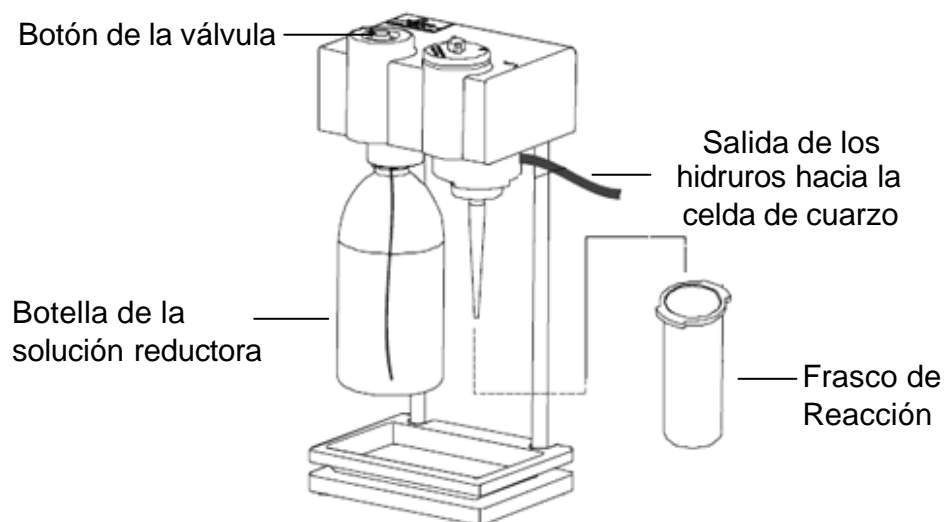
- ☞ Preparar una solución de 1 mg/L de As con la solución de HCl al 1.5%
- ☞ Alícuotas para la calibración: 10, 15, 20, 25 y 50  $\mu\text{L}$



- ✍ Correspondientes a: 10, 15, 20, 25 y 50 ng de As
- ✍ Diluir en: la solución de HCl al 1.5% (v/v)
- ✍ Volumen de calibración: 10 mL.
- ✍ Solución reductora: NaBH<sub>4</sub> al 3% en la solución de NaOH al 1%

### 3.1.2 Manejo del Equipo

- a) Configuración del equipo: seguir el las instrucciones del fabricante (*ver Anexo 3, Condiciones Recomendadas*).
- b) Estándares para la calibración del instrumento: Transferir 0, 10, 15, 20, 25, 50  $\mu$ L de la solución de As de 1ppm a los frascos de reacción. Colocar 10 mL de la solución de HCl en cada frasco. Estos proporcionan un blanco y soluciones estándar de 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 5.0  $\mu$ g/L de As. Prepararlo diariamente.
- c) Colocar la botella con la solución reductora de NaBH<sub>4</sub> en el generador de hidruros.
- d) Colocar el gráfico en autocero del equipo con la llama encendida y con un frasco de reacción vacío colocado en el generador de hidruros (*ver figura siguiente*)



**Figura A.1. Sistema manual MHS -15**

**Fuente:** Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy

- e) Para construir la curva de calibración, colocar cada uno de los estándares del frasco de reacción en el generador de hidruros, empezando con el estándar de menor concentración, presionar el botón de la válvula del generador para formar el hidruro y obtener la lectura.

Ya que el laboratorio solo cuenta con tres (3) frascos de reacción, después de realizada una lectura es necesario, lavar el frasco con agua y proceder con la siguiente muestra o estándar.

Chequear la presencia de interferencias químicas que pueden suprimir la respuesta de instrumento por la arsina, tratando una muestra digestada con 10  $\mu\text{g/L}$  de As(III) o As(V). El promedio de las recuperaciones no debe ser menor al 90%.<sup>20</sup>

### 3.1.3 Interferencias

Las interferencias son minimizadas porque los hidruros del Arsénico son removidos de la solución conteniendo la mayoría de sustancias que podrían causar interferencia. Variaciones leves de la respuesta se deben a que las matrices de ácido son variadas. Se puede controlar estas variaciones tratando los estándares y las muestras de la misma manera. Concentraciones bajas de metales nobles (aproximadamente 100  $\mu\text{g/L}$  de Ag, Au, Pt, Pd, etc) concentraciones de cobre, plomo y níquel iguales o mayores que 1 mg/L y concentraciones entre 0.1 y 1 mg/L de elementos formadores de hidruros (Bi, Sb, Sn y Te) pueden suprimir la respuesta de los hidruros de arsénico y selenio. Interferencias por metales de transición dependen de la concentración de HCl. La presencia de As o Se en otras matrices puede causar efectos similares. Los óxidos de nitrógeno reducidos resultantes de la digestión de  $\text{HNO}_3$  también puede suprimir la respuesta del instrumento a los dos elementos.

---

<sup>20</sup> Standard Methods for the examination of water and wastewater

El hidruro para el As(V) es generado más lentamente que para el As (III), para prevenir interferencias el As(V) debe ser prereducido a As(III) antes de la determinación. La prereducción puede ser efectuada con KI en una solución semiconcentrada (5 mol/L ? 50% v/v) de una solución de HCl.

#### 4. MÉTODO DE VAPOR FRÍO

Este método es aplicable en la determinación de Mercurio

##### 1. Equipos, materiales y reactivos

###### a. Equipos y materiales

Evitar usar material expuesto previamente a altos niveles de Hg.

- d) Espectrómetro de absorción atómica equipado con el quemador para llama de aire-acetileno y con la celda de cuarzo colocada en el soporte del quemador. **La llama no es requerida.**
- e) Lámpara de Hg.
- f) Generador de hidruros y equipo asociado
  - ☞ Frasco de reacción
  - ☞ Botella en donde se coloca el reductor

###### b. Reactivos

- a) Agua libre de metales: necesaria para la preparación del agua de dilución de los estándares y para los reactivos. Preparar mediante la desionización de agua de destilada.
- b) Solución madre de mercurio: disponible comercialmente con una concentración de 1000 ppm.

La solución también se puede preparar mediante el siguiente procedimiento:

Disolver 0.1354 g de cloruro de mercurio,  $\text{HgCl}_2$ , en 70 mL de agua, añadir 1 mL de  $\text{HNO}_3$  conc. Y diluir a 100 mL con agua. 1 mL = 1 mg de Hg.

- c) Soluciones estándar de mercurio de 100, 250, 300, 400 y 500 ppb.
- d) Ácido clorhídrico (0.15 mol/L, ?1.5% w/v): Cuidadosamente añadir 15 mL de HCl concentrado y aforar a 1 L. con agua desionizada.
- e) Solución de permanganato de potasio (5% w/v): Disolver 5 g de  $\text{KMnO}_4$  en agua desionizada y aforarlo a 100 mL.
- f) Solución de Hidróxido de Sodio: Cuidadosamente disolver 10 g de NaOH en agua desionizada y aforarla a 1 L.
- g) Reactivo de tetrahidrobórato de sodio (0.8 mol/L, ?3% w/v): disolver 6 g de  $\text{NaBH}_4$  en la solución de  $\text{NaOH}$  y aforar a 200 mL con la solución de  $\text{NaOH}$ . Preparar diariamente.

## 2. Descripción

### 1. Procedimiento

#### a. Soluciones de calibración:

- ✍ Preparar una solución de 1 mg/L de Hg, diluir con la solución de HCl al 1.5%
- ✍ Alícuotas para la calibración: 100, 250, 300, 400 y 500 ?L
- ✍ Correspondientes a: 100, 250, 300, 400 y 500 ng de Hg
- ✍ Diluir en: la solución de HCl al 1.5% (v/v)
- ✍ Volumen de calibración: 10 mL.
- ✍ Solución reductora:  $\text{NaBH}_4$  al 3% en la solución de NaOH al 1%

#### b. Operación del instrumento:

*Ver Anexo 3, Condiciones Recomendadas.* Instalar la celda de absorción atómica y alinear al paso de la luz para darle la transmisión máxima. Conectar el equipo asociado como se indica en la Figura A.1.

- f) Transferir 0, 100, 250, 300, 400 y 500  $\mu$ L de la solución de Hg de 1ppm a los frascos de reacción.
- g) Colocar 10 mL de la solución de HCl en cada frasco. Estos proporcionan un blanco y soluciones estándar de 10, 25, 30, 40 y 50  $\mu$ g/L de Hg. Prepararlo diariamente.
- h) Colocar la botella con la solución reductora de  $\text{NaBH}_4$  en el generador de hidruros.
- i) Colocar el gráfico en autocero del equipo con la llama **apagada** y con un frasco de reacción vacío colocado en el generador de hidruros.
- j) Para construir la curva de calibración, colocar cada uno de los estándares del frasco de reacción en el generador de hidruros, empezando con el estándar de menor concentración, presionar el botón de la válvula del generador para formar el hidruro y obtener la lectura.

Ya que el laboratorio solo cuenta con tres (3) frascos de reacción, después de realizada una lectura es necesario, lavar el frasco con agua y proceder con la siguiente muestra o estándar.

## 2. Análisis de las muestras

Transferir 10 mL de la muestra o una porción diluida a 10 mL a un frasco de reacción, estandarizar como se indica anteriormente. El agua de océano y efluentes con altos niveles de cloruros requieren tanto como 25 mL de solución de  $\text{KMnO}_4$  adicional. Durante la oxidación los cloruros son convertidos el cloro libre, el cual absorbe a 253 nm. Remover todo el cloro libre antes de que el Hg sea reducido y despejarlos dentro de la celda usando un exceso (25 mL) de reactivo de hidroxilamina. Remover el cloro libre mediante la aireación de la muestra con aire o nitrógeno después de añadir la solución reductora de hidroxilamina.

### 3. Interferencias

Grandes concentraciones de cobalto que absorben a la longitud de onda del mercurio, 253.7 nm. Una solución de cobalto de 1000 mg/L produce aproximadamente el 10% de la absorción. El Ácido ascórbico, cloruro de estaño y otros agentes reductores pueden reducir el mercurio presente a Hg(I) o a mercurio elemental. Estos dan una sensibilidad más elevada que el Hg (II), y su presencia puede causar resultados erróneos y altos.

Estabilizar las soluciones estándar mediante la adición de la solución de permanganato de potasio. Se debe estabilizar en los frascos de reacción mediante la adición de una gota de la solución de  $\text{KMnO}_4$  antes de comenzar con la determinación.

## ANEXO 2: LEGISLACIÓN AMBIENTAL VIGENTE

### LÍMITES PERMISIBLES DE METALES PESADOS EN AGUA

#### Texto Unificado de Legislación Ambiental

#### Norma de Calidad Ambiental y de descarga de efluentes

#### Límites de descarga al sistema de alcantarillado público

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Arsénico total	As	mg/l	0,1
Bario	Ba	mg/l	5,0
Mercurio (total)	Hg	mg/l	0,01
Plomo	Pb	mg/l	0,5
Vanadio	V	mg/l	5,0

#### Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario

Parámetros	Expresados Como	Unidad	Límite máximo permisible		
			Agua fría dulce	Agua cálida dulce	Agua marina y de estuario
Cromo total	Cr	mg/l	0,05	0,05	0,05

**Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las operaciones  
Hidrocarburíferas en el Ecuador**

**Límites permisibles para el monitoreo ambiental permanente de aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados, inclusive lavado y mantenimiento de tanques y vehículos.**

<b>Parámetro</b>	<b>Expresado en</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor límite permisible</b>	<b>Promedio anual</b>	<b>Destino de descarga</b>
Bario	Ba	mg/L	<5	<3	Todos
Cromo	Cr	mg/L	<0.5	<0.4	Todos
Plomo	Pb	mg/L	<0.5	<0.4	Todos
Vanadio	V	mg/L	<1	<0.8	Todos

**Límites permisibles de lixiviados para la disposición final de lodos y ripios de perforación en superficie.**

<b>Sin impermeabilización en la base:</b>			
<b>Parámetro</b>	<b>Expresado como</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite máximo permisible</b>
Bario	Ba	mg/l	<5.0
Cromo (total)	Cr	mg/l	<1.0
Vanadio	V	mg/l	<0.2
<b>Con impermeabilización en la base:</b>			
Bario	Ba	mg/l	<10
Cromo (total)	Cr	mg/l	<10
Vanadio	V	mg/l	<2



**ANEXO 3: CONDICIONES RECOMENDADAS PARA EL USO DEL EQUIPO PERKIN ELMER AA200**

<b>Metal</b>	<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Expresado como</b>
<b>Plomo</b>	Longitud de onda	283.31	nm
	Ranura	2.7/1.05	mm
	Ruido relativo	0.43	
	Concentración característica	0.18	mg/L
	Concentración característica de chequeo	8	mg/L
	Rango Lineal a	10	mg/L
	Flujo de Oxidante	10	L/min
	Flujo de acetileno	2.5	L/min
<b>Cromo</b>	Longitud de onda	357.87	nm
	Ranura	2.7/0.8	mm
	Ruido relativo	1	
	Concentración característica	0.078	mg/L
	Concentración característica de chequeo	4	mg/L
	Rango Lineal a	5	mg/L
	Flujo de Oxidante	Aire	L/min
	Flujo de acetileno	4.10	L/min
<b>Magnesio</b>	Longitud de onda	285.21	nm
	Ranura	2.7/1.05	mm
	Ruido relativo	1	
	Concentración característica	0.004	mg/L
	Concentración característica de chequeo	0.15	mg/L
	Rango Lineal a	0.25	mg/L
	Flujo de Oxidante	10	L/min
	Flujo de acetileno	2.5	L/min
<b>Bario</b>	Longitud de onda	553.55	Nm
	Ranura	1.8/0.6	mm
	Ruido relativo	1	
	Concentración característica	0.46	mg/L
	Concentración característica de chequeo	20	mg/L
	Rango Lineal a	20	mg/L

Metal	Parámetro	Valor	Expresado como
	Flujo de Oxidante	6.2	L/min
	Flujo de acetileno	8.2	L/min
Vanadio	Longitud de onda	318.40	nm
	Ranura	2.7/0.8	mm
	Ruido relativo	1	
	Concentración característica	1.9	mg/L
	Concentración característica de chequeo	90	mg/L
	Rango Lineal a	200	mg/L
	Flujo de Oxidante	6	L/min
	Flujo de acetileno	7.5	L/min
Arsénico	Longitud de onda	193.70	nm
	Ranura	0.7	nm
	Ruido relativo	1	
	Concentración característica	0.1	? g/L
	Concentración característica de chequeo	5	? g/L
	Rango Lineal a	5	? g/L
	Flujo de Oxidante	10	L/min
	Flujo de acetileno	3.3	L/min
Mercurio	Longitud de onda	253.6	nm
	Ranura	0.7	nm
	Ruido relativo		
	Concentración característica	0.47	? g/L
	Concentración característica de chequeo	25	? g/L
	Rango Lineal a	50	? g/L
	Flujo de Oxidante	No se	L/min
	Flujo de acetileno	requiere	L/min

**Nota:** Para determinar Cromo se debe aspirar una solución estándar de 4 mg/L y ajustar el flujo de acetileno hasta alcanzar la absorbancia máxima. Se ha determinado que un flujo de 4.10 L/min es adecuado. Es importante asegurarse de encerrar el equipo con agua desionizada. Para el plomo la absorbancia de la solución de chequeo de 8 mg/L es un valor promedio de 0.14.

## ANEXO 4: CALIBRACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO

### Densidad del agua

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
0	0.9998425	21	0.9979955
4	0.999975	22	0.9977735
5	0.9999668	23	0.9975415
10	0.9997026	24	0.9972995
11	0.9996084	25	0.9970479
12	0.9995004	26	0.9967867
13	0.9993801	27	0.9962365
14	0.9992474	28	0.9962365
15	0.9991026	29	0.9959478
16	0.998946	30	0.9956502
17	0.9987779	35	0.9940349
18	0.9985986	37	0.9933316
19	0.9984082	40	0.9922187
20	0.9982071	100	0.9583665

Fuente: BLATT, Frank, *Fundamentos de Física*.

### Calibración de material volumétrico

Material	Balón aforado	
Temperatura	18 °C	
Volumen (mL)	50	
densidad (g/mL)	0.9985986	
Lecturas (g)		Volumen equivalente
L1	49.7601	49.8299
L2	49.8547	49.9247
L3	49.8415	49.9114
L4	49.8465	49.9165
L5	49.9495	50.0196
L6	49.8957	49.9657
L7	49.8800	49.9500
L8	49.9001	49.9701
L9	49.8270	49.8969
L10	49.8805	49.9505
Media	49.8636	49.9335
Desviación	0.0482	0.0509

Material	Balón aforado	
Temperatura	18 °C	

<b>Volumen (mL)</b>	<b>100</b>	
densidad (g/mL)	0.9985986	
Lecturas (g)		Volumen equivalente
L1	99.8338	99.9739
L2	99.6604	99.8003
L3	99.6978	99.8377
L4	99.7422	99.8822
L5	99.7101	99.8500
L6	99.6555	99.7954
L7	99.7459	99.8859
L8	99.7237	99.8636
L9	99.7478	99.8878
L10	99.6622	99.8021
<b>Media</b>	99.7179	99.8579
<b>Desviación</b>	0.0515	0.0543

<b>Material</b>	<b>Pipeta automática</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>19 °C</b>	
<b>Volumen (mL)</b>	<b>1</b>	
densidad (g/mL)	0.9984082	
Lecturas (g)		Volumen equivalente
L1	1.0115	1.0131
L2	1.0158	1.0174
L3	1.0085	1.0101
L4	1.0057	1.0073
L5	1.0134	1.0150
L6	1.0071	1.0087
L7	1.0022	1.0038
L8	1.0011	1.0027
L9	1.0063	1.0079
L10	1.0087	1.0103
<b>Media</b>	1.0080	1.0096
<b>Desviación</b>	0.0044	0.0046

<b>Material</b>	<b>Pipeta volumétrica</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>19 °C</b>	
<b>Volumen (mL)</b>	<b>2</b>	
densidad (g/mL)	0.9984082	
Lecturas (g)		Volumen equivalente
L1	2.0074	2.0102
L2	2.0163	2.0191
L3	2.0021	2.0049
L4	2.0212	2.0240
L5	2.0176	2.0204
L6	2.0140	2.0168

L7	2.0069	2.0097
L8	2.0157	2.0185
L9	2.0193	2.0221
L10	2.0179	2.0207
<b>Media</b>	2.0138	2.0167
<b>Desviación</b>	0.0059	0.0063

<b>Material</b>	<b>Pipeta volumétrica</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>19 °C</b>	
<b>Volumen (mL)</b>	<b>5</b>	
densidad (g/mL)	0.9984082	
	Lecturas (g)	Volumen equivalente
L1	4.9939	5.0009
L2	4.9963	5.0033
L3	4.9933	5.0003
L4	5.0015	5.0085
L5	4.9982	5.0052
L6	4.991	4.9980
L7	4.9918	4.9988
L8	4.9945	5.0015
L9	5.0015	5.0085
L10	4.992	4.9990
<b>Media</b>	4.9954	5.0024
<b>Desviación</b>	0.0037	0.0039

<b>Material</b>	<b>Pipeta volumétrica</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>19 °C</b>	
<b>Volumen (mL)</b>	<b>10</b>	
densidad (g/mL)	0.9984082	
	Lecturas (g)	Volumen equivalente
L1	9.9934	10.0093
L2	9.9977	10.0136
L3	9.9941	10.0100
L4	9.9910	10.0069
L5	10.0094	10.0254
L6	9.9961	10.0120
L7	9.9945	10.0104
L8	10.0016	10.0175
L9	9.9944	10.0103
L10	9.9975	10.0134
<b>Media</b>	9.9970	10.0129
<b>Desviación</b>	0.0050	0.0052

<b>Material</b>	<b>Pipeta automática</b>	
<b>Temperatura</b>	<b>19 °C</b>	
<b>Volumen (mL)</b>	<b>0.1</b>	

densidad (g/mL)	0.9984082	
	Lecturas (g)	Volumen equivalente
L1	0.1012	0.101
L2	0.1016	0.102
L3	0.1009	0.101
L4	0.1006	0.101
L5	0.1013	0.102
L6	0.1007	0.101
L7	0.1002	0.100
L8	0.1001	0.100
L9	0.1006	0.101
L10	0.1009	0.101
<b>Media</b>	0.1008	0.101
<b>Desviación</b>	0.0004	0.0005

## ANEXO 5: TABLA DE FISHER SNEDECOR

## LEY DE SNEDECOR

Las cifras en caracteres finos corresponden a un riesgo  $\alpha = 0,05$   
 Las cifras en caracteres gruesos corresponden a un riesgo  $\alpha = 0,01$



Grados de libertad $v_2$	Grados de libertad $v_1$																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	30	50	100	$\infty$
1	161 <b>4052</b>	200 <b>4999</b>	216 <b>5403</b>	225 <b>5625</b>	230 <b>5764</b>	234 <b>5859</b>	237 <b>5928</b>	239 <b>5981</b>	241 <b>6022</b>	242 <b>6056</b>	243 <b>6082</b>	244 <b>6106</b>	245 <b>6142</b>	246 <b>6169</b>	248 <b>6208</b>	250 <b>6258</b>	252 <b>6302</b>	253 <b>6334</b>	254 <b>6366</b>
2	18.51 <b>93.49</b>	19.00 <b>99.00</b>	19.16 <b>99.17</b>	19.25 <b>99.25</b>	19.30 <b>99.30</b>	19.33 <b>99.33</b>	19.36 <b>99.34</b>	19.37 <b>99.36</b>	19.38 <b>99.38</b>	19.39 <b>99.40</b>	19.40 <b>99.41</b>	19.41 <b>99.42</b>	19.42 <b>99.43</b>	19.43 <b>99.44</b>	19.44 <b>99.45</b>	19.46 <b>99.47</b>	19.47 <b>99.48</b>	19.49 <b>99.49</b>	19.50 <b>99.50</b>
3	10.13 <b>34.12</b>	9.55 <b>30.82</b>	9.28 <b>29.46</b>	9.12 <b>28.71</b>	9.01 <b>28.24</b>	8.94 <b>27.91</b>	8.88 <b>27.67</b>	8.84 <b>27.49</b>	8.81 <b>27.34</b>	8.78 <b>27.23</b>	8.76 <b>27.13</b>	8.74 <b>27.05</b>	8.71 <b>26.92</b>	8.69 <b>26.83</b>	8.66 <b>26.69</b>	8.62 <b>26.50</b>	8.58 <b>26.35</b>	8.56 <b>26.23</b>	8.53 <b>26.12</b>
4	7.71 <b>21.20</b>	6.94 <b>18.00</b>	6.59 <b>16.69</b>	6.39 <b>15.98</b>	6.26 <b>15.52</b>	6.16 <b>15.21</b>	6.09 <b>14.98</b>	6.04 <b>14.80</b>	6.00 <b>14.66</b>	5.96 <b>14.54</b>	5.93 <b>14.45</b>	5.91 <b>14.37</b>	5.87 <b>14.24</b>	5.84 <b>14.15</b>	5.80 <b>14.02</b>	5.74 <b>13.83</b>	5.70 <b>13.69</b>	5.66 <b>13.57</b>	5.63 <b>13.46</b>
5	6.61 <b>16.26</b>	5.79 <b>13.27</b>	5.41 <b>12.06</b>	5.19 <b>11.39</b>	5.05 <b>10.97</b>	4.95 <b>10.67</b>	4.88 <b>10.45</b>	4.82 <b>10.27</b>	4.78 <b>10.15</b>	4.74 <b>10.05</b>	4.70 <b>9.96</b>	4.68 <b>9.89</b>	4.64 <b>9.77</b>	4.60 <b>9.68</b>	4.56 <b>9.55</b>	4.50 <b>9.38</b>	4.44 <b>9.24</b>	4.40 <b>9.13</b>	4.36 <b>9.02</b>
6	5.99 <b>13.74</b>	5.14 <b>10.92</b>	4.76 <b>9.78</b>	4.53 <b>9.15</b>	4.39 <b>8.75</b>	4.28 <b>8.47</b>	4.21 <b>8.26</b>	4.15 <b>8.10</b>	4.10 <b>7.98</b>	4.06 <b>7.87</b>	4.03 <b>7.79</b>	4.00 <b>7.72</b>	3.96 <b>7.60</b>	3.92 <b>7.52</b>	3.87 <b>7.39</b>	3.81 <b>7.23</b>	3.75 <b>7.09</b>	3.71 <b>6.99</b>	3.67 <b>6.88</b>
7	5.59 <b>12.25</b>	4.74 <b>9.55</b>	4.35 <b>8.45</b>	4.12 <b>7.85</b>	3.97 <b>7.46</b>	3.87 <b>7.19</b>	3.79 <b>7.00</b>	3.73 <b>6.84</b>	3.68 <b>6.71</b>	3.60 <b>6.62</b>	3.60 <b>6.54</b>	3.57 <b>6.47</b>	3.52 <b>6.35</b>	3.49 <b>6.27</b>	3.44 <b>6.15</b>	3.38 <b>5.98</b>	3.32 <b>5.85</b>	3.28 <b>5.75</b>	3.23 <b>5.65</b>
8	5.32 <b>11.26</b>	4.46 <b>8.65</b>	4.07 <b>7.89</b>	3.84 <b>7.01</b>	3.69 <b>6.63</b>	3.58 <b>6.37</b>	3.50 <b>6.19</b>	3.44 <b>6.03</b>	3.39 <b>5.91</b>	3.34 <b>5.82</b>	3.31 <b>5.74</b>	3.28 <b>5.67</b>	3.23 <b>5.56</b>	3.20 <b>5.48</b>	3.15 <b>5.36</b>	3.08 <b>5.20</b>	3.03 <b>5.06</b>	2.98 <b>4.96</b>	2.93 <b>4.86</b>
9	5.12 <b>10.56</b>	4.26 <b>8.02</b>	3.86 <b>6.99</b>	3.63 <b>6.42</b>	3.48 <b>6.06</b>	3.37 <b>5.80</b>	3.29 <b>5.62</b>	3.23 <b>5.47</b>	3.18 <b>5.35</b>	3.13 <b>5.26</b>	3.10 <b>5.18</b>	3.07 <b>5.11</b>	3.02 <b>5.00</b>	2.98 <b>4.92</b>	2.93 <b>4.80</b>	2.86 <b>4.64</b>	2.80 <b>4.51</b>	2.76 <b>4.41</b>	2.71 <b>4.31</b>
10	4.96 <b>10.04</b>	4.10 <b>7.56</b>	3.71 <b>6.55</b>	3.48 <b>5.99</b>	3.33 <b>5.64</b>	3.22 <b>5.39</b>	3.14 <b>5.21</b>	3.07 <b>5.06</b>	3.02 <b>4.95</b>	2.97 <b>4.85</b>	2.94 <b>4.78</b>	2.91 <b>4.71</b>	2.86 <b>4.60</b>	2.82 <b>4.52</b>	2.77 <b>4.41</b>	2.70 <b>4.25</b>	2.64 <b>4.12</b>	2.59 <b>4.01</b>	2.54 <b>3.91</b>

Fuente: GUTIERREZ, Juan, Estadística, Cultural S.A. de ediciones, España, 1982.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- EURACHEM/CITAC Guide. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Segunda Edición. 2000.
- EURACHEM Guide , *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, Editor: H. Holcombe, LGC, Teddington: 1998.
- *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, editado por Arnold E. Greenbers y otros, Publication office American Public Health Association, 20th Ed, U.S.A, 1998.
- *Texto Unificado de Legislación Ambiental, Libro VI de la calidad ambiental, título VII, Anexo 1, Norma de Calidad Ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua*. Disponible en [http://www.ambiente.gov.ec/paginas\\_espanol/3normativa/texto\\_unificado.htm](http://www.ambiente.gov.ec/paginas_espanol/3normativa/texto_unificado.htm)
- *Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador*, Decreto No. 1215, publicado en el Registro Oficial No. 265 de 13 de Febrero de 2001.
- BEATY, Richard y KERBER, Jack, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, Perkin Elmer Corporation, Segunda Edición. 1993, U.S.A, disponible en CD.
- Manual de Calidad del Laboratorio de Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias de la Tierra y la Construcción, Escuela Politécnica del Ejército, 2007.
- *MHS 15 Mercury Hydride System*, Perkin Elmer user Guide



- *AAAnalyst 200 Users Guide*, PerkinElmer Instruments LLC, 2002, disponible en CD.
- HILDEBRAND, David y OTT, Lyman, *Estadística aplicada*, Editorial Addison – Wesley Iberoamericana, Tercera Edición.
- BLATT, Frank, *Fundamentos de Física*, Editorial Pearson Educación, México, 1991.
- WEIMER, Richard, *Estadística*, Compañía Editorial Continental, México, 2007.
- GUTIERREZ, Juan, *Gran Enciclopedia Científico Cultural*, Tomo Estadística, Cultural S.A. de ediciones, España, 1982.
- ABELL, Buck, *Analytical Methods for AA Spectroscopy*, PerkinElmer Instruments LLC, 1996, disponible en CD
- CENAM-ema, *Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las ediciones analíticas que emplean las técnicas de espectrofotometría de Absorción Atómica y de Emisión Atómica con Plasma acoplado inductivamente*, [www.cenam.mx/dme/enme07/archivos/TMD08](http://www.cenam.mx/dme/enme07/archivos/TMD08), México Mayo 2004, Agosto 2007.
- Facultad de ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Chihuahua, *Espectrometría de absorción atómica*, <http://www.fcq.uach.mx/archivos/espectroscopia/ANTOLOGIA/lectura9.pdf>, Agosto 2007.
- Resultados del Simposio sobre Armonización de Sistemas de Garantía de Calidad para Laboratorios Analíticos, *Recomendaciones armonizadas para la validación de métodos de análisis en un solo laboratorio*, [http://news.reseau-concept.net/images/oiv\\_es/Client/Resolution\\_OENO\\_ES\\_2005\\_08.pdf](http://news.reseau-concept.net/images/oiv_es/Client/Resolution_OENO_ES_2005_08.pdf), Agosto 2007.

- CASTRO, Mirna, *Validación de métodos analíticos por espectrofotometría de absorción atómica para aguas geotérmicas*, Universidad Nueva San Salvador, Facultad de Ciencias Puras y Aplicadas, <http://www.unssa.edu.sv/Documentos%20de%20Investigacion/ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA.doc>, Agosto 2007.
- GONZALES, Bernardino, *Estudio de la incertidumbre asociada a los resultados obtenidos con ciertos procedimientos de medida Bioquímico - clínicos*, Universidad Autónoma de Barcelona, [http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UAB/AVAILABLE/TDX-1015103-150140//bgp1de1.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UAB/AVAILABLE/TDX-1015103-150140//bgp1de1.pdf), Septiembre 2007.
- Secretaria de economía de los Estados Unidos Mexicanos, *Análisis de agua - determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba (cancela a la nmx-aa-051-1981)*, <http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/Normas%20Mexicanas%20vigentes/NMX-AA-051-SCFI-2001.pdf>, Octubre 2007.
- *Control estadístico de procesos*, <http://halweb.uc3m.es/esp/Personal/personas/kaiser/esp/calidad/controe7.pdf>, Octubre 2007.
- Universidad de Nacional de Luján, *Manejo de Material volumétrico*, <http://www.unlu.edu.ar/~analitica/tpqa/tp5materialvolumetrico.doc>, Noviembre 2007.
- *Calibración de material volumétrico de laboratorio*,: [http://es.wikipedia.org/wiki/Calibraci%C3%B3n\\_de\\_Material\\_de\\_Laboratorio\\_%28Volum%C3%A9trico%29](http://es.wikipedia.org/wiki/Calibraci%C3%B3n_de_Material_de_Laboratorio_%28Volum%C3%A9trico%29), Noviembre 2007.

- FARÍAS, Silvia, “Aseguramiento de la calidad”, *Curso/Taller Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico a nivel trazas*, Lima-Perú, Diciembre 2007.