EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Matamoros

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

TESIS:

“Acreditación de un laboratorio de ensayo ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA)”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN ADMINISTRACIÓN INDUSTRIAL

PRESENTA:

Ing. Bitian Edith Reyes Ramirez

DIRECTOR:

M.C. Guillermo Raúl Villasana Velázquez

H. Matamoros, Tamaulipas, México A 04 de octubre de 2024

Excelencia en Educación Tecnológica®
Tecnología es progreso®

EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Matamoros

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

TESIS:

“Acreditación de un laboratorio de ensayo ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA)”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN ADMINISTRACIÓN INDUSTRIAL

PRESENTA:

Ing. Bitian Edith Reyes Ramirez

DIRECTOR:

M.C. Guillermo Raúl Villasana Velázquez

ASESORES:

M.A.I. María Guadalupe Vásquez González

M.C. Claudio Alejandro Alcalá Salinas

H. Matamoros, Tamaulipas, México A 04 de octubre de 2024

Excelencia en Educación Tecnológica®
Tecnología es progreso®

AUTORIZACIÓN DE USO DE DERECHOS DE AUTOR OTORGADO POR

BITIAN EDITH REYES RAMIREZ, mayor de edad, con domicilio ubicado en Fundadores #114 A Infonavit Buenavista, en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada "Acreditación de un laboratorio de ensayo ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA)" quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Instituto Tecnológico de Matamoros el cual se regirá por clausulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: EL AUTOR Y/O TITULAR, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Instituto Tecnológico de Matamoros, de la tesis denominada "Acreditación de un laboratorio de ensayo ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA)", a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (https://www.repositorionacionalcti.mx/).

SEGUNDA - OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** Autoriza al Instituto Tecnológico de Matamoros, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA - TERRITORIO: Los derechos aquí Autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Instituto Tecnológico de Matamoros. Por lo tanto, **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.

SEXTA - DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de EL AUTOR Y/O TITULAR, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.

SÉPTIMA - AUTORIA: EL AUTOR Y/O TITULAR, declara y ratifica que el material objeto de la presente y fue realizada por él (o ella) sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

H. Matamoros, Tamps. a 03 días del mes de octubre de 2024.

Autor de la Tesis	**Asesor de la Tesis**
Bitian E. Reyes Rmz.	
BITIAN EDITH REYES RAMIREZ	**GUILLERMO RAUL VILLASANA VELAZQUEZ**
CVU: 1201689	**CURP: VIVG670219HTSLLL06**

Declaración de originalidad y no plagio

El, (La) que suscribe y firma la presente carta de originalidad, **Bitian Edith Reyes Ramirez**, autor (a) de la Tesis: **"Acreditación de un laboratorio de ensayo ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA)"** para obtener el Título de ***Maestro en Administración Industrial,*** declara que la tesis es una **obra original** que no infringe los derechos de propiedad intelectual.

El trabajo terminado fue sometido al Software ***Turnitin***, el cual mostró un porcentaje del 11% plagio, cumpliendo con el límite permitido por la institución.

Del mismo modo, asumo frente al Tecnologico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Matamoros cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la falta de originalidad de su contenido.

Atentamente

Bitian E. Reyes Rmz.

Bitian Edith Reyes Ramirez

H. Matamoros, Tamaulipas a 03 de octubre de 2024

H. Matamoros, Tamaulipas a, 26/septiembre/2024
OFICIO No.: 566/2024 D.E.P.I.

M.C. CLAUDIO ALEJANDRO ALCALÁ SALINAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por este conducto, le comunicamos que una vez efectuada la revisión individual del trabajo de tesis de la **C. BITIAN EDITH REYES RAMÍREZ,** cuyo título es: **"ACREDITACIÓN DE UN LABORATORIO DE ENSAYO ANTE LA ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACIÓN (EMA)",** y habiendo realizado las observaciones pertinentes nos reunimos en la Sala de Juntas de la División de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPI), para emitir **DICTAMEN,** el cual es **APROBADO.** Por lo cual nos permitimos autorizarla para que proceda a la impresión de la misma y pueda continuar con los trámites correspondientes, para la obtención del grado de Maestra en Administración Industrial.

A T E N T A M E N T E

M.C. GUILLERMO RAÚL VILLASANA VELÁZQUEZ
DIRECTOR DE TESIS

M.A.I. MARÍA GUADALUPE VÁSQUEZ GONZÁLEZ
MIEMBRO DEL COMITÉ REVISOR

M.C. CLAUDIO ALEJANDRO ALCALÁ SALINAS
MIEMBRO DEL COMITÉ REVISOR

c.c.p. Interesado(a).
c.c.p Servicios Escolares
c.c.p. Comité Revisor
c.c.p. Div. Est. de Posgrado/ Coordinación

Agradecimientos

Al concluir esta etapa tan significativa de mi vida, me es imposible dejar de agradecer a todas las personas que han estado a mi lado y que, con su apoyo, han hecho posible este logro.

En primer lugar, a mis padres, Carmen y Arturo, quienes han sido mi mayor ejemplo de esfuerzo y constancia. Gracias por su apoyo incondicional, su amor y enseñanzas, que han sido fundamentales para llegar hasta aquí. Este logro es tanto mío como de ustedes.

A mis hermanas, Anette y Eunice, por ser siempre un soporte constante. Gracias por su cariño, por las palabras de aliento y por estar siempre presentes, aún en la distancia.

A mis sobrinos, Isaac e Isabella, por su alegría y su luz, que han llenado mis días de sonrisas y me han recordado la importancia de perseverar y disfrutar el proceso.

A Ahmed, mi novio, por su paciencia, amor y comprensión. Gracias por estar a mi lado en este camino, por creer en mí, por tu apoyo emocional y por siempre recordarme que todo esfuerzo vale la pena.

A mis maestros, por compartir su conocimiento, experiencias y sabiduría. Gracias por guiarme a un nuevo mundo del conocimiento. Cada uno de ustedes ha dejado una huella en mi vida académica.

A mi asesor, el M.C. Guillermo Villasana, quien fue mentor excepcional en este proceso. Gracias por su dedicación, sus valiosos consejos y por guiarme con paciencia y profesionalismo. Su orientación fue clave para la culminación exitosa de este trabajo.

Finalmente, extiendo mi agradecimiento a todos aquellos que, de una u otra manera, han formado parte de este camino. Este logro es también de ustedes.

Resumen

En este trabajo de investigación, se estudió y realizó el proceso de acreditación de un laboratorio de ensayo ubicado en Matamoros, Tamaulipas, ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). El objetivo principal fue obtener la acreditación en el método de análisis de arsénico mediante espectrofotometría de absorción atómica, un procedimiento clave para asegurar la confiabilidad en la medición de este contaminante tóxico.

El arsénico, siendo un contaminante de gran preocupación por sus efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente, requería que el laboratorio garantizara la calidad y precisión en sus resultados. La acreditación no solo permitió cumplir con los estándares nacionales, sino que también aseguró que el monitoreo de los niveles de arsénico en el agua y otros recursos fuera realizado de manera adecuada.

A lo largo del trabajo, se describieron los pasos involucrados en el proceso de acreditación, desde la implementación de procedimientos técnicos hasta la evaluación de los sistemas de gestión de calidad. Se analizaron los beneficios que el laboratorio obtuvo, como una capacidad de detección con un límite de cuantificación inferior al del método de ICP-OES, lo que permitió ofrecer datos más exactos, reforzando la confianza de los clientes en el servicio del laboratorio.

Abstract

In this research work, the accreditation process of a testing laboratory located in Matamoros, Tamaulipas, by the Mexican Accreditation Entity (EMA) was studied and carried out. The main objective was to obtain accreditation for the arsenic analysis method using atomic absorption spectrophotometry, a key procedure to ensure reliability in measuring this toxic contaminant.

Arsenic, being a contaminant of great concern due to its adverse effects on human health and the environment, required that the laboratory guarantee the quality and precision of its results. The accreditation not only allowed compliance with national standards but also ensured that arsenic levels in water and other resources were properly monitored.

Throughout the work, the steps involved in the accreditation process were described, from the implementation of technical procedures to the evaluation of quality management systems. The benefits obtained by the laboratory were analyzed, such as a detection capacity with a quantification limit lower than that of the ICP-OES method, which allowed offering more accurate data, reinforcing the clients' confidence in the laboratory's service.

Introducción

La acreditación de laboratorios de ensayo se ha convertido en una necesidad fundamental para asegurar la confiabilidad y precisión de los resultados obtenidos en diversos procesos de análisis. En México, la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA) es la institución responsable de garantizar que los laboratorios cumplan con los estándares internacionales y nacionales requeridos para operar con la mayor calidad y consistencia. Este proceso de acreditación no solo proporciona credibilidad ante clientes y entidades regulatorias, sino que también asegura que las metodologías empleadas en los análisis cumplen con estrictos criterios de exactitud y control.

El presente trabajo se enfoca en el proceso de acreditación de un laboratorio de ensayo ubicado en la ciudad de Matamoros, Tamaulipas, para el método de análisis de arsénico mediante espectrofotometría de absorción atómica. El arsénico es un elemento químico altamente tóxico que representa un riesgo significativo para la salud pública y el medio ambiente, por lo que su monitoreo es crucial en actividades industriales, de abastecimiento de agua y control ambiental.

La acreditación de este laboratorio ante la EMA en el análisis de arsénico implica la validación del cumplimiento de normas internacionales como la ISO/IEC 17025, que establece los requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. A través de este proceso, se busca garantizar que el laboratorio sea capaz de producir resultados técnicamente válidos y de alta precisión, contribuyendo de manera efectiva al control de la calidad del agua y a la prevención de riesgos ambientales en la región.

Este documento abordará los aspectos técnicos, normativos y procedimentales involucrados en la acreditación, así como los beneficios y desafíos que conlleva para el laboratorio y para la comunidad en general.

Índice

Cesión de derechos 3

Carta de No Plagio 4

Oficio de liberación 5

Agradecimientos 6

Resumen 7

Abstract 8

Introducción 9

Índice 10

CAPÍTULO I. GENERALIDADES DEL PROBLEMA 18

1.1. Descripción del problema 18

1.2. Planteamiento del Problema 18

1.3. Objetivos 20

1.3.1. Objetivo general 20

1.3.2. Objetivos secundarios 20

1.4. Hipótesis 20

1.4.1. Hipótesis general 20

1.5. Justificación 21

CAPÍTULO II FUNDAMENTOS TEÓRICOS 22

2.1. Marco conceptual 22

2.2. Estado del arte 25

2.3. Marco Contextual 30

2.4. Antecedentes 45

CAPÍTULO III METODOLOGÍA 55

CAPÍTULO IV RESULTADOS 120

4.1. Resultados 120

4.2. Resultado de la Hipótesis General 124

CAPÍTULO V CONCLUSIONES 125

5.1. Conclusiones 125

5.2. Recomendaciones 127

Fuentes de Información 128

Índice de tablas

Tabla 1. Límites Máximos Permisibles de concentración Arsénico en aguas residuales 19

Tabla 2. Datos tenidos en cuenta para la realización de la curva de calibración de Pb 46

Tabla 3. Datos tenidos en cuenta para la realización de la curva de calibración de Cr. 47

Tabla 4. Determinación de Cr y Pb en las muestras..... 49

Tabla 5. Comparación de los LOD, según las técnicas para determinación de Cr.... 50

Tabla 6. Comparación de los LOD según las técnicas para la determinación de Pb….51

Tabla 7. Características del agua a utilizar en el análisis de Arsénico por Absorción Atómica. 59

Tabla 8. Concentraciones y volúmenes a agregar a las soluciones de trabajo para el análisis de Arsénico..... 61

Tabla 9. Presiones recomendadas de los gases utilizados en el análisis de Arsénico por absorción atómica. 66

Tabla 10. Concentraciones de los estándares (soluciones) de trabajo de Arsénico. . 66

Tabla 11. Comparación de límites de detección y cuantificación de Arsénico en métodos distintos. 124

Índice de figuras

Figura 1. Fuente representativa de plasma acoplado por inducción.. 30

Figura 2. Características de las ondas electromagnéticas. 39

Figura 3. Acomodo para las mediciones de absorción.. 42

Figura 4. Sección transversal de una lámpara de cátodo hueco..... 43

Figura 5. Curva de calibración de Cr, relacionando Concentración (mg/L) Vs Absorbancia promedio. 47

Figura 6. Curva de calibración de Pb, relacionando Concentración (mg/L) Vs Absorbancia promedio. 48

Figura 7. Espectrofotómetro de Absorción Atómica..... 69

Figura 8. Sistema de Vapor / Generador de Hidruros 69

Figura 9. Lámpara de Cátodo Hueco de Arsénico..... 70

Figura 10. Celda de cuarzo cilíndrica “T” 70

Figura 11. Estándar de Arsénico para Absorción Atómica. 71

Figura 12. Tanques de acetileno y nitrógeno. 71

Figura 13. Aire (proporcionado por compresor). 72

Figura 14. Ácido Nítrico..... 72

Figura 15. Ácido Clorhídrico. 73

Figura 16. Borohidruro de Sodio 73

Figura 17. Yoduro de Potasio. 74

Figura 18. Ácido Ascórbico. 74

Figura 19. Registro de capacitación 75

Figura 20. Examen de la capacitación recibida. 76

Figura 21. Evaluación de la capacitación. 77

Figura 22. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 1). 78

Figura 22a. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 2). 79

Figura 22b. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 3). 80

Figura 22c. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 4). 81

Figura 22d. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 5). 82

Figura 22e. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 6). 83

Figura 22f. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 7). 84

Figura 22g. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 8). 85

Figura 22h. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 9). 86

Figura 22i. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 10). 87

Figura 22j. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 11). 88

Figura 22k. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 12). 89

Figura 22l Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 13). 90

Figura 22m. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 14). 91

Figura 22n. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 15). 92

Figura 23. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 1). 93

Figura 23a. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 2). 94

Figura 23b. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 3). 95

Figura 23c. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 4). 96

Figura 23d. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 5). 97

Figura 23e. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Págs. 6 y 7). 98

Figura 23f. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Págs. 8 y 9). 99

Figura 23g. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 10). 100

Figura 23h. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 11). 101

Figura 23i. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 12). 102

Figura 23j. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 13). 103

Figura 23k. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 14). 104

Figura 23l. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 15). 105

Figura 23m. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 16). 106

Figura 23n. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 17). 107

Figura 23ñ. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 18). 108

Figura 23o. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 19). 109

Figura 23p. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 20). 110

Figura 23q. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 21). 111

Figura 23r. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 22). 112

Figura 23s. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 23). 113

Figura 23t. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 24). 114

Figura 23u. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 25). 115

Figura 23v. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 26). 116

Figura 23w. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 27). 117

Figura 23x. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 28). 118

Figura 23y. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 29). 119

Figura 24a. Oficio de acreditación del laboratorio de ensayo (Página 1). 122

Figura 24b. Oficio de acreditación del laboratorio de ensayo (Página 3). 123

CAPÍTULO I. GENERALIDADES DEL PROBLEMA

1.1. Descripción del problema

En un laboratorio de ensayo se realizan análisis de aguas residuales de las descargas de empresas industriales locales y foráneas. Entre los parámetros a analizar se encuentra la determinación de Arsénico (As) que actualmente se realiza por el método de Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES). Existe una inconformidad por parte de los clientes, ya que se registran altas concentraciones de dicho elemento al utilizar este método de ICP-OES en el laboratorio de ensayo y esto conlleva a que superen el límite de máximos permisibles de contaminantes (Arsénico) en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-2021.

Por este motivo, se busca acreditar el laboratorio de ensayo en la norma NMX-AA-051-SCFI-2016 “Determinación de Metales por Absorción Atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas” para el análisis de As, ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).

1.2. Planteamiento del Problema

La NOM-001-SEMARNAT-2021 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. La concentración de metales para las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores no debe exceder el valor indicado como límite permisible de acuerdo al tipo de cuerpo receptor (Tabla 1). Para el As se indican los siguientes valores:

Parámetro (mg/L)	Ríos, arroyos, canales, drenes			Embalses, lagos y lagunas			Zonas marinas mexicanas		
	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.
Arsénico	0.2	0.3	0.4	0.1	0.15	0.2	0.2	0.3	0.4
Parámetros medidos de manera total	P.M: Promedio Mensual P.D: Promedio Diario V.I: Valor Instantáneo								

Tabla 1. Límites Máximos Permisibles de concentración Arsénico en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-2021

Es por ello que las empresas que descargan aguas residuales (sea de algún proceso o de uso cotidiano) deben mantener una concentración promedio por debajo del máximo permisible establecido en dicha norma. Sin embargo, aquellas industrias que han requerido los servicios de análisis de un laboratorio de ensayo para determinar la cantidad de As que contienen sus descargas, se han percatado que este parámetro tiene un valor alto, lo que ha provocado reclamos y cuestionamientos hacia el laboratorio.

El personal analista realiza la preparación de la muestra y efectúa el análisis mediante el método establecido por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, US EPA 6010D 2014: “Determinación de metales por Plasma Acoplado Inductivamente - Espectrometría de Emisión Óptica”. Sin embargo, este método no cuantifica concentraciones muy pequeñas de metales, por lo cual puede ser inexacto para el análisis de As.

Por esta razón, se ha propuesto la acreditación de un laboratorio de ensayo ante la EMA, a través de la implementación y estandarización del análisis de As en aguas residuales por EAA, ya que mediante esta técnica es posible determinar concentraciones bajas de cualquier metal, tomando como base la norma NMX-AA-051-SCFI-2016.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Acreditar un laboratorio de ensayo ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), implementando y estandarizando el método de determinación de Arsénico en aguas residuales por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA).

1.3.2. Objetivos secundarios

1. Otorgar validez legal en los resultados emitidos por el laboratorio de ensayo.
2. Brindar al cliente un método confiable que le permita obtener satisfacción total en el servicio.
3. Asegurar la calidad del servicio del análisis mediante la búsqueda de competencia técnica de los signatarios propuestos.

1.4. Hipótesis

1.4.1. Hipótesis general

Si se lograra acreditar un laboratorio de ensayo ante la EMA implementando y estandarizando el método de determinación de Arsénico en aguas residuales por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), asegurará la calidad del servicio y le brindará al cliente un método de análisis confiable que le permitirá obtener satisfacción total en los resultados emitidos ya que tendrá un límite de cuantificación menor que el método de análisis de arsénico por ICP-OES.

1.5. Justificación

Los metales pesados (entre ellos, el As) se encuentran entre los contaminantes ambientales más importantes debido a su toxicidad, permanencia y tendencia a acumularse en los organismos acuáticos, por lo que su estudio es necesario por el riesgo ambiental que representan (Alvareza, Vergara, Acevedo, & Severiche, 2014). En humanos, el As es absorbido por vía sanguínea y los efectos a una exposición crónica a agua con elevadas concentraciones de As, pueden ser múltiples incluyendo cánceres internos (pulmón, laringe y vejiga) y externos (piel), dermatitis, afectación del sistema nervioso central y periférico, hipertensión, enfermedades vasculares periféricas, enfermedades cardiovasculares, enfermedades respiratorias y diabetes mellitus (Tafur, 2014).

Aunque ya existen métodos de determinación de As, se han utilizado una variedad de técnicas analíticas tomando en consideración la concentración de As presente en cada muestra. Por nombrar algunas, se tienen técnicas atómicas tales como Absorción Atómica, Emisión Atómica y Fluorescencia Atómica (Hernández-Domínguez, Álvarez-Muñoz, & Zapa-Cedeño, 2016). En un laboratorio de ensayo de la ciudad es necesario implementar y estandarizar el método de determinación de As por EAA, ya que dicha técnica permite cuantificarlo en concentraciones muy bajas, lo cual al acreditar el método de prueba de la NMX-AA-051-SCFI-2016 ante la EMA permitirá brindarle al cliente un resultado más exacto y confiable, lo que conllevará a aumentar el posicionamiento del laboratorio en el mercado.

CAPÍTULO II FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Marco conceptual

Acreditación: Acto por el cual una entidad de acreditación reconoce la competencia técnica y confiabilidad de los laboratorios de ensayo, laboratorios de calibración, laboratorios clínicos, unidades de inspección (organismos de inspección), proveedores de ensayos de aptitud, productores de materiales de referencia y organismos de certificación para la Evaluación de la Conformidad (EMA, s.f.).

Análisis: Proceso que provee de información química o física a cerca de los constituyentes de una muestra o de la muestra en sí (Harvey, 2000).

Analito: El constituyente de interés en una muestra (Harvey, 2000).

Blanco del método: Muestra que sin contener analito pasa a través de todos los pasos del método (Harvey, 2000).

Calibración: Proceso para asegurar que la señal de la medición dada por un equipo o instrumento es correcta (Harvey, 2000). Proceso que certifica si la medida obtenida por un instrumento es compatible con lo esperado y que es apto para su uso, con el fin de evitar desviaciones en los procesos de análisis (Control Lab, 2021).

Curva de calibración: Resultado de la estandarización que muestra gráficamente como la señal del método cambia respecto a la cantidad de analito (Harvey, 2000).

Determinación: Análisis de una muestra que busca la identidad, la concentración o las propiedades del analito (Harvey, 2000).

Estandarización: Proceso para establecer la relación entre la cantidad de analito y la señal del método (Harvey, 2000).

Exactitud: Diferencia entre el resultado obtenido y el resultado esperado, usualmente dividido entre el resultado esperado y reportado como porcentaje de error relativo, E% (Harvey, 2000).

Implementación: Adición de los métodos analíticos propuestos a los procedimientos internos de la empresa, involucrando métodos que no son llevados a cabo y la actualización de los métodos existentes (Avalos-Pérez, 2016).

Incertidumbre: Rango de posibles valores para una medición (Harvey, 2000).

Laboratorio de ensayo (pruebas): Son aquellas instalaciones fijas o móviles que cuentan con la capacidad técnica, material y humana para efectuar las mediciones, análisis o determinar las características de materiales, productos o equipos de acuerdo a especificaciones establecidas (Secretaría de Economía, s.f.).

Límite de cuantificación: Mínima cantidad de analito que puede ser cuantificada con un alto grado de confianza (Harvey, 2000). La concentración mínima que se puede encontrar con un nivel de confianza del 99 % de que la concentración real es superior a cero (HACH, 2023).

Límite de detección: Cantidad más pequeña de analito que puede ser detectada con confianza, pero no cuantificada (Harvey, 2000).

Límite permisible: Valor o intervalo de valores asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en las aguas residuales descargadas en cuerpos receptores propiedad de la Nación (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2021).

Material de referencia: Se utilizarán para la calibración del sistema de medición (por ejemplo, disoluciones tampones para la calibración de potenciómetros o pHmetros) o como patrón de comparación en las determinaciones del analito (Castillo-Aguilar & González-Hernández, 1996).

Medición: Determinación experimental de una propiedad química Límite permisible: Valor o intervalo de valores asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en la descarga de aguas residuales. o física del analito, usualmente producto de la comparación con un patrón trazable a un estándar definido y aceptado (Harvey, 2000).

Método: Forma de analizar una muestra para un analito específico en una matriz específica (Harvey, 2000).

Muestra: Parte del sistema que se somete a análisis. Precisión: Indicación de la reproducibilidad de la medida o resultado (Harvey, 2000).

Precisión: Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea (Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, 2001).

Procedimiento: Directriz escrita que resume cómo analizar una muestra (Harvey, 2000).

Resolución: Se refiere al menor incremento o paso en la escala del instrumento que puede ser observado y leído. Es la mínima división en la escala que muestra el valor medido (SPC Group, 2017).

Sensibilidad: la cantidad más baja de analito que puede ser detectado por el ensayo. Para mejorar el límite de detección, es esencial aumentar la sensibilidad analítica del ensayo (Faster Capital, 2024).

Sesgo: Es una medida de la inexactitud en el sistema de medición; es la diferencia entre la medición promedio observada y un valor maestro de referencia (Escamilla-López, y otros, 2020).

Linealidad: Es una medida de cómo el tamaño de la parte afecta el sesgo del sistema de medición; es la diferencia en los valores de sesgo observados en el rango esperado de mediciones (Escamilla-López, y otros, 2020).

Repetibilidad: Es la variación causada por el dispositivo de medición; es la variación que se observa cuando el mismo operador mide la misma parte muchas veces, usando el mismo sistema de medición bajo las mismas condiciones (Escamilla-López, y otros, 2020).

Reproducibilidad: Es la variación causada por el sistema de medición; es la variación que se observa cuando diferentes operadores miden la misma parte muchas veces,

usando el mismo sistema de medición bajo las mismas condiciones (Escamilla-López, y otros, 2020).

Validación de un método analítico: Es la confirmación y provisión de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos para un uso o aplicación prevista (Instituto Mexicano de Normalización yCertificación, 2015). La confirmación por examen y la provisión de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico propuesto (Instituto Mexicano de Normalización yCertificación, 2018). Proceso de establecer las características de desempeño y las limitaciones de un método y la identificación de las influencias que pueden cambiar esas características, y en qué medida (EURACHEM, 1998).

2.2. Estado del arte

Entidad Mexicana de Acreditación

La Entidad Mexicana de Acreditación, A.C. es la primera entidad de gestión privada en nuestro país, que tiene como objetivo acreditar a los Organismos de la Evaluación de la Conformidad que son los laboratorios de ensayo, laboratorios de calibración, laboratorios clínicos, unidades de verificación (organismos de inspección) y organismos de certificación, Proveedores de Ensayos de Aptitud y a los Organismos Verificadores/Validadores de Emisión de Gases Efecto Invernadero (OVV GEI) Productores de Materiales de Referencia y la autorización de Buenas Prácticas de Laboratorio de la OCDE (EMA, s.f.).

Orgullosamente, EMA cuenta con los máximos reconocimientos internacionales por el Foro Internacional de Acreditación (IAF) y la Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios (ILAC), y regionales por la Cooperación de Acreditación de Asia Pacifico (APAC) y la Cooperación Interamericana de Acreditación (IAAC), lo anterior confirma que nuestra entidad trabaja con apego a las normas nacionales e internacionales. De la misma forma EMA ha sido galardonada con el Premio de Ética

y Valores en 2005, 2012, 2015, 2017 y 2019 que otorga la Confederación de Cámaras de Industriales de los Estados Unidos Mexicanos (CONCAMIN), lo que refuerza su calidad como equipo y compromiso como institución, además ha obtenido los Premios Golden Elite de la Calidad en 2015, Empresa Socialmente Responsable en 2014 y Empresa Familiarmente Responsable al promover buenas prácticas laborales en 2017 y para el periodo 2019 – 2022; Great Place To Work desde 2014, 2016, 2018, 2019 y 2020 por ser uno de los mejores lugares para trabajar en México en materia de Diversidad e Inclusión (EMA, s.f.).

Misión de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT)

Incorporar en los diferentes ámbitos de la sociedad y de la función pública, criterios e instrumentos que aseguren la óptima protección, conservación y aprovechamiento de los recursos naturales del país, conformando así una política ambiental integral e incluyente que permita alcanzar el desarrollo sustentable (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, s.f.).

Para cumplir con lo anterior, la SEMARNAT, sus tres subsecretarías y los diversos Órganos Desconcentrados y Descentralizados que forman parte del Sector Ambiental Federal, trabajan en cuatro aspectos prioritarios:

- La conservación y aprovechamiento sustentable de los ecosistemas y su biodiversidad.
- La prevención y control de la contaminación.
- La gestión integral de los recursos hídricos.
- El combate al cambio climático

(Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, s.f.)

Normas Oficiales Mexicanas (NOM)

Las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) son regulaciones técnicas de observancia obligatoria expedidas por las Dependencias de la Administración Pública Federal, que establecen reglas, especificaciones, atributos, directrices, características o prescripciones aplicables a un producto, proceso, instalación, sistema, actividad, servicio o método de producción u operación, así como aquellas relativas a terminología, simbología, embalaje, marcado o etiquetado y las que se refieran a su cumplimiento o aplicación (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2021).

La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) expide las NOM del Sector Ambiental con el fin de establecer las características y especificaciones, criterios y procedimientos, que permitan proteger y promover el mejoramiento del medio ambiente y los ecosistemas, así como la preservación de los recursos naturales (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2021).

Para facilitar su consulta, las NOM vigentes del Sector Ambiental se clasificaron en las siguientes materias: Agua, Contaminación por Ruido, Emisiones de Fuentes Fijas, Emisiones de Fuentes Móviles, Impacto Ambiental, Lodos y Biosólidos, Medición de Concentraciones, Metodologías, Protección de Flora y Fauna, Residuos y Suelos (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2021).

Cabe señalar que las NOM elaboradas conjuntamente por la SEMARNAT y otras Secretarías, además de estar clasificadas por materia, también pueden consultarse bajo la categoría de Elaboración Conjunta con otras Secretarías (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2021).

Normas Mexicanas (NMX)

Las Normas Mexicanas (NMX) son regulaciones técnicas de aplicación voluntaria expedidas por la Secretaría de Economía, las cuales prevén para un uso común y

repetido reglas, especificaciones, atributos, métodos de prueba, directrices, características o prescripciones aplicables a un producto, proceso, instalación, sistema, actividad, servicio o método de producción u operación, así como aquellas relativas a terminología, simbología, embalaje, marcado o etiquetado (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2021).

Conforme a la clasificación emitida por la Secretaría de Economía, las NMX elaboradas por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y por la Comisión Nacional del Agua, y aprobadas por el Comité Técnico de Normalización Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales (COTEMARNAT), corresponden al Sector de “Protección Ambiental” cuya letra de identificación es “AA” (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2021).

Para facilitar su consulta, las NMX vigentes del Sector Ambiental fueron clasificadas por materia dentro de las siguientes categorías: Agua, Atmósfera, Fomento y Calidad Ambiental, Potabilización de Agua, Protección de Flora y Fauna, Residuos, Ruido y Suelo (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2021).

Espectrometría de Emisión con Fuentes de Plasma

Un plasma es una mezcla gaseosa eléctricamente conductora que contiene una concentración importante de cationes y electrones. (Las concentraciones de ambos son tales que la carga neta es cero.) En el plasma de argón, que se usa con frecuencia para el análisis de emisión, los iones y los electrones de argón son las especies conductoras principales, aunque los cationes provenientes de la muestra también están presentes en cantidades pequeñas. Los iones de argón, una vez formados en el plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de una fuente externa para conservar la temperatura en un nivel en el que la ionización posterior mantiene indefinidamente al plasma, el cual alcanza temperaturas hasta de 10,000 K (Skoog, 2008).

- Fuente de plasma acoplado por inducción.

En la figura 3 se ilustra el esquema de una fuente característica para plasma acoplado por inducción (también conocido como plasma acoplado en forma inductiva) llamada antorcha. Está formada por tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales flu yen corrientes de argón. Según el diseño de la antorcha, el consumo total de argón es de 5 a 20 L/min. El diámetro del tubo más grande es casi siempre alrededor de 2.5 cm. La parte superior de este tubo está rodeada por una bobina de inducción, refrigerada por agua, que está alimentada por un generador de radiofrecuencia capaz de producir una potencia de 0.5 a 2 kW a 27.12 MHz o 40.68 MHz.5 La ionización del argón que fluye se inicia mediante una chispa que proviene de una bobina Tesla. Los iones resultantes y sus electrones asociados interaccionan entonces con un campo magnético oscilante (llamado H en la figura 3) producido por la bobina de inducción. Esta interacción fuerza a los iones y los electrones dentro de la bobina a moverse en trayectorias circulares, como se ilustra en la figura 3. La resistencia que manifiestan los iones y los electrones a este flujo de carga es la causa del calentamiento óhmico del plasma (Skoog, 2008).

La temperatura del plasma así formado es lo suficientemente elevada como para que el cilindro exterior de cuarzo requiera aislamiento térmico. Para lograrlo, se hace fluir argón de forma tangencial alrededor de las paredes del tubo, como lo indican las flechas en la figura 3. Este flujo tangencial enfría las paredes interiores del tubo central y concentra radialmente el plasma (Skoog, 2008).

Un diseño que ofrece la mayoría de los fabricantes gira la antorcha 90 de modo que se alinea axialmente con el sistema del espectrómetro (B en la figura 3). La radiación emitida desde el centro del plasma es la que se utiliza en los análisis. El acomodo axial es muy ventajoso para la espectrometría de masa con plasma acoplado por inducción (Skoog, 2008).

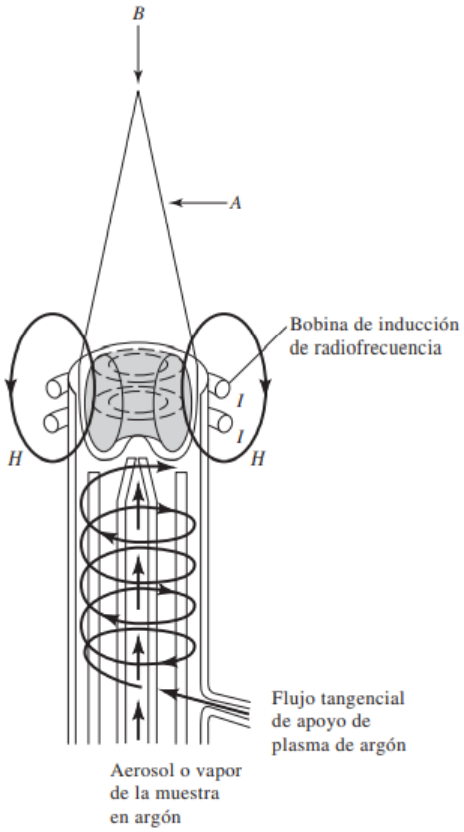


Figura 1. Fuente representativa de plasma acoplado por inducción. En la posición A se muestra una vista radial de la antorcha, y en la posición B se ilustra una vista axial (Skoog, 2008).

2.3. Marco Contextual

Generalidades del Arsénico

El arsénico (As, número atómico 33, peso atómico 74,922) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera (~5×10^{-4} % de la corteza terrestre). Si bien una gran cantidad de As en el medio ambiente proviene

de fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), existe una importante contribución a partir de actividades antropogénicas, tales como procesos industriales (Tafur, 2014).

El elemento puede estar presente en distintos estados de oxidación (–III, 0, III, V) y en formas inorgánicas y orgánicas, en un amplio rango de concentraciones en aire, agua, suelos, vegetales y animales. Las especies químicas más importantes son:

- Arseniato y otras formas inorgánicas de As(V).
- Arsenito y otras formas inorgánicas de As(III).
- Formas metiladas de As(V) como el ácido dimetilarsínico (DMA(V)), el monometilarsonato (MMA(V)) y otras formas orgánicas de As(V).
- Formas metiladas de As(III) como el ácido dimetilarsenioso (DMA(III)) y otras formas orgánicas de As(III).
- Óxido de trimetilarsina (TMAO(V))
- Arsenobetaína (AB).
- Arsenocolina (AC).
- Catión tetrametilarsonio (TMA+).
- Arsenoazúcares.
- Arsenolípidos.
- Otras especies.

Las formas fisicoquímicas individuales pueden incluir material particulado y formas disueltas como especies inorgánicas simples, complejos orgánicos o el elemento adsorbido en partículas coloidales. La especiación del As en materiales ambientales es de interés debido a los diferentes niveles de toxicidad exhibidos por las distintas especies (Tafur, 2014).

Con relación a este aspecto, el arsenito es la forma inorgánica más tóxica, 10 veces más que el arseniato. La toxicidad de especies metiladas de As(III) y As(V) es

variada y se menciona más adelante. AB y AC son virtualmente no tóxicas (Kumaresan & Riyazuddin, 2001).

El arsénico es uno de los pocos elementos disponibles con un 99.99% de pureza (McGraw-Hill, 1992).

Compuestos de Arsénico y aplicaciones más importantes

En la naturaleza se puede encontrar al arsénico en diferentes formas, además de sus características que le difieren de las condiciones en el medio. Los diferentes compuestos de arsénico se pueden clasificar como compuestos orgánicos e inorgánicos, estos poseen propiedades, toxicidades y usos diferentes (Cano-Ferrer, 2018).

La forma inorgánica es la más toxica. La forma inorgánica en el estado de oxidación pentavalente es menos que el estado trivalente, ya que éstos últimos posee más afinidad con los grupos “-tiol (-SH)” de las proteínas (Kreepel, Bauman, & Liu, 1993).

Entre los diferentes usos de los distintos compuestos, el óxido de arsénico se utiliza para elaborar vidrio, los sulfuros de arsénico pigmentos y fuegos pirotécnicos, el arseniato de hidrógeno se emplea en medicina, así como otros compuestos del arsénico. La mayoría de la aplicación en la medicina se basa en la naturaleza tóxica de este elemento (Cano-Ferrer, 2018).

Gran parte del uso del arsénico se usa en el sector de la agricultura. Los compuestos principalmente utilizados son el metilarseniato sódico (MSMA), el metilarseniato disódico (DSMA), el ácido dimetilarsínico (DMAA) y el ácido arsénico. Los compuestos derivados del arsénico son utilizados en la agricultura como pesticidad, insecticidas y herbicidas. Los compuestos inorgánicos han sido reemplazados por los orgánicos casi en su totalidad, siendo estos menos tóxicos, además de que se aplican en concentraciones menores que los inorgánicos. De esta

forma se reduce los problemas asociados a la acumulación de arsénico en suelos agrícolas (Walsh & Keeney, 1975).

Por lo tanto, la cantidad de Arsénico está influenciada por la especiación de éste y la aplicación de plaguicidas orgánicos a las plantas podría ocasionar una acumulación inaceptable de este elemento para el consumo humano (Burló, Guijarro, Carbonell-Barrachina, Valero, & Martínez-Sánchez, 1999).

Arsénico en el Medio Ambiente

Los niveles de As en el ambiente son variables, ya que es un elemento con muy alta movilidad y capacidad de transformación, pudiendo sorberse o desorberse de partículas, cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno u otras moléculas del aire, del agua o del suelo o por acción de microorganismos (Smedley & Kinniburgh, 2002).

La presencia de elevados niveles de As en agua está directamente relacionada con su liberación desde la fase sólida, con fenómenos de transporte y de transferencia a otros medios y a procesos de dilución por mezcla (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Como después veremos, las formas orgánicas de As suelen aparecer en concentraciones menores que las inorgánicas, aunque pueden incrementar su proporción como resultado de reacciones de metilación producidas por actividad microbiana (Hasegawa, y otros, 1999).

Arsénico en el agua

Las formas más comunes del As en agua son oxianiones de As(III) o As(V). El As(III) es el más móvil y a su vez el más tóxico. Los potenciales redox y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación, y ocasionan la elevada movilidad del elemento y la profunda variación en su concentración en los distintos cuerpos de agua

(subterráneas, lagos, mar, aguas profundas, ríos, etc.). Aunque la termodinámica predice que las concentraciones de As(V) deberían siempre superar a las de As(III), salvo en condiciones fuertemente reductoras, en aguas naturales existe un importante desequilibrio que hace variar la relación As(V)/As(III) (Tafur, 2014).

Los compuestos orgánicos arsenicales, tanto pentavalentes (mayoritarios) como trivalentes, están ampliamente distribuidos en la atmósfera, aguas, suelos, sedimentos marinos y dulceacuícolas y tejidos biológicos; se encuentran principalmente en organismos marinos. Las reacciones de metilación mediadas biológicamente que ocurren en los organismos convierten el arsenito y el arseniato inorgánicos en compuestos metilados de toxicidad moderada como MMA(V), MMAA, DMA(V), DAMA, TMAO y TMA+, precursores 14 de formas orgánicas más complejas y prácticamente no tóxicas, como arsenolípidos, AB, AC y AsAz (Tafur, 2014).

Arsénico en la salud

Las principales rutas de exposición de las personas al arsénico son la ingesta e inhalación. Este elemento es acumulable en el organismo por exposición crónica, y a ciertas concentraciones ocasiona afecciones como: alteraciones de la piel (relajamiento de los capilares cutáneos y la dilatación de los mismos) con efectos secundarios en el sistema nervioso, irritación de los órganos del aparato respiratorio, gastrointestinal, y hematopoyético y acumulación en los huesos, músculos y piel, y en menor grado en hígado y riñones. La evidencia epidemiológica de personas con ingestión prolongada de arsénico inorgánico, vía agua de bebida, es la hiperqueratosis palmo-plantar, cuya manifestación 15 principal es la pigmentación de la piel y callosidades localizadas en las palmas de las manos y pies (Tafur, 2014).

Resultados con animales de laboratorio indican que el arsénico inorgánico trivalente es más tóxico que el pentavalente debido a que los compuestos pentavalentes tienen menor efecto en actividades enzimáticas, pero “in vivo” estos pueden reducirse a compuestos trivalentes. La toxicidad del arsénico depende del

estado de oxidación, estructura química y solubilidad en el medio biológico. La escala de toxicidad del arsénico decrece en el siguiente orden: arsina > As+3 inorgánico > As+3 orgánico > As+5 inorgánico > As+5 orgánico > compuestos arsenicales y arsénico elemental (Tafur, 2014).

La toxicidad del As+3 es 10 veces mayor que la del As+5 y la dosis letal para adultos es de 1-4 mg As/Kg. Para las formas más comunes como AsH3, As2O3, As2O5 esta dosis varía en un rango entre 1,5 mg/Kg y 500 mg/Kg de masa corporal (The National Academy of Sciences, 1999).

En el agua de bebida, por lo general el arsénico se encuentra en la forma de arsenato y puede ser absorbido con facilidad (Frederick; Kenneth; Chien-Jen, 1994) en el tracto gastrointestinal en una proporción entre 40 y 100%. El arsénico inorgánico ingerido pasa al torrente sanguíneo, donde se enlaza a la hemoglobina y en 24 horas puede encontrarse en el hígado, riñones, pulmones, bazo y piel. Los órganos de mayor almacenamiento son la piel, el hueso y el músculo. Su acumulación en la piel tiene relación con su fácil reacción con las proteínas (con grupos de sulfihidrílo) (Tafur, 2014).

Los cambios metabólicos del arsénico ocurren esencialmente en el hígado, donde los tioles endógenos tienen un papel crítico en la conversión del As+3 y As+5. Al parecer el glutation (GSH) actúa como agente reductor (The National Academy of Sciences, 1999).

Las enzimas pueden aceptar al arsenato e incorporarlo en compuestos como el ATP, pero los compuestos análogos formados se hidrolizan inmediatamente. Por ello, el arsenato puede inactivar el metabolismo oxidativo de la síntesis del ATP. En contraste, el As+3 tiene alta afinidad con los grupos tioles de las 16 proteínas, lo cual puede inactivar una variedad de enzimas, como la piruvato deshidrogenasa y 2-oxoglutarato deshidrogenasa (The National Academy of Sciences, 1999).

En cambio, el monometilarsenato (MMA) y eldimetilarsenato (DMA) no forman enlaces fuertes con las moléculas biológicas humanas. Esto explica por qué su toxicidad aguda es menor que la del arsénico inorgánico (Tafur, 2014).

Aún no se ha establecido la cinética relacionada con la toxicidad del arsénico inorgánico, incluido el cáncer. La explicación más aceptable es la inducción a una anormalidad cromosomática sin actuar directamente con el ADN (Tafur, 2014).

El arsénico inorgánico ingerido es absorbido por los tejidos y luego se elimina progresivamente por mutilación. Su excreción ocurre en la orina a través de los riñones. Cuando la ingestión es mayor que la excreción, tiende a acumularse en el cabello y en las uñas. Los niveles normales de arsénico en la orina, el cabello y las uñas son 5-40 µg/día, 80-250 µg/Kg y 430-1080 µg/Kg, respectivamente (The National Academy of Sciences, 1999). La sensibilidad de las personas a los efectos tóxicos del arsénico inorgánico varía, dependiendo entre otros de la genética, metabolismo, dieta, estado de salud y sexo. Estos factores deben considerarse en la evaluación de riesgos a la exposición de arsénico. Las personas con mayor riesgo son las que tienen poca capacidad para metilar arsénico y por lo tanto lo retienen más. En este caso, los más vulnerables son los niños y las personas con un estado nutricional deficiente (Tafur, 2014).

En algunas especies de mamíferos se ha mostrado que el arsénico inorgánico y orgánico son teratogénos y su administración oral afecta el crecimiento fetal y la viabilidad prenatal. Un suplemento con alto contenido de arsénico en la dieta (por ejemplo, 350-4.500 ng por gramo), afecta el crecimiento y reproducción en animales (The National Academy of Sciences, 1999). Los estudios han determinado que la orina es el mejor biomarcador para medir la dosis absorbida de arsénico inorgánico ya que la sangre, cabello y uñas son menos sensibles a la exposición (The National Academy of Sciences, 1999).

Técnicas para determinar Arsénico

Cuando se procede al análisis de muestras con muy bajo contenido de arsénico, la técnica de generación de hidruros (GH) combinada con la detección por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) es una de las alternativas más eficaces. Las principales ventajas de la combinación de la GH con la EAA sobre otras técnicas de Absorción Atómica como los métodos de llama u horno de grafito son el incremento en la eficiencia de atomización, la mayor selectividad debido a que el analito es separado de la matriz como un compuesto volátil y límites de detección en el intervalo de los microgramos por litro o inferiores (Arango, 2020).

A partir de los años setenta se han publicado numerosos trabajos dedicados a describir y comparar métodos que permiten la identificación y determinación cuantitativa de las diferentes especies de As presentes en las más disímiles matrices, pudiéndose concluir que la separación mediante técnicas cromatográficas como la cromatografía gaseosa (GC) o la cromatografía liquida de alta resolución (CLAR) y la reducción selectiva en diferentes medios de reacción y a diferentes valores de pH son los procedimientos más utilizados para la especiación de arsénico (Arango, 2020).

La CLAR constituye la técnica cromatográfica más ventajosa para la especiación de As, pues mediante esta el analito puede ser separado directamente sin necesidad de derivatizarlo como en la cromatografía gaseosa, se minimizan las interferencias químicas y se solucionan los problemas de que no todas las especies de As pueden ser convertidas en sustancias volátiles. Al emplear la reducción selectiva es necesario reducir el arsénico pentavalente a trivalente, debido a que la 6 cinética de formación del hidruro del As (V) es inferior. Con este objetivo, generalmente se incluye una etapa de pre-reducción, con KI sólo o combinado con ácido ascórbico, en la preparación de la muestra. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, como concentraciones elevadas de ácido y agente reductor, se puede lograr igual sensibilidad en la determinación para ambas especies (Arango, 2020).

En este caso se utilizará la técnica de absorción atómica con acople de generación de hidruros porque es precisa y se cuantifica en ppb o µg/L, que implica la generación de arsina (AsH_3) por medio de un agente reductor (Borohidruro de sodio) y su arrastre con gas inerte (Argón) a una celda de cuarzo caliente en donde se descompone en Arsénico elemental e hidrógeno (Arango, 2020).

En el Ácido Arsenioso, el Arsénico (III) es instantáneamente convertido por el reactivo borohidruro de sodio en solución ácida en su respectivo hidruro (arsina). El hidruro es arrastrado continuamente con argón o nitrógeno dentro de un atomizador apropiado de un espectrofotómetro de Absorción Atómica y convertido en átomos en fase gaseosa (Arango, 2020).

El agente reductor Borohidruro (por generación de hidruros) en una celda apropiada de reacción, minimiza la dilución del hidruro por el transporte del gas y su rápido abastecimiento para la determinación sensible del arsénico (Quevedo, Luna, Carballeira, & Rodríguez, 2003).

Espectrofotometría

La espectrofotometría se basa en la interacción entre la materia y la energía. El tipo de espectrometría depende de la cantidad física medida tras dicha interacción, normalmente la cantidad que se mide es una intensidad de energía absorbida o producida. Así pues, tenemos los siguientes tipos de espectrofotometría o espectrometría:

- de absorción atómica
- de fluorescencia
- de ultravioleta visible
- infrarroja
- de emisión
- de rayos X

- Raman
- Resonancia magnético nuclear

Estos tipos de espectrometría utilizan energía en distintas regiones del espectro electromagnético. El espectro electromagnético ordena y clasifica las ondas electromagnéticas de acuerdo a sus longitudes de onda (λ)y frecuencias (v) (Martínez-Guijarro, s.f.).

El calor, la luz del sol, los rayos X, la energía que utiliza un microondas para cocinar comida, son diferentes formas de la radiación electromagnética. Las ondas electromagnéticas se caracterizan por su amplitud, frecuencia y longitud de onda, tal y como muestra la figura 2 (Martínez-Guijarro, s.f.). La distancia horizontal entre dos crestas o valles consecutivos de la onda se define como longitud de onda. La frecuencia (v) describe el número de longitudes de onda completas que pasan por un punto dado del espacio en un segundo. La longitud de onda y la frecuencia son inversamente proporcionales. La unidad en el sistema internacional para la frecuencia es el Hertz (s-1) y para la longitud de onda la unidad es el metro (o nm). Dentro del espectro electromagnético, aquellas radiaciones con menores longitud de onda y altas frecuencias son las de mayor energía (Khan Academy, s.f.).

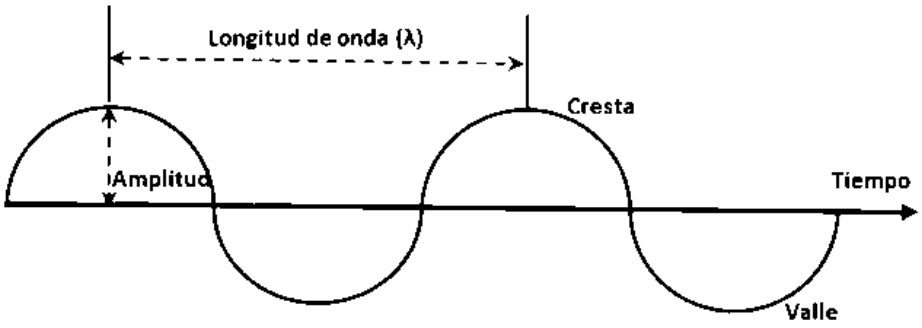


Figura 2. Características de las ondas electromagnéticas (Martínez-Guijarro, s.f.).

Método espectrofotométrico de Absorción Atómica

Para mejor comprensión de este tipo de método, tenemos la explicación de dos autores:

Las técnicas de espectrometría de absorción atómica consisten en dirigir un has luminoso a través de una llama hacia un monocromador y sobre un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama. Dado que cada metal tiene su propia longitud de onda y por ende absorción característica, se utiliza como fuente luminosa una lámpara de cátodo hueco compuesta de dicho elemento; esto proporciona un método relativamente libre de interferencias espectrales o de radiación. La cantidad de energía absorbida en la llama a una longitud de onda característica es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, en un intervalo de concentraciones limitado (Lajunen, 2004).

El espectrómetro de absorción atómica consiste en una fuente luminosa que emite el espectro de líneas de un elemento (lámpara de cátodo hueco), un dispositivo para vaporizar la muestra (normalmente una llama), medio de aislamiento de la línea de absorción (monocromador o filtro y rejilla ajustable) y un detector fotoeléctrico con su equipo electrónico de amplificación y medida asociado (Lajunen, 2004).

Por otro lado, Arango (2020) nos explica que la espectrometría de absorción atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la ley de Beer, que relaciona esta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores.

La EAA en flama es a la fecha la técnica más ampliamente para determinar elementos metálicos y metaloides. Esta técnica tiene grandes convenientes y es de

costo relativamente bajo, pudiéndose aplicar tal técnica a una gran variedad de muestras.

Acoplado un instrumento de Absorción Atómica a un horno de Grafito y a un generador de hidruros se alcanzan límites de detección hasta de µg/L, lo cual lo hace indispensable en áreas como son: estudios de contaminación ambiental, análisis de alimentos, análisis de aguas potables y residuales, diagnóstico clínico, etc (Arango, 2020).

Instrumentación de Absorción Atómica

Los instrumentos para espectrometría de absorción atómica son similares en diseño general al que se muestra en la figura 1, y constan de una fuente de radiación, un soporte de muestra, un selector de longitud de onda, un detector y un procesador de señal y lectura. El soporte de muestra en los instrumentos de absorción atómica es la celda del atomizador que contiene la muestra gaseosa atomizada (Skoog, 2008).

- *Fuentes de radiación*

Los métodos de absorción son muy específicos debido a que las líneas de absorción atómicas son notablemente estrechas (0.002 a 0.005 nm) y porque las energías de transición electrónicas son únicas para cada elemento. Por otro lado, las amplitudes de línea estrechas crean un problema que por lo común no ocurre en la espectroscopía de absorción molecular (Skoog, 2008).

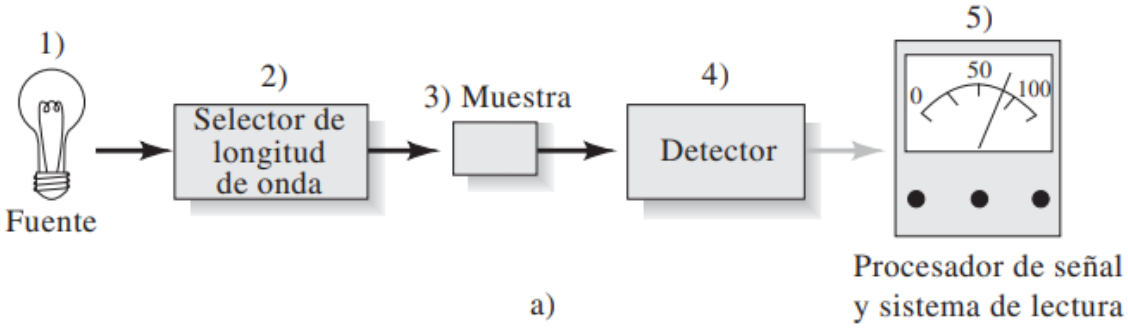


Figura 3. Acomodo para las mediciones de absorción. Observe que la fuente de radiación de la longitud de onda seleccionada se envía desde la fuente a través de la muestra, y la radiación transmitida se mide por medio de la unidad detector-procesador de la señal y sistema de lectura. En algunos instrumentos las posiciones de la muestra y del selector de longitud de onda están invertidas (Skoog, 2008).

- *Lámparas de cátodo hueco.*

La fuente más común para la medición de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco, como la que se muestra en la figura 2. Este tipo de lámpara consta de un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico sellado en un tubo de vidrio lleno con gas neón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está construido del metal cuyo espectro se desea obtener, o sirve para soportar una capa de ese metal (Skoog, 2008).

La ionización del gas inerte ocurre cuando una diferencia de potencial del orden de 300 V se aplica en los electrodos, lo cual genera una corriente de unos 5 a 15 mA cuando los iones y electrones migran a los electrodos. Si el voltaje es suficientemente grande, los cationes gaseosos adquieren suficiente energía cinética para disolver algunos de los átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica en un proceso llamado chisporroteo. Una parte de los átomos metálicos desprendidos están en estados excitados y, por tanto, emiten su radiación característica cuando vuelven al estado basal. Para finalizar, los átomos metálicos se difunden de nuevo a la superficie del cátodo o a las paredes de vidrio del tubo y son redepositados (Skoog, 2008).

La configuración cilíndrica del cátodo tiende a concentrar la radiación en una región limitada del tubo metálico; este diseño incrementa también la probabilidad de que los átomos se vuelvan a depositar en el cátodo y no en las paredes de vidrio (Skoog, 2008).

La eficiencia de las lámparas de cátodo hueco depende de su forma y del voltaje de operación. Los voltajes altos y, por tanto, las corrientes altas, dan lugar a mayores intensidades. Esta ventaja se compensa un poco mediante un incremento en el ensanchamiento Doppler de las líneas de emisión de la lámpara. Además, las corrientes mayores producen una cantidad más grande de átomos no excitados en la nube. Los átomos no excitados, a su vez, son capaces de absorber la radiación emitida por los átomos excitados. Esta autoabsorción origina intensidades menores, en particular en el centro de la banda de emisión (Skoog, 2008).

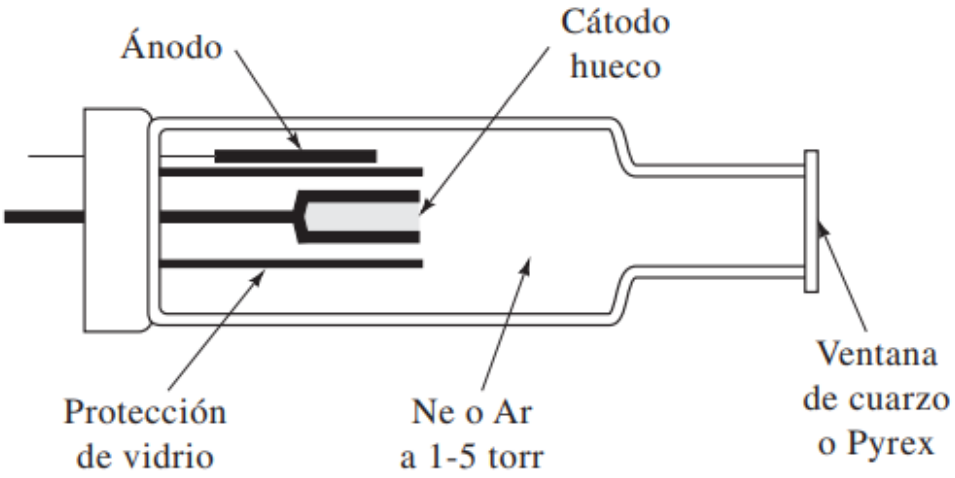


Figura 4. Sección transversal de una lámpara de cátodo hueco (Skoog, 2008).

- *Espectrofotómetros.*

Numerosos fabricantes ofrecen los instrumentos para medidas de absorción atómica; están disponibles diseños de uno y dos haces. La variedad de complejidad y costo (más que algunos miles de dólares) es sustancial (Skoog, 2008).

En general, el instrumento debe ser capaz de producir un ancho de banda lo suficientemente estrecho para separar la línea que se ha elegido para realizar la medición de otras líneas que podrían interferir o disminuir la sensibilidad de la determinación. Un filtro de vidrio es suficiente para algunos metales alcalinos que tienen sólo unas cuantas líneas de resonancia muy separadas en la región visible. Un instrumento equipado con filtros de interferencia que se intercambian con facilidad ya está en el comercio. Para cada elemento se usan un filtro separado y una fuente de luz. Se afirma que se han obtenido resultados satisfactorios para la identificación de 22 metales. Sin embargo, la mayor parte de los instrumentos contienen monocromadores ultravioleta-visible de buena calidad, muchos de los cuales son capaces de lograr un ancho de banda del orden de 1Å. La mayor parte de los instrumentos de absorción atómica usan tubos fotomultiplicadore, como transductores. Como se señaló antes, se requieren sistemas electrónicos que sean capaces de discriminar entre la señal modulada de la fuente y la señal continua de la llama. La mayor parte de los instrumentos que hay ahora en el mercado están equipados con sistemas computarizados que controlan los parámetros del instrumento y manejan los datos (Skoog, 2008).

Generación de hidruros

La técnica de absorción atómica con generación de hidruros permite cuantificar en el orden de ppb o ultratrazas elementos como As, Se, Hg, Sn, Sb, Ge, Bi y Te, que tienen la propiedad de formar el hidruro correspondiente. La muestra disuelta en ácido diluido se mezcla con un agente reductor, tal como una solución de cinc y ácido clorhídrico, cloruro de estaño ($SnCl_2$) o borohidruro de sodio ($NaBH_4$). Esta reacción produce H atómico que reacciona con el As en la solución para formar hidruros volátiles. El borohidruro de sodio es el reductor más utilizado. Los hidruros volátiles como la arsina (AsH_3) son arrastrados por un gas portador como nitrógeno a una celda de cuarzo, que es calentada por una llama de aire-acetileno a una temperatura optimizada para producir la atomización del analito. Cuando los gases pasan a través de este tubo

calentado, ocurre una descomposición térmica, y se liberan los átomos del elemento. Al pasar la luz emitida por la lámpara a través del conjunto de átomos, la absorción crece a medida que éstos se producen, llega a un máximo y cae al consumirse el analito y agotarse los átomos de la celda de absorción. Se puede registrar el máximo de absorción, que corresponde a la altura de pico, o el área bajo la curva, para relacionarlas con la concentración del analito. La cuantificación de las diferentes especies de As puede realizarse separándolas (Armienta, Castro, López, Piñeiro, & Sassone, 2009).

2.4. Antecedentes

En el 2015, Angelica Bianey Segura Beltrán realizó una investigación que tiene como tema “Implementación del método cuantitativo de Absorción Atómica para Cromo y Plomo con estándares trazables en muestras ambientales”. En esta investigación se desarrolló un método analítico para la determinación de Cromo y Plomo con ayuda de la Espectrometría de Absorción Atómica de llama. Se tomaron muestras de agua y suelo del embalse del Muña en el Municipio de Sibaté, Cundinamarca a las cuales se les realizó un pre-tratamiento, que incluyó una concentración para agua y una digestión ácida para ambos tipos de muestra (Segura, 2015).

De acuerdo a su planteamiento del problema y justificación, debido a las consecuencias que acarrea el Pb y el Cr, es necesario utilizar herramientas analíticas de medición precisas para su control. Una de las técnicas ampliamente utilizadas es la absorción atómica (AA). A partir de dicha técnica se pueden determinar las concentraciones de Cr y Pb en diferentes tipos de muestras. Sin embargo, en muchos casos la determinación de estos metales en muestras de agua es especialmente difícil debido a las bajas concentraciones y la alta complejidad de la matriz en sí. Por lo general, es necesario llevar a cabo un pre-tratamiento de la muestra compuesto por etapas de separación, concentración y digestión, únicas y específicas para cada tipo de matriz y metal a determinar. Lo anterior, hace necesario el compendio de estos

procedimientos en un manual de operaciones básico, que indique los lineamientos para la recepción, manipulación, análisis y almacenamiento de muestras para la determinación de Cr y Pb en aguas residuales y suelo (Segura, 2015).

Para cada metal se realizaron 4 curvas de calibración, cada una con 3 réplicas para un total de 12, las cuales fueron validadas por un test de homogeneidad de varianza, normalidad y ANOVA. Las absorbancias promedio de cada curva se observan en la Tabla 2 y 3. Se determinó la repetibilidad mediante cada curva realizada, bajo las mismas condiciones de medición, hallando en coeficiente de variación y la desviación estándar, ver Tabla 2 y 3 (Segura, 2015).

Concentración (mg/L)	Absorbancia (nm)		Abs. Prom	Desv. Est.	CV %
0	0,0010	0,0009	0,0011	0,0002	19,64
	0,0011	0,0014			
1	0,0062	0,0051	0,0058	0,0005	8,88
	0,0062	0,0057			
1,5	0,0086	0,0078	0,0084	0,0004	4,61
	0,0086	0,0084			
2	0,0112	0,0108	0,0109	0,0004	3,59
	0,0112	0,0104			
2,5	0,0146	0,0138	0,0138	0,0007	4,95
	0,0138	0,0129			
3	0,0170	0,0173	0,0162	0,0011	6,78
	0,0158	0,0149			

Tabla 2. Datos tenidos en cuenta para la realización de la curva de calibración de Pb, todas las réplicas y repeticiones mostraron p <0.05; 95% por prueba de ANOVA, indicando validez de las mismas (Segura, 2015).

Concentración (mg/L)	Absorbancias		Abs. Prom	Desv. Est.	CV %
0	0,0001	0,0002	0,000125	0,0001	40,0
	0,0001	0,0001			
1	0,0050	0,0041	0,0047	0,0004	8,31
	0,0046	0,0049			
1,5	0,0085	0,0065	0,0071	0,0010	13,64
	0,0066	0,0066			
2	0,0100	0,0098	0,0096	0,0004	4,30
	0,0096	0,0090			
2,5	0,0119	0,0119	0,0120	0,0006	5,10
	0,0128	0,0114			
3	0,0147	0,0145	0,0148	0,0007	5,03
	0,0158	0,0140			

Tabla 3. Datos tenidos en cuenta para la realización de la curva de calibración de Cr, todas las réplicas y repeticiones mostraron p<0.05; 95% por prueba de ANOVA, indicando validez de las mismas (Segura, 2015).

A partir de las absorbancias promedio se realizó la curva de calibración de cada metal por medio del programa Origin 6.0, ver Figuras 4 y 5 (Segura, 2015).

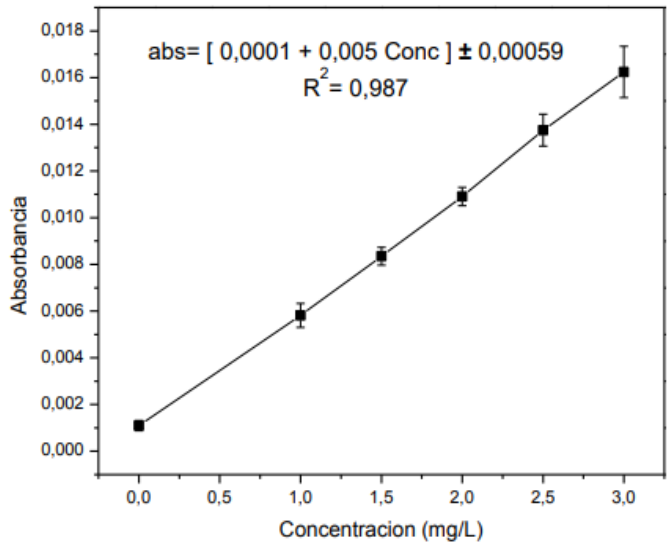


Figura 5. Curva de calibración de Cr, relacionando Concentración (mg/L) Vs Absorbancia promedio (Segura, 2015).

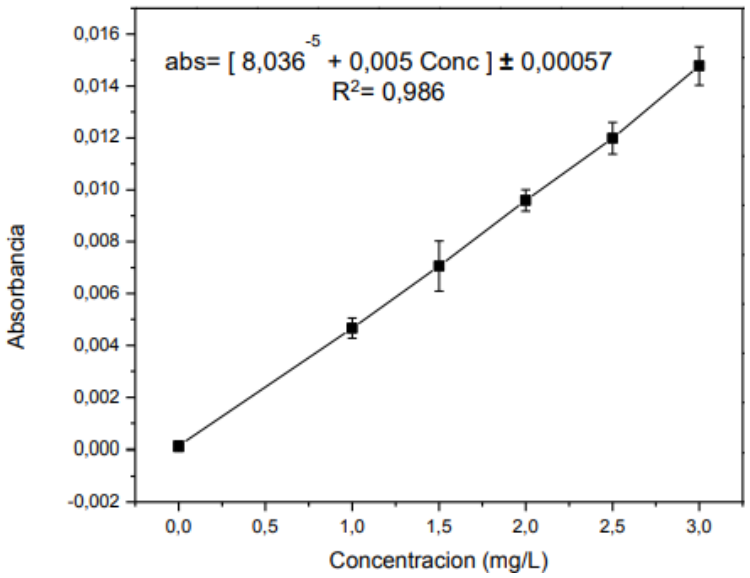


Figura 6. Curva de calibración de Pb, relacionando Concentración (mg/L) Vs Absorbancia promedio (Segura, 2015).

- Determinación de Cr y Pb en muestras ambientales

Las réplicas de cada muestra fueron validadas en el programa SigmaPlot 11 por medio del test de Shapiro-Wilk y por ANOVA, lo cual demostró que se distribuyen normalmente. A partir de las concentraciones halladas de cada una de las muestras (Tabla 4), se realizó un análisis de varianza, el cual, definió que existen diferencias significativas entre las concentraciones de las muestras de agua y suelo de Cr y Pb. Una vez determinadas estas diferencias entre las medias, la prueba de rango post hoc de Tukey permitió establecer qué medias difieren, por consiguiente, en la determinación de Pb tanto en agua como en suelo, la muestra 03 difiere respecto a las demás y en la muestra de Cr tanto en agua como en suelo, la muestra 01 difiere respecto a las restantes (Segura, 2015).

Muestra	Cr Muestra Total (mg/L)	Pb Muestra total (mg/L)	Volumen total (mL)
Agua 01	0,35	0,09	1000
Agua 02	0,32	0,08	1000
Agua 03	0,31	0,12	1000
Suelo 01	0,62	0,12	1000
Suelo 02	0,54	0,10	1000
Suelo 03	0,65	0,14	1000

*Los valores no cumplen con la resolución 3957 de 2009 de la Alcaldía Mayor de Bogotá D.C.

Tabla 4. Determinación de Cr y Pb en las muestras

Las Tablas 2 y 3 muestran el promedio de las absorbancias de cada una de las 4 curvas de calibración que se realizaron para cada metal. Estas réplicas fueron validadas en el programa SigmaPlot 11 por medio del test de Shapiro-Wilk y por ANOVA, lo cual demostró que las réplicas se distribuyen normalmente y además no hay una diferencia estadísticamente significativa entre estas (Segura, 2015).

Para hacer un acercamiento más real a los valores obtenidos se realizó una regresión lineal que permitió obtener modelos estadísticos de predicción, sin embargo, los coeficientes de correlación dados por el modelo fueron menores a los arrojados por Excel, ya que disminuyeron de R^2= 0,999 y R^2= 0,9988 a R^2= 0,987 y R^2= 0,986 para Cr y Pb respectivamente, lo cual se debe a que el R^2 dado por el modelo de regresión se ajusta de mejor forma a la relación entre las variables. A pesar de esto, los modelos estadísticos fueron tenidos en cuenta para la determinación de las concentraciones, debido a que sí hay una correlación lineal para cada curva (Segura, 2015).

En las Tablas 2 y 3 se observan los coeficientes de variación de cada una de las curvas, en donde, es posible apreciar que, en las concentraciones más bajas de patrón, los CV % son más altos, esto puede deberse a la baja precisión del equipo. Es

por esto, que encontramos CV % mayores al 5% en las concentraciones de 0 a 1,5 mg/L, tanto en Cr como en Pb. Estos valores, hacen referencia a la precisión del método, por lo que se puede decir que este tiene una precisión moderada. Por su parte, el LOQ obtenido para Cr fue = 0,2118 mg/L, el cual, es un valor alto comparado con otros reportados, esto se puede deber a las técnicas utilizadas, a la vida útil del equipo y de la lámpara. Moghadam, Dadfarnia y Shabani (2011) obtuvieron un LOQ = 0,020 µg/ L, el cual es significativamente menor al obtenido en este estudio, y un LOD = 0.006 µ/L para Cr. La técnica que utilizaron fue la espectrometría de absorción atómica de horno de grafito y la microextracción líquido-líquido, lo cual proporcionó un significativo cambio en el LOD y el LOQ, esto, indica que el LOD y el LOQ puede ser disminuido mediante la modificación de las técnicas de cuantificación y de concentración, así, como lo muestra la Tabla 5 (Segura, 2015).

Técnica	LOD (ng/mL)	Referencia
FAAS	0,08	Hemmatkhah, Bidari, Jafarvand, Hosseini & Assadi (2009)
ICP-MS	0,01	Chen, Zhu, Lu, Cheng & Zhou (2010)
GF-AAS	0,003	Cerutti, Gasquez, Olsina & Martinez (2006)

Tabla 5. Comparación de los LOD, según las técnicas para determinación de Cr (Segura, 2015).

En la curva de calibración de Pb el LOQ hallado fue de 0,05102 mg/L y el LOD fue de 0,03061 mg/L. Yaman (2005) obtuvo un LOQ = 0,035 mg/L para Pb y a su vez Kaya y Yaman (2008) obtuvieron un LOQ = 0,030 mg/L, los cuales son similares al obtenido en este estudio, sin embargo, muestran que hay técnicas de determinación que pueden llegar a límites de cuantificación menores. Por otro lado, la Tabla 6 presenta los distintos LOD reportados según las técnicas que se pueden utilizar para la determinación de Pb, donde la técnica ICP- MS es la más sensible y presenta el menor LOD (Segura, 2015).

Técnica	LOD (ng/mL)	Referencia
ICP-OES	35,9	Feist et al. (2008)
ICP-MS	0,1	Zhang et al. (1997)
GF-AAS	0,25	Cabon (2002)
HG-AAS	4,5	Maleki, Safavi, Ramezani y Anal (1999)

Tabla 6. Comparación de los LOD según las técnicas para la determinación de Pb (Segura, 2015).

Una vez establecidos los parámetros de control (LOD, LOQ, precisión y exactitud) para cada técnica, se llevó a cabo su aplicación, mediante muestras de agua y suelo, tomadas del Embalse del Muña. Para estas determinaciones, se tuvieron en cuenta los reportes emitidos por CAR (2006) los cuales expresan que el Embalse del Muña presenta una concentración de 0,050 mg/L de Cr y 0,034 mg/L de Pb. Teniendo en cuenta estas determinaciones, se realizó un proceso de concentración de la muestra, previendo, que los límites obtenidos de cuantificación y detección no fueron lo suficientemente bajos para realizar una medición directa de la muestra. Esta concentración se llevó a cabo mediante una evaporación, en la cual se pasó de 1000 mL a 100 mL de muestra y se supuso un 100% de recuperación, posteriormente, se realizó el proceso de digestión con ácido nítrico, por ser un método sencillo, que permite la recuperación completa, consistente y compatible con la técnica de absorción atómica en llama para Cr y Pb (Segura, 2015).

Aunque el método de evaporación es sencillo y eventualmente puede alcanzar porcentajes de recuperación altos, no es común encontrarlo como técnica utilizada actualmente, puesto que hay otros métodos optimizados que pueden ser más sensibles. Por ejemplo, Dasçbasçı, Sacmac, Ulgen y Kartal (2015) desarrollaron un procedimiento de extracción de fase sólida para la determinación de Cd(II) y Pb(II) en muestras de agua y alimentos por absorción atómica, los resultados mostraron que el método es simple, rápido y preciso para la espectrometría de absorción atómica de

llama. Comparando estos resultados, se puede analizar que manteniendo la técnica de AA de llama pero variando las condiciones de pretratamiento de la muestra, se pueden llegar a mediciones más precisas y sensibles, además, es pertinente tener en cuenta para futuros análisis la determinación de parámetros como el pH y el volumen de la muestra, que pueden interferir en las concentraciones finales (Segura, 2015).

Teniendo en cuenta las concentraciones obtenidas en muestras de agua (Tabla 4) y el Acuerdo Número 43 Del 17 De Octubre De 2006 de la Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca (CAR) que especifica que los valores de clase V, es decir, los referentes a la calidad de aguas para generación de energía y uso Industrial ubicadas dentro de la cuenca del río Bogotá, no deben superar los 0,1 mg/L de Cr ni 0,1 mg/L de Pb, se observa que todas las muestras incumplen el valor máximo permisible de Cr y con respecto a los valores de Pb, sólo la muestra 03 lo incumple, aunque todas las muestras se encuentran cercanas al límite (Segura, 2015).

Las concentraciones halladas de Cr y Pb en agua son mayores a las proporcionadas por CAR (2006), así como a las obtenidas por Matos et al. (2009) quienes determinaron por AA de llama en aguas contaminadas con desechos de curtiembres concentraciones de Cr en un rango de 0,0028 mg/L y 0,020 mg/L. Por su parte, las concentraciones de Pb también son mayores a las reportadas por Xu et al. (2013) quienes cuantificaron Pb en muestras de agua residuales tratadas y muestras de agua residuales sin tratar, obteniendo concentraciones en el rango de 0,0042 mg/L y 0,0235 mg/L. Estas concentraciones altas pueden darse por las cargas de Cr y Pb que recibe el Embalse diariamente, además, de las fracciones que puede recibir del aire y que eventualmente se depositan sobre el suelo y el agua (Segura, 2015).

Con respecto a las concentraciones obtenidas en la determinación de Cr y Pb en suelos, no hay una norma colombiana que especifique los valores máximos permisibles, sin embargo, según la ATSDR (2010), el suelo no contaminado tiene concentraciones de Cr y Pb menores a 50 ppm, pero hay áreas urbanas en las que éstos llegan a exceder las 200 ppm, no obstante, Bowie y Thornton (1985) reportan concentraciones de Cr y Pb en suelo en un rango de 1 a 1500 ppm. Estos valores, son

notoriamente mayores a los obtenidos en este estudio, por lo que se puede deducir que no es un suelo contaminado, aunque, hay que tener en cuenta que se pueden realizar procesos de extracción adicionales que garanticen un mejor porcentaje de recuperación en las determinaciones finales de Cr y Pb en suelos (Segura, 2015).

Adicionalmente, se realizó una correlación de Pearson entre las concentraciones de Cr en agua y Cr en suelo, la cual, determinó que no hay una correlación entre estas, (P 0,050), probablemente, por las propiedades físicoquímicas del suelo, como el pH, la capacidad de intercambio catiónico y el contenido de arcilla, ya que juegan un papel importante en la movilidad y biodisponibilidad de Cr (Choppala, Bolan, & Park, 2013). Igualmente, Zhuang et al. (2009) y Zhang et al. (2010) encontraron que las concentraciones de metales en agua y suelo no tienen correlaciones, esto principalmente se debe al flujo constante de agua y a que la mayor parte del Cr en el agua se adhiere a partículas del suelo y a otros materiales. No obstante, aunque las concentraciones de metales en los suelos son más altos que los de agua en el mismo sitio de muestreo, las correlaciones de los metales entre el agua y los suelos son débiles según el análisis de correlación de Pearson (Segura, 2015).

Contrario a lo obtenido por Zhang et al. (2010), las concentraciones de Pb en agua y suelo, sí tienen una relación directamente proporcional (P<0,050), esto, quiere decir que a medida que aumenta la concentración de Pb en agua, también aumenta en suelo, probablemente, se deba a que ambas muestras son tomadas del mismo sitio y por tanto reciban la misma carga de Pb que entra al Embalse, pero, además deben influir otras variables que no fueron analizadas en este estudio. Una de estas es la capacidad de intercambio catiónico, la cual puede influir de manera directa. Es necesario por tanto realizar futuros análisis de las características de las muestras de suelo y de agua con el fin de determinar qué variable está ocasionando esta correlación (Segura, 2015).

De acuerdo a lo anterior, Segura (2015) concluyó lo siguiente:

- Se implementó el método de absorción atómica para las muestras de agua y suelo colectadas en el embalse del Muña en el municipio de Sibaté, departamento de Cundinamarca (Segura, 2015).
- La implementación de dicho método permitió determinar el límite de detección de la técnica en 0,1271 mg/L para Cr y 0,03061 mg/L para Pb, a su vez el límite de cuantificación fue de 0,2118 mg/L y 0,05102 mg/L respectivamente para cada uno de los metales (Segura, 2015).
- Se encontró precisión intermedia (<5% de Coef. de Variación) a medida que aumentaba la concentración del analito, además de esto se determinó exactitud a nivel estadístico con la prueba de bondad de ajuste (Chi^2) entre los valores experimentales y teóricos (Segura, 2015).
- A nivel estadístico se encontró una correlación positiva entre la concentración de plomo en agua frente a la concentración del mismo en suelo para las muestras analizadas (Segura, 2015).

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

Investigación aplicada (metodología implementada)

Para la implementación de este análisis se usó la metodología de la norma NMX-AA-051-SCFI-2016 “ANÁLISIS DE AGUA. - MEDICIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS”

3.1 Objetivo y Campo de Aplicación

Esta norma mexicana establece el método de espectrofotometría de absorción atómica por medio de atomización por flama, horno de grafito, generador de hidruros y vapor frío para la medición de metales disueltos, totales, suspendidos y extractables en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Para el análisis de Arsénico, se utilizó el método de generación de hidruros.

3.2 Principio del Método

El método para la medición de metales por espectrofotometría de absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida por éstos, la cual es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra analizada. Se emplea un equipo capaz de generar átomos en estado basal de acuerdo a un sistema de alta temperatura (flama y horno de grafito) o una reacción química (generador de hidruros o vapor frío) para atomizar la muestra y lograr la absorción de energía por parte de los átomos generados.

3.3 Descripción del Proceso Analítico

3.3.1 Entradas al proceso.

Muestras de aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas, registradas en bitácora de recepción con identificación única.

3.3.2 Proceso

3.3.2.1 Fundamento

Las muestras se preparan de acuerdo al procedimiento de digestión ácida con ácido nítrico (HNO_3) descrito en este método. Posteriormente el Arsénico se reduce a su forma trivalente con Yoduro de Potasio-Ácido ascórbico ($KI\text{-}C_6H_8O_6$). El Arsénico trivalente se convierte a hidruro volátil (arsina) usando el hidrógeno producido en la relación Borohidruro de Sodio/Hidróxido de Sodio ($NaBH_4/NaOH$).

El Hidruro gaseoso es arrastrado dentro de la celda de cuarzo, por una corriente de Nitrógeno calentado por una flama de aire-acetileno y detectado a una longitud de onda de 193.7 nm en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica. La absorción resultante de la radiación de la lámpara es proporcional a la concentración de Arsénico. El límite práctico de cuantificación para este método es de 0.0052 mg/L.

3.3.2.2 Interferencias

3.3.2.2.1 Las interferencias en generador de hidruros se presentan por presencia de otros elementos o moléculas presentes en la muestra. Los efectos se ven

reflejados en una disminución de la cantidad de hidruro formado y por lo tanto en una disminución de la señal analítica. La forma de eliminar este tipo de interferencias es modificando la concentración del ácido y/o del borohidruro de sodio.

3.3.2.2.2 Para las interferencias específicas de cada elemento en el análisis de metales por generador de hidruros, se recomienda ver el manual del fabricante.

3.3.3 Equipos y Materiales

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia específicamente para el análisis de Arsénico.

3.3.3.1 Equipos

3.3.3.1.1 Balanza analítica con una resolución de 0,1 mg.

3.3.3.1.2 Espectrofotómetro de Absorción Atómica. Con haz sencillo o doble haz, monocromador, corrector de fondo, fuente luminosa, detector de fotomultiplicador o estado sólido ajustable al ancho de banda espectral, intervalo de longitud de onda que contenga las longitudes de los analitos a cuantificar y provisto de una interfase con registrador o un adecuado sistema de datos, con capacidad de trabajar las técnicas de generación de hidruros. Para este caso, se usó el siguiente equipo:

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica SOLAAR M6 de Thermo Scientific.

3.3.3.1.3 Generador de hidruros. Para este caso, se utilizó el siguiente equipo:

- Sistema de vapor Unicam VP90.

3.3.3.1.4 Lámpara de cátodo hueco para análisis de Arsénico.

3.3.3.1.5 Celda “T” de cuarzo para el generador de hidruros.

3.3.3.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A con certificado o en su caso debe ser verificado por el propio laboratorio.

3.3.3.2.1 Matraces volumétricos de 100 mL.

3.3.3.2.2 Vasos de precipitado de 125 mL.

3.3.3.2.3 Pipetas volumétricas tipo A o micropipetas (verificadas).

3.3.3.2.4 Papel filtro número 40 (o equivalente).

3.3.3.2.5 Membranas de filtración de nitrato de celulosa de 0,45 μm.

3.3.3.2.6 Materiales consumibles necesarios para el espectrofotómetro de absorción atómica, generador de hidruros y/o vapor frío.

3.3.4 Reactivos y Patrones

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo analítico, para las mediciones a nivel de trazas deberá utilizarse ácidos grado suprapuro o equivalente.

3.3.4.1 Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:

	Agua tipo I	**Agua tipo II**
Tipo de análisis	**Concentración en trazas intermedia y alta**	**Concentración intermedia y alta**
Resistividad MΩ/cm (megohm/cm) a 25 ºC	>10	>1,0
Conductividad (µS/cm a 25 ºC)	<0,1	<1,0
Para el análisis por flama se podrá utilizar agua tipo II, mientras que para análisis por generación de hidruros, vapor frío y horno de grafito se deberá emplear agua tipo I.		

Tabla 7. Características del agua a utilizar en el análisis de Arsénico por Absorción Atómica (Organismo Nacional de Normalización, 2016).

3.3.4.2 Ácido clorhídrico concentrado (HCl).

3.3.4.3 Ácido nítrico concentrado (HNO_3).

3.3.4.4 Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).

3.3.4.5 Ácido nítrico concentrado grado suprapuro (HNO_3).

3.3.4.6 Yoduro de Potasio (KI).

3.3.4.7 Ácido Ascórbico ($C_6H_8O_6$).

3.3.4.8 Borohidruro de Sodio ($NaBH_4$).

3.3.4.9 Aire comprimido libre de humedad, proporcionado por compresor o por cilindro.

3.3.4.10 Acetileno grado absorción.

3.3.4.11 Nitrógeno grado alta pureza o ultra alta pureza.

3.3.4.12 Disolución patrón (certificada y/o preparada en el laboratorio de 1 g/L o 1 g/kg o 1000 mg/L) de Arsénico.

3.3.5 Preparación de soluciones:

3.3.5.1 Disolución de Yoduro de Potasio – Ácido Ascórbico (KI - $C_6H_8O_6$): Disolver 3 g de Yoduro de Potasio y 5 g de Ácido Ascórbico en 100 mL de agua tipo I en matraz volumétrico.

3.3.5.2 Disolución de borohidruro de sodio (NaBH4): Disolver 10 g de NaBH4 en 1 L de hidróxido de sodio 0.1 N (NaOH). Esta disolución debe prepararse justo antes de realizar el análisis.

3.3.5.3 Hidróxido de Sodio 0.1 N: Disolver 4 g de NaOH y aforar con agua tipo I a 1 L.

3.3.5.4 Ácido Clorhídrico (1:1): Diluir 500 mL de ácido clorhídrico concentrado en 500 mL de agua tipo I.

3.3.5.5 Solución Intermedia de Arsénico (20 mg/L): Pipetee 2 mL del estándar de 1000 mg/L dentro de un matraz de 100 mL, agréguese 1 mL de HNO_3 y aforar con agua tipo I.

3.3.5.6 Preparación de soluciones de trabajo: Utilizando la solución intermedia de Arsénico (3.3.5.5), en 7 matraces volumétricos de 100 mL agregar con la ayuda de micropipeta los volúmenes de la tabla 8 y se aforar con agua tipo I.

Matraz	Concentración (*mg/L*)	Volumen en *µL* de la Solución Intermedia de Arsénico (3.3.5.5).
0	0.00	0
1	0.02	100
2	0.04	200
3	0.06	300
4	0.08	400
5	0.10	500
6	0.20	1000

Tabla 8. Concentraciones y volúmenes a agregar a las soluciones de trabajo para el análisis de Arsénico.

3.3.6 Recolección, Preservación y Almacenamiento de Muestras

3.3.6.1 Recolección y preservación.

Debe tomarse un mínimo de 500 mL de muestra en un envase de polietileno o polipropileno y acidificar a pH menor de 2 con HNO_3 concentrado.

3.3.6.2 Tratamiento en campo y/o laboratorio

Para la medición de metales disueltos y/o suspendidos, tanto la muestra como los blancos deben filtrarse a través de una membrana de poro de 0,45 μm, previamente lavada con una disolución de ácido nítrico (1 %) y enjuagando con agua tipo I antes de utilizarse.

3.3.6.3 Almacenamiento de la muestra

Todas las muestras deben refrigerarse a 4,0 ºC ± 2,0 ºC hasta su análisis. Para análisis de metales a nivel de trazas en agua deben preservarse con ácido nítrico grado suprapuro o equivalente.

3.3.6.4 Tiempo máximo previo al análisis.

El tiempo máximo previo al análisis es de 6 meses.

3.3.7 Procedimiento

3.3.7.1 Condiciones generales

Las muestras de aguas residuales, requieren en general, un tratamiento previo al análisis. Los metales totales incluyen las combinaciones de carácter orgánico e inorgánico, tanto disueltos como en partículas. Las muestras incoloras, transparentes con una turbiedad < 1 UTN, pueden analizarse directamente sin digestión.

Realizar tres lecturas independientes (como mínimo) para cada muestra, blanco, patrón, etc.

3.3.7.2 Preparación de la muestra para medición de metales disueltos y suspendidos.

Para la medición de metales disueltos, la muestra debe filtrarse en el momento de su colección o en el laboratorio a través de una membrana de poro de 0,45 µm. Hacer un blanco utilizando una membrana similar, lavada con agua tipo I para asegurarse que está libre de contaminación. Preacondicionar la membrana lavándola con ácido nítrico al 1 % y enjuagar con agua tipo I antes de utilizarla.

Para la muestra de metales suspendidos, registrar el volumen de muestra filtrada e incluir una membrana en la medición del blanco. Antes de filtrar, centrifugar las muestras con un alto contenido de turbiedad en tubos de plástico de alta densidad o PTFE, lavados con ácido nítrico al 1%. Agitar y filtrar al vacío.

Después de la filtración, acidificar el filtrado a un pH ≤ a 2 con ácido nítrico concentrado y analizar directamente.

La membrana para análisis de metales suspendidos debe guardarse en una caja de Petri limpia, enjuagada con disolución ácida y seca, si la filtración se realiza en campo.

Si durante el traslado de la muestra o durante el almacenamiento se forma un precipitado, deberá homogenizarse perfectamente la muestra previo a la digestión.

Para la digestión de la muestra colocar en una campana de extracción, la parrilla de calentamiento y el matraz Erlenmeyer o vaso de precipitado de 150 mL, transferir la membrana y añadir 4 mL de ácido nítrico concentrado. Incluir un filtro para la medición del blanco y uno para el estándar de digestión. Cubrir con vidrio de reloj y calentar. Incrementar la temperatura para la digestión completa de la membrana.

Calentar casi a sequedad evitando que hierva la muestra, enfriar y lavar el vidrio de reloj con agua tipo I y añadir otros 3 mL de ácido nítrico concentrado. Cubrir y continuar calentando hasta digestión completa, generalmente es cuando adquiere una apariencia cristalina o no cambia con la adición del ácido.

Evaporar casi a sequedad (aproximadamente 2 mL), enfriar y lavar el vidrio de reloj con agua tipo I, añadir 10 mL de ácido clorhídrico (1:1) y 15 mL de agua tipo I por cada 100 mL de muestra y calentar por otros 15 min para redisolver precipitados que se hallan formado.

Enfriar, lavar las paredes del vaso y vidrio reloj con agua tipo I y filtrar para remover el material insoluble que pueda tapar el nebulizador. Ajustar el volumen basado en el número de metales por analizar y cuantificar.

3.3.7.3 Preparación de la muestra para la medición de metales totales por digestión en parrilla de calentamiento y en vaso abierto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

Homogeneizar perfectamente la muestra, verificando que no existan

sólidos adheridos en el fondo del contenedor. Inmediatamente después tomar una alícuota de 100 mL y transferir a un vaso de precipitados para digestión.

Añadir 3 mL de ácido nítrico concentrado y calentar en una placa, evaporar, cuidando que no hierva, hasta aproximadamente de 2 mL a 5 mL de muestra y enfriar.

Adicionar 5 mL de ácido nítrico concentrado, cubrir con un vidrio de reloj y pasar nuevamente la muestra a la placa de calentamiento. Incrementar la temperatura de calentamiento hasta que exista reflujo de vapores. Continuar calentando y en caso de ser necesario, agregar mayor cantidad de ácido nítrico concentrado y continuar la digestión hasta que sea completa (cuando la muestra tenga apariencia cristalina constante). Retirar la muestra y enfriar.

La digestión puede realizarse en placa de calentamiento, autoclave u horno de microondas.

3.3.7.4 Preparación de la muestra para la medición de Arsénico total

En forma directa para aguas naturales, aguas con una turbiedad < 1 UTN y/o después de previa digestión para aguas residuales y residuales tratadas.

Reducción de As (V) a As (III)

Añadir a 25 mL de la muestra digerida (3.3.7.3) o sin digerir, 20 mL de ácido clorhídrico y 4 mL de disolución de yoduro de potasio-ácido

ascórbico al vaso de precipitado que contiene la muestra digerida o la muestra sin digerir. Calentar durante 15 min a 50 °C. Enfriar la disolución de la muestra y transferir cuantitativamente a vial de 100 mL y llevar al aforo con agua.

3.3.7.5 Calibración

Encienda el espectrofotómetro Thermo Scientific M6 y abra las líneas de gases a las presiones recomendadas:

Gas	Presión recomendada	Rango de presiones
Acetileno	13.0 psi	7.0 – 15.0 psi
Aire	40.0 psi	40.0 – 65.0 psi
Nitrógeno	13.0 psi	10.0 – 40.0 psi

Tabla 9. Presiones recomendadas de los gases utilizados en el análisis de Arsénico por absorción atómica.

Construir una gráfica con los valores de concentración y señal obtenida de los estándares.

Estándar	Concentración
Blanco	0.00 mg/L
STD 1	0.02 mg/L
STD 2	0.04 mg/L
STD 3	0.06 mg/L
STD 4	0.08 mg/L
STD 5	0.10 mg/L
STD 6	0.20 mg/L

Tabla 10. Concentraciones de los estándares (soluciones) de trabajo de Arsénico.

Aspirar el blanco y los 6 estándares; registrar las absorbancias.

Realizar las gráficas de las curvas de calibración de acuerdo a las concentraciones de cada uno de los estándares y de la respuesta obtenida para cada una de ellos de acuerdo al intervalo de trabajo seleccionado.

Aceptando la curva de calibración cuando ésta tenga un coeficiente de correlación mayor o igual a 0.995.

3.3.7.6 Cálculos

Calcular la concentración de la muestra por medio de la ecuación de la recta que se obtiene de las curvas de calibración empleando la siguiente ecuación:

$$Y = mx + b$$

Donde:

Y es la absorbancia de la muestra ya procesada;

m es la pendiente (coeficiente de absortividad), y

b es la ordenada al origen.

Despejar X que debe ser la concentración de la muestra procesada y tomar en cuenta los factores de dilución que se realicen en cada uno de los metales según la técnica utilizada, y se debe obtener la concentración del metal en la muestra, quedando la ecuación despejada de la siguiente manera:

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

El valor del blanco, si lo hay, se resta a cada muestra:

$$mg/L\ (c\ A) = mg/L\ (A) - mg/L\ (B)$$

Donde:

$mg/L\ (c\ A)$ es la concentración de la muestra corregida.

$mg/L\ (A)$ es el resultado del analito obtenido por el equipo.

$mg/L\ (B)$ es el resultado del blanco.

3.4 Proceso de acreditación del método

A continuación, se enlistan los requisitos establecidos por la EMA para obtener la acreditación del laboratorio en el método NMX-AA-051-SCFI-2016.

3.4.1 Procedimiento de ensayo, muestreo, calibración o medición del alcance a ampliar.

3.4.2 Registro de condiciones ambientales solicitadas en el alcance a ampliar.

3.4.3 Informes de calibración vigentes del equipo o sistema(s) de medición a ampliar.

3.4.4 Evidencia de contar con Materiales de Referencia Certificados (vigentes).

3.4.5 Evidencia del programa de calibraciones, verificaciones y mantenimiento del equipo dentro del alcance de la ampliación.

3.4.6 Evidencia de la realización de por lo menos un ejercicio práctico de ensayo, calibración o medición completo desde el registro del elemento de ensayo, calibración o medición, la preparación del ítem a ser ensayado, calibrado o medido, la realización del ensayo, calibración o medición, hasta la elaboración del informe de resultados, informe de medición o certificado de calibración.

3.4.7 Registros de capacitación del personal involucrado en el alcance solicitado, que incluya los temas en los que se capacitó y la evidencia de la efectividad de la capacitación recibida.

3.4.8 Se deberán presentar registros de los resultados de las pruebas de desempeño técnico sobre los muestreos, ensayos, calibraciones que realiza, como son: pruebas de repetibilidad y reproducibilidad, para lo anterior, se deberá verificar lo indicado en las listas de verificación técnicas en caso de que aplique.

3.4.9 Se deberá demostrar conocimiento teórico y práctico de los procedimientos técnicos, con base al alcance de acreditación solicitado y de acuerdo a sus funciones y responsabilidades.

Para cumplir con los requisitos se realizaron los siguientes pasos:

1. Evidencia de contar con el equipo requerido para desarrollar la prueba.



Figura 7. Espectrofotómetro de Absorción Atómica
Marca: Thermo Scientific
Modelo: M6



Figura 8. Sistema de Vapor / Generador de Hidruros
Marca: UNICAM
Modelo: VP 90

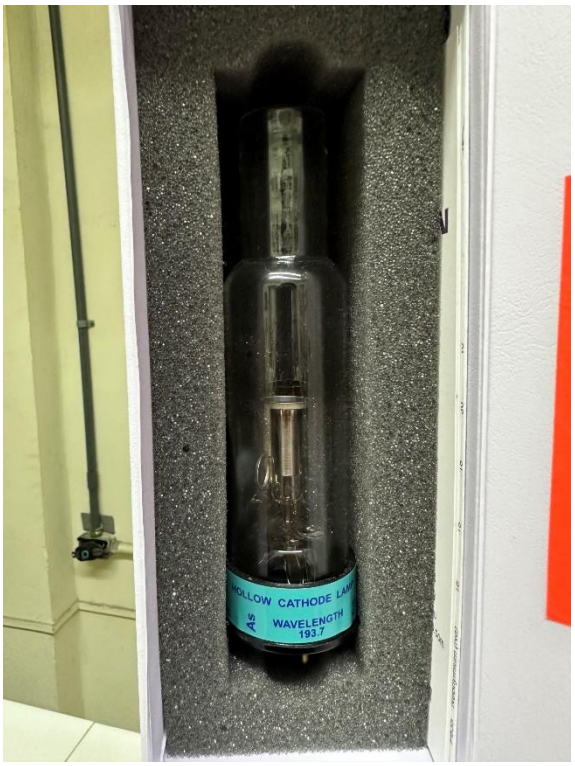


Figura 9. Lámpara de Cátodo Hueco de Arsénico
Marca: Photron

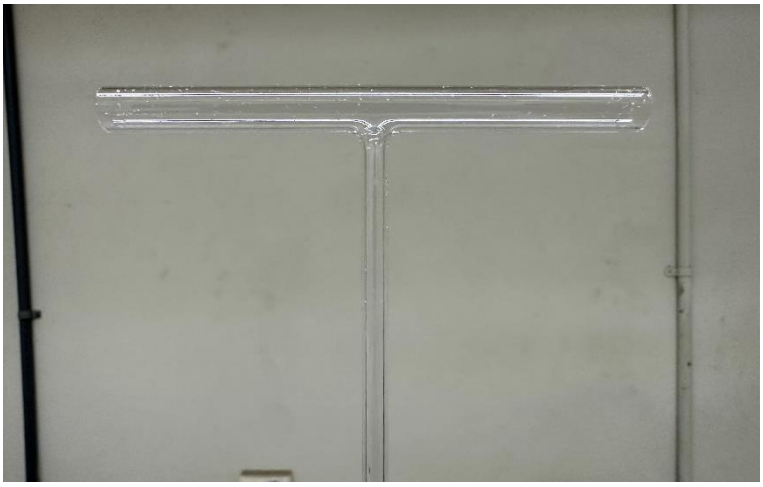


Figura 10. Celda de cuarzo cilíndrica “T”

2. Evidencia de contar con Materiales de Referencia Certificados (vigentes)



Figura 11. Estándar de Arsénico para Absorción Atómica.

3. Evidencia de contar con todos los reactivos e insumos necesarios.



Figura 12. Tanques de acetileno y nitrógeno.



Figura 13. Aire (proporcionado por compresor).

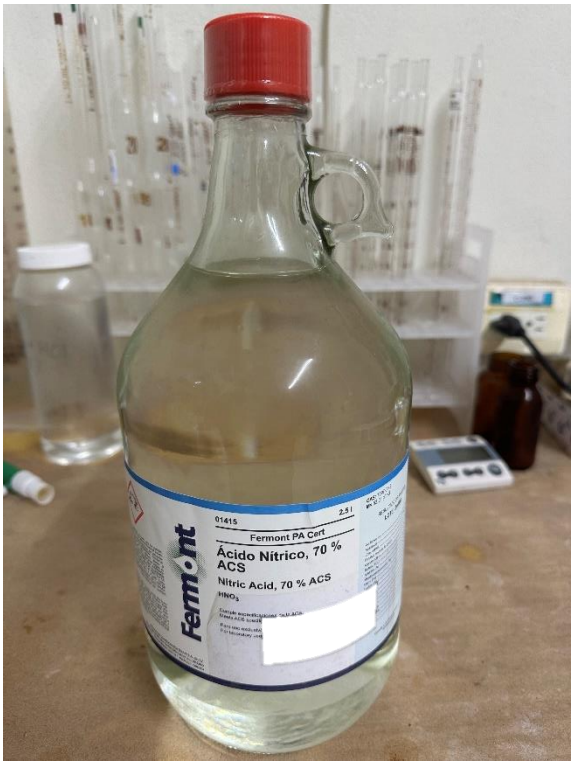


Figura 14. Ácido Nítrico

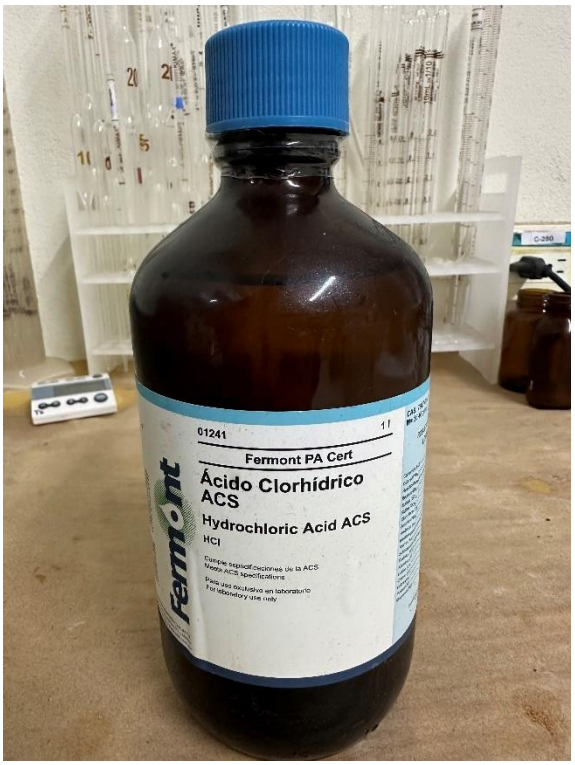


Figura 15. Ácido Clorhídrico.

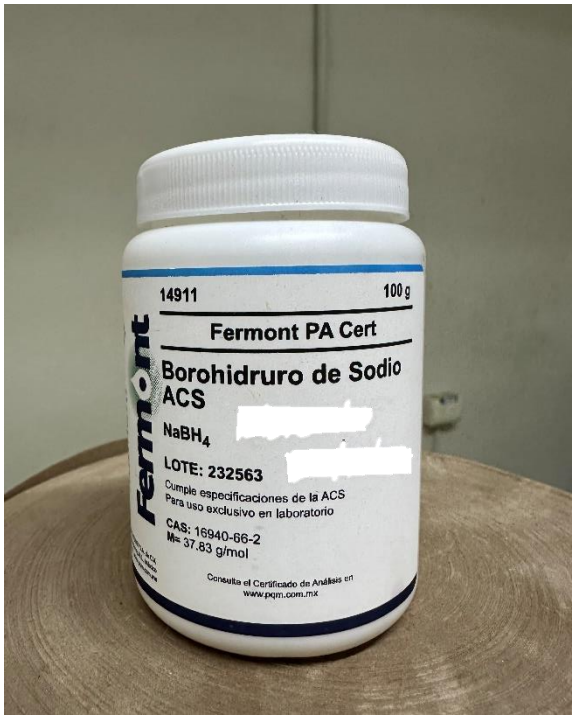


Figura 16. Borohidruro de Sodio.

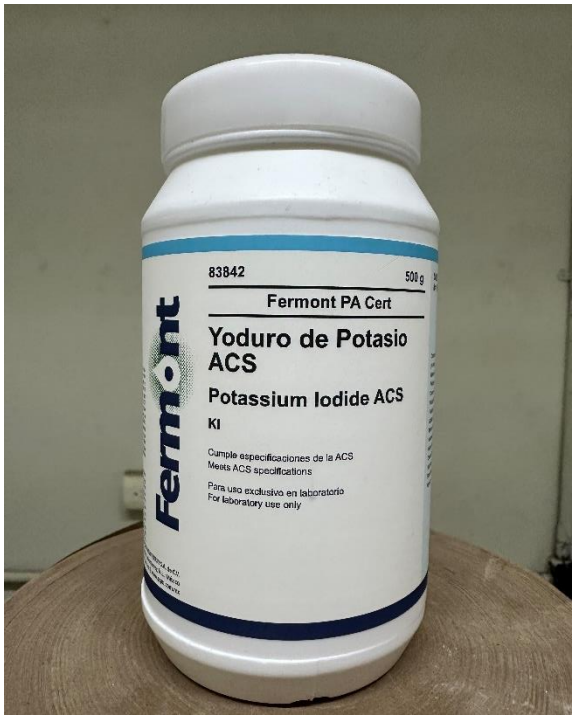


Figura 17. Yoduro de Potasio.

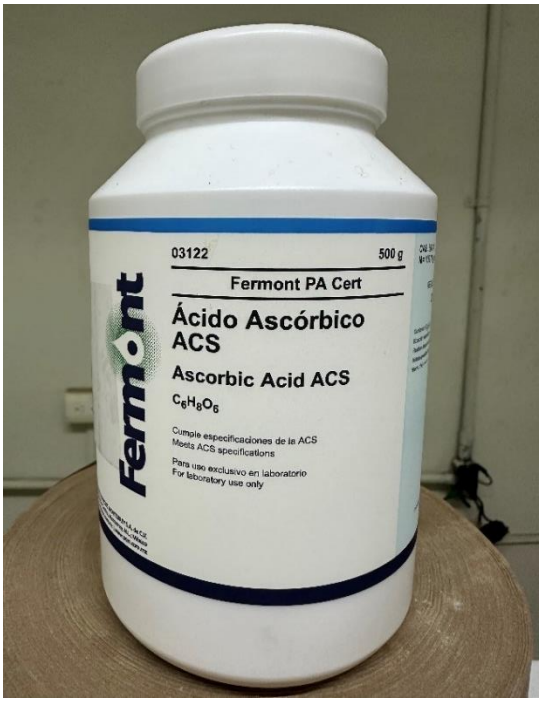
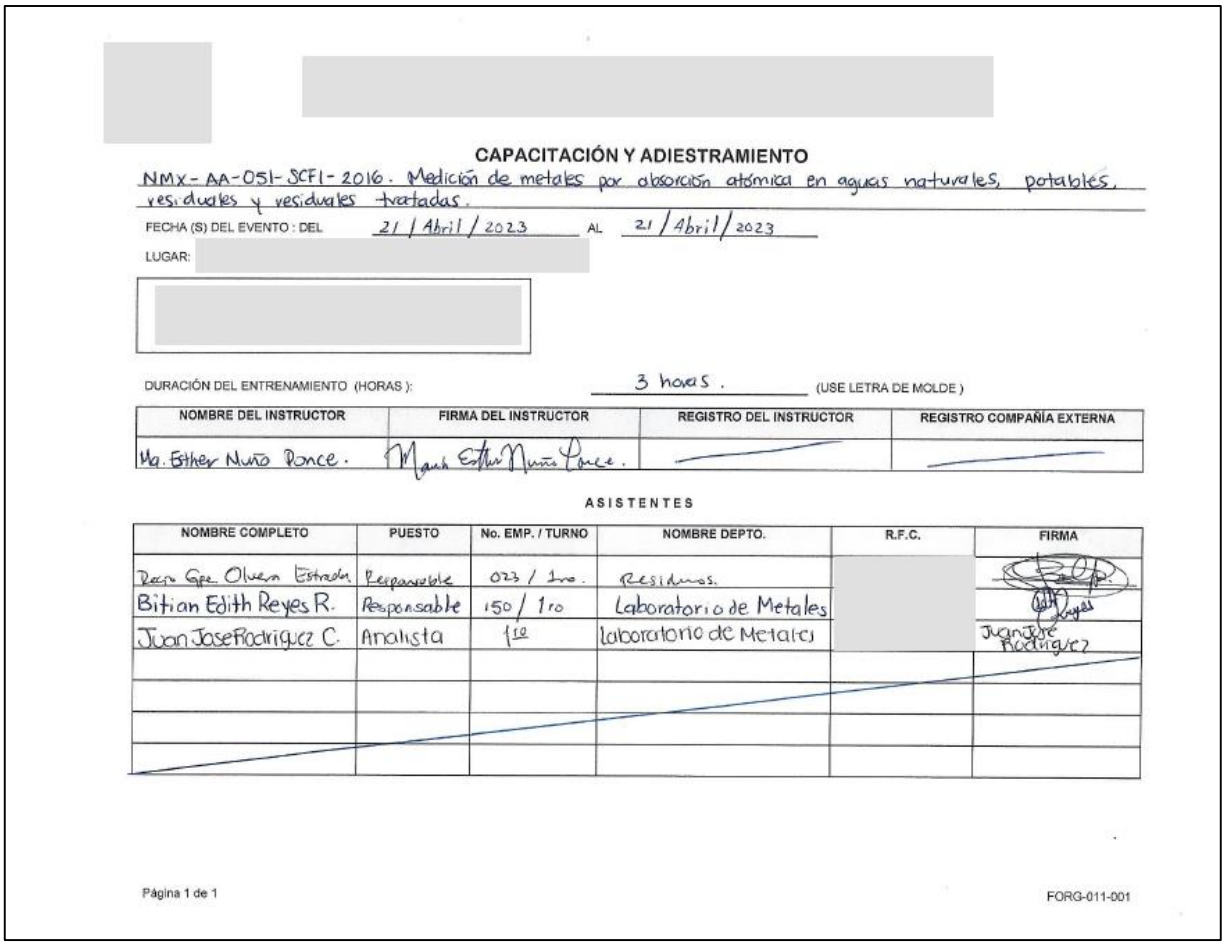


Figura 18. Ácido Ascórbico.

4. Registros de capacitación del personal involucrado.



CAPACITACIÓN Y ADIESTRAMIENTO

NMX-AA-051-SCFI-2016. Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

FECHA (S) DEL EVENTO : DEL 21/Abril/2023 AL 21/Abril/2023

LUGAR:

DURACIÓN DEL ENTRENAMIENTO (HORAS): 3 horas. (USE LETRA DE MOLDE)

NOMBRE DEL INSTRUCTOR	FIRMA DEL INSTRUCTOR	REGISTRO DEL INSTRUCTOR	REGISTRO COMPAÑÍA EXTERNA
Ma. Esther Nuño Ponce.	María Esther Nuño Ponce.		

ASISTENTES

NOMBRE COMPLETO	PUESTO	No. EMP. / TURNO	NOMBRE DEPTO.	R.F.C.	FIRMA
Rocío Gpe. Olvera Estrada	Responsable	023 / 1ro.	Residuos.		
Bitian Edith Reyes R.	Responsable	150 / 1ro	Laboratorio de Metales		
Juan José Rodríguez C.	Analista	1er	Laboratorio de Metales		Juan José Rodríguez

Página 1 de 1 FORG-011-001

Figura 19. Registro de capacitación

5. Evidencia de la efectividad de la capacitación recibida.

SISTEMA DE GESTIÓN DE LA CALIDAD

REFERENCIA: Examen de la NMX-AA-051-SCFI-2016 **FECHA:** 21/Abril/2023

Nombre: Bitlan Edith Reyes Ramírez

1.- Describa el principio del método de la NMX-AA-051-SCFI-2016:
Se basa en la generación de átomos en estado basal y medición de la cantidad de energía absorbida por estos la cual es directamente proporcional a la concentración del elemento presente en la muestra analizada.

2.- ¿Cuáles son las técnicas aplicables para la NMX-AA-051-SCFI-2016?
Flama, horno de grafito y generador de hidruros /vapor.

3.- Menciones 3 equipos y/o materiales utilizados en la NMX-AA-051-SCFI-2016:
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica.
- Lámpara de cátodo hueco del elemento á analizar.
- Matraz volumétrico.

4.- Menciones 3 reactivos utilizados en la NMX-AA-051-SCFI-2016:
- Ácido Nítrico
- Ácido clorhídrico
- Agua tipo I y tipo II.

5.- ¿Cuáles son los preservadores utilizados en la NMX-AA-051-SCFI-2016?
HNO_3 para metales genéricos y $K_2Cr_2O_7$ para Mercurio.

6.- ¿A qué temperatura deben almacenarse las muestras hasta realizar su análisis?
4°C ± 2°C

7.- ¿Cuánto es el tiempo máximo previo al análisis de las muestras?
6 meses para metales genéricos y 28 días para Mercurio.

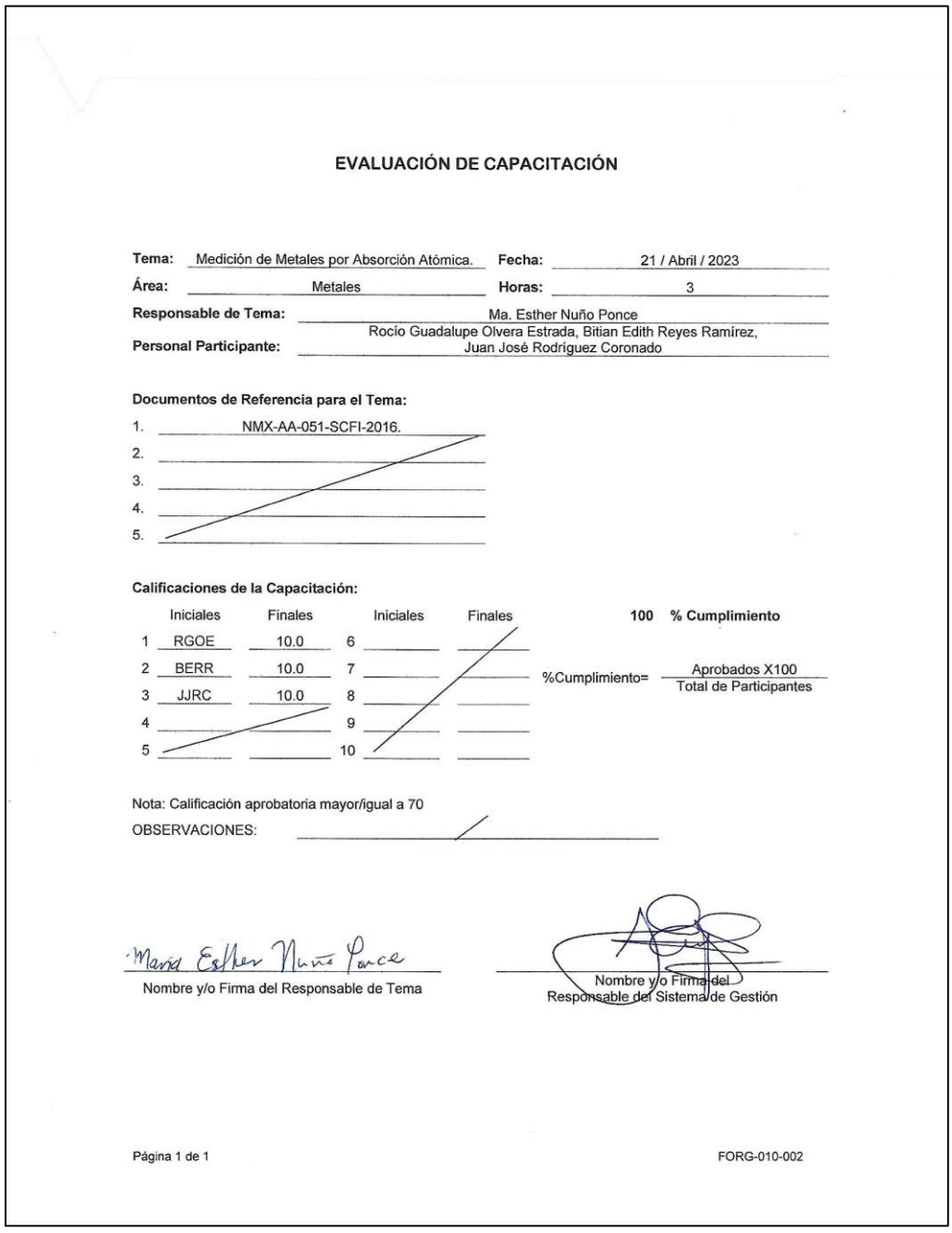
8.- Describa brevemente el proceso de digestión de muestras para metales genéricos:
Para metales totales:
① Tomar de 50 a 100 mL de muestra.
② Añadir 3 mL de HNO_3, calentar sin hervir, hasta aprox 2-5 mL de muestra y enfriar.
③ Añadir 5 mL de HNO_3, cubrir con vidrio de reloj y calentar hasta que haya reflujo de vapores. Continuar calentando hasta que la muestra sea cristalina y retirar y enfriar.
Para arsénico:
seguir pasos 1 a 3, tomar la muestra y añadir 20 mL de HCl y 4 mL de yoduro de potasio-ácido ascórbico, calentar 15 min a 50°C, enfriar y aforar a 100mL con agua.

9.- Describa brevemente el proceso de digestión de muestras para mercurio:
① Tomar 100 mL de muestra.
② Añadir 2 mL de H_2SO_4
③ Añadir 1 mL de HNO_3
④ Añadir 6 mL de $KMnO_4$
⑤ Añadir 3,2 mL de $K_2S_2O_8$
⑥ Calentar a 95°C por 2horas.
⑦ Enfriar a temp. ambiente.
⑧ Añadir la cantidad necesaria de hidroxilamina hasta que el color desaparezca.

10.- ¿En qué unidades se deben reportar los resultados de análisis?
mg/L

Página 1 de 1 FCAL-007-001

Figura 20. Examen de la capacitación recibida.



EVALUACIÓN DE CAPACITACIÓN

Tema: Medición de Metales por Absorción Atómica. **Fecha:** 21 / Abril / 2023

Área: Metales **Horas:** 3

Responsable de Tema: Ma. Esther Nuño Ponce

Personal Participante: Rocío Guadalupe Olvera Estrada, Bitian Edith Reyes Ramírez, Juan José Rodríguez Coronado

Documentos de Referencia para el Tema:

1. NMX-AA-051-SCFI-2016.
2.
3.
4.
5.

Calificaciones de la Capacitación:

	Iniciales	Finales		Iniciales	Finales
1	RGOE	10.0	6		
2	BERR	10.0	7		
3	JJRC	10.0	8		
4			9		
5			10		

100 % Cumplimiento

%Cumplimiento= Aprobados X100 / Total de Participantes

Nota: Calificación aprobatoria mayor/igual a 70

OBSERVACIONES:

María Esther Nuño Ponce

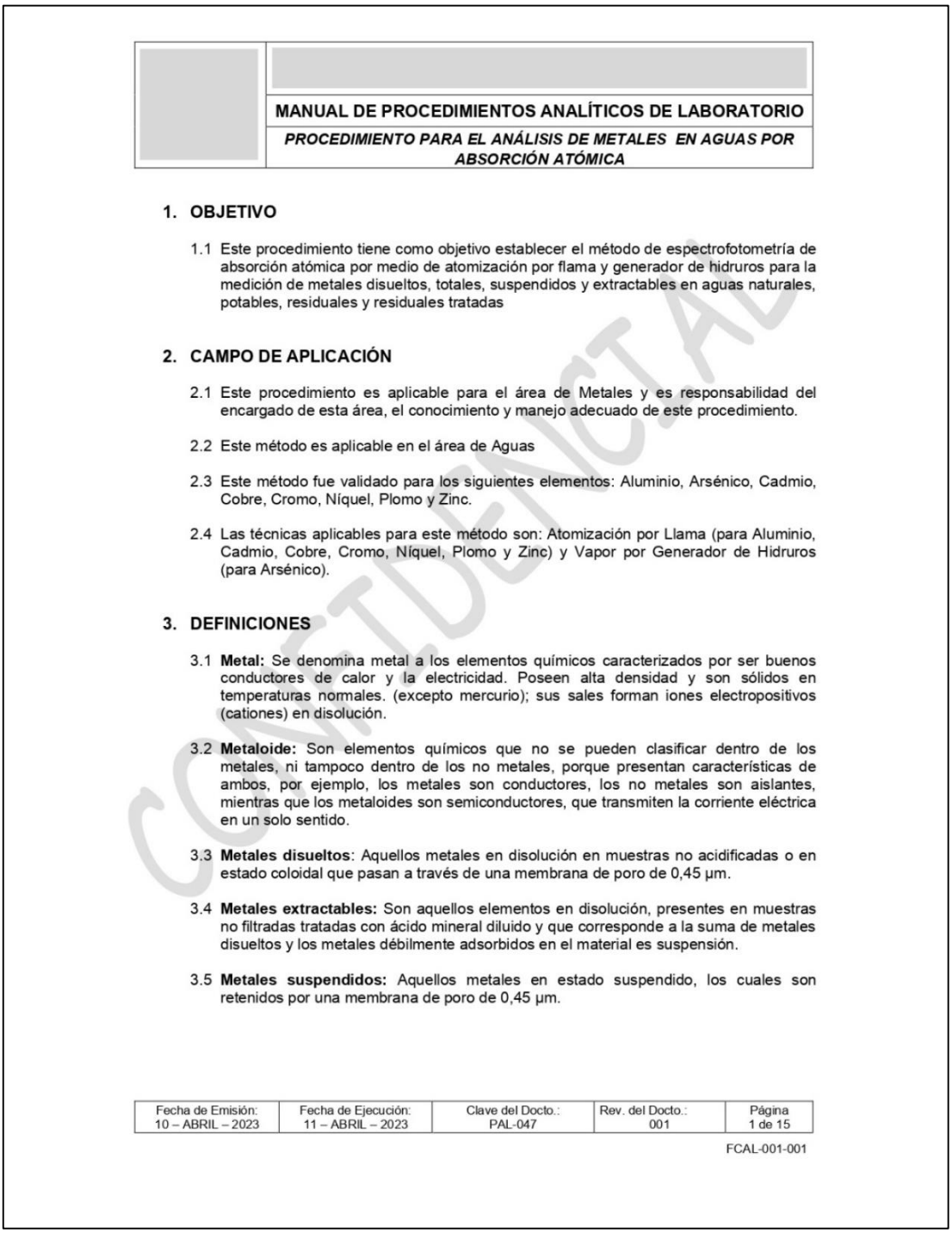
Nombre y/o Firma del Responsable de Tema

Nombre y/o Firma del Responsable del Sistema de Gestión

Página 1 de 1 FORG-010-002

Figura 21. Evaluación de la capacitación.

6. Se estableció un procedimiento interno para el método de análisis.



MANUAL DE PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS DE LABORATORIO

PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE METALES EN AGUAS POR ABSORCIÓN ATÓMICA

1. OBJETIVO

1.1 Este procedimiento tiene como objetivo establecer el método de espectrofotometría de absorción atómica por medio de atomización por flama y generador de hidruros para la medición de metales disueltos, totales, suspendidos y extractables en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas

2. CAMPO DE APLICACIÓN

2.1 Este procedimiento es aplicable para el área de Metales y es responsabilidad del encargado de esta área, el conocimiento y manejo adecuado de este procedimiento.

2.2 Este método es aplicable en el área de Aguas

2.3 Este método fue validado para los siguientes elementos: Aluminio, Arsénico, Cadmio, Cobre, Cromo, Níquel, Plomo y Zinc.

2.4 Las técnicas aplicables para este método son: Atomización por Llama (para Aluminio, Cadmio, Cobre, Cromo, Níquel, Plomo y Zinc) y Vapor por Generador de Hidruros (para Arsénico).

3. DEFINICIONES

3.1 **Metal:** Se denomina metal a los elementos químicos caracterizados por ser buenos conductores de calor y la electricidad. Poseen alta densidad y son sólidos en temperaturas normales. (excepto mercurio); sus sales forman iones electropositivos (cationes) en disolución.

3.2 **Metaloide:** Son elementos químicos que no se pueden clasificar dentro de los metales, ni tampoco dentro de los no metales, porque presentan características de ambos, por ejemplo, los metales son conductores, los no metales son aislantes, mientras que los metaloides son semiconductores, que transmiten la corriente eléctrica en un solo sentido.

3.3 **Metales disueltos**: Aquellos metales en disolución en muestras no acidificadas o en estado coloidal que pasan a través de una membrana de poro de 0,45 µm.

3.4 **Metales extractables:** Son aquellos elementos en disolución, presentes en muestras no filtradas tratadas con ácido mineral diluido y que corresponde a la suma de metales disueltos y los metales débilmente adsorbidos en el material es suspensión.

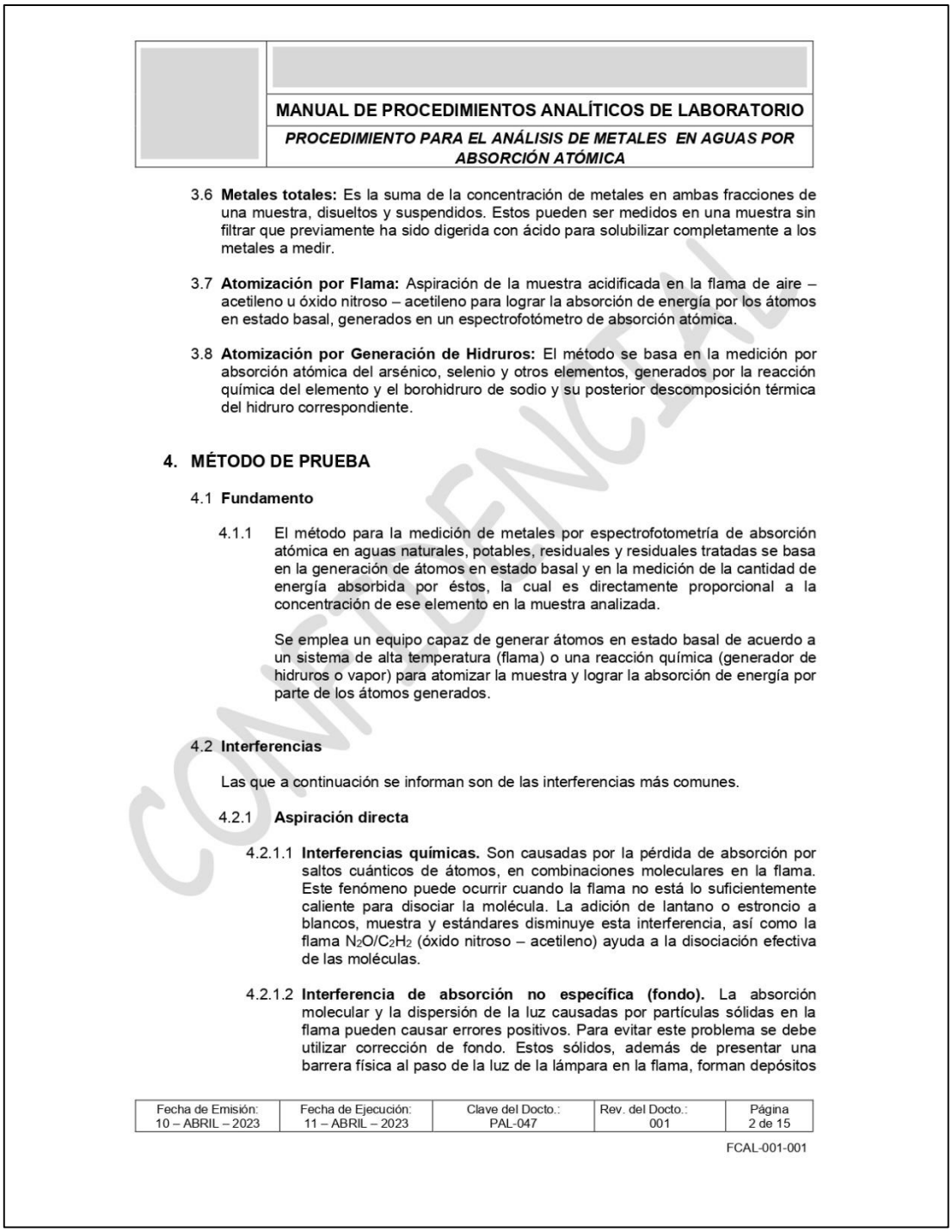
3.5 **Metales suspendidos:** Aquellos metales en estado suspendido, los cuales son retenidos por una membrana de poro de 0,45 µm.

Fecha de Emisión:	Fecha de Ejecución:	Clave del Docto.:	Rev. del Docto.:	Página
10 – ABRIL – 2023	11 – ABRIL – 2023	PAL-047	001	1 de 15

FCAL-001-001

CONFIDENCIAL

Figura 22. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 1).



MANUAL DE PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS DE LABORATORIO

PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE METALES EN AGUAS POR ABSORCIÓN ATÓMICA

3.6 **Metales totales:** Es la suma de la concentración de metales en ambas fracciones de una muestra, disueltos y suspendidos. Estos pueden ser medidos en una muestra sin filtrar que previamente ha sido digerida con ácido para solubilizar completamente a los metales a medir.

3.7 **Atomización por Flama:** Aspiración de la muestra acidificada en la flama de aire – acetileno u óxido nitroso – acetileno para lograr la absorción de energía por los átomos en estado basal, generados en un espectrofotómetro de absorción atómica.

3.8 **Atomización por Generación de Hidruros:** El método se basa en la medición por absorción atómica del arsénico, selenio y otros elementos, generados por la reacción química del elemento y el borohidruro de sodio y su posterior descomposición térmica del hidruro correspondiente.

4. MÉTODO DE PRUEBA

4.1 **Fundamento**

4.1.1 El método para la medición de metales por espectrofotometría de absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida por éstos, la cual es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra analizada.

Se emplea un equipo capaz de generar átomos en estado basal de acuerdo a un sistema de alta temperatura (flama) o una reacción química (generador de hidruros o vapor) para atomizar la muestra y lograr la absorción de energía por parte de los átomos generados.

4.2 **Interferencias**

Las que a continuación se informan son de las interferencias más comunes.

4.2.1 **Aspiración directa**

4.2.1.1 **Interferencias químicas.** Son causadas por la pérdida de absorción por saltos cuánticos de átomos, en combinaciones moleculares en la flama. Este fenómeno puede ocurrir cuando la flama no está lo suficientemente caliente para disociar la molécula. La adición de lantano o estroncio a blancos, muestra y estándares disminuye esta interferencia, así como la flama N_2O/C_2H_2 (óxido nitroso – acetileno) ayuda a la disociación efectiva de las moléculas.

4.2.1.2 **Interferencia de absorción no específica (fondo).** La absorción molecular y la dispersión de la luz causadas por partículas sólidas en la flama pueden causar errores positivos. Para evitar este problema se debe utilizar corrección de fondo. Estos sólidos, además de presentar una barrera física al paso de la luz de la lámpara en la flama, forman depósitos

Fecha de Emisión:	Fecha de Ejecución:	Clave del Docto.:	Rev. del Docto.:	Página
10 – ABRIL – 2023	11 – ABRIL – 2023	PAL-047	001	2 de 15

FCAL-001-001

CONFIDENCIAL

Figura 22a. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 2).

en la cabeza del quemador, sin embargo, esto se puede evitar aspirando continuamente agua acidulada.

4.2.1.3 **Interferencias de ionización.** Ocurren cuando la temperatura de la flama es lo suficientemente alta para generar la remoción de un electrón de su átomo neutral, generándose un ion con carga positiva. Este tipo de interferencias pueden controlarse generalmente con la adición de elementos fácilmente ionizables tales como Na, K y Cs en blancos, muestras y estándares.

4.2.1.4 **Interferencias físicas.** Están relacionadas con las diferentes propiedades existentes entre las muestras y los estándares. Las cuales pueden afectar a la aspiración y eficiencia de nebulización en el sistema de atomización. Si las disoluciones presentan diferencias de viscosidad y/o tensión superficial, la eficiencia de nebulización no será igual y los resultados analíticos se ven afectados. La presencia de otros compuestos, además del elemento de interés, puede afectar a los resultados analíticos. Estas interferencias pueden ser corregidas utilizando el método de estándar interno o adición de estándares.

Para las interferencias específicas de cada elemento en el análisis de metales por flama se recomienda ver el manual del fabricante.

4.2.2 **Generador de Hidruros**

4.2.2.1 Las interferencias en generador de hidruros se presentan por presencia de otros elementos o moléculas presentes en la muestra. Los efectos se ven reflejados en una disminución de la cantidad de hidruro formado y por lo tanto en una disminución de la señal analítica. La forma de eliminar este tipo de interferencias es modificando la concentración del ácido y/o del borohidruro de sodio.

Para las interferencias específicas de cada elemento en el análisis de metales por generador de hidruros, se recomienda ver el manual del fabricante.

4.3 **Muestreo, preservación y almacenamiento de muestras**

4.3.1 **Muestreo y preservación**
Debe tomarse un mínimo de 500 mL de muestra para metales genéricos en su mayoría, en un envase de polietileno o polipropileno y acidificar a pH menor de 2 con HNO_3 concentrado.

4.3.2 **Tratamiento en campo y/o laboratorio**
Para la medición de metales disueltos y/o suspendidos, tanto la muestra como los blancos deben filtrarse a través de una membrana de poro de 0,45 µm,

CONFIDENTIAL

Figura 22b. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 3).

previamente lavada con una disolución de ácido nítrico (1 %) y enjuagando con agua tipo I antes de utilizarse.

4.3.3 **Almacenamiento de la muestra**
Todas las muestras deben refrigerarse a 4,0 ºC ± 2,0 ºC hasta su análisis.

4.3.4 **Tiempo máximo previo al análisis**
El tiempo máximo previo al análisis es de 6 meses.

5. MATERIAL, EQUIPOS, REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A con certificado o en su caso debe ser verificado por el propio laboratorio.

5.1.1 Matraces volumétricos, de diferentes volúmenes.

5.1.2 Pipetas volumétricas tipo A o micropipetas (verificadas).

5.1.3 Papel filtro número 40 (o equivalente).

5.1.4 Membranas de filtración de nitrato de celulosa de 0,45 µm.

5.1.5 Cajas de Petri.

5.1.6 Materiales consumibles necesarios para el espectrofotómetro de absorción atómica, generador de hidruros y vapor.

5.1.7 Vidrio de reloj.

5.1.8 Viales de 100 mL.

5.2 Equipos

5.2.1 Balanza analítica con una resolución de 0,1 mg.

5.2.2 Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA). Con haz sencillo o doble haz, monocromador, corrector de fondo, fuente luminosa, detector de fotomultiplicador o estado sólido ajustable al ancho de banda espectral, intervalo de longitud de onda que contenga las longitudes de los analitos a cuantificar y provisto de una interfase con registrador o un adecuado sistema de datos, con capacidad de trabajar las técnicas de flama, y/o generación de hidruros.

CONFIDENCIAL

Figura 22c. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 4).

5.2.3 Lámparas de Aluminio, Arsénico, Cadmio, Cobre, Cromo, Níquel, Plomo y Zinc.

5.2.4 Horno de microondas, y/o autoclave, y/o placa de calentamiento.

5.2.5 Quemadores de 10 cm de 1 ranura, de 10 cm de 3 ranuras y para óxido nitroso de 5 cm o los recomendados por el fabricante del equipo.

5.2.6 Celda de cuarzo cilíndrica para el generador de hidruros o la recomendada por el fabricante del equipo.

5.3 **Reactivos y Patrones**

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo analítico, para las mediciones a nivel de trazas deberá utilizarse ácidos grado suprapuro o equivalente (no se mencionan todos los reactivos utilizados para eliminar interferencias y para características específicas de cada técnica).

5.3.1 Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:

	Agua Tipo I	Agua Tipo II
Tipo de Análisis	**Concentración en trazas intermedia y alta**	**Concentración intermedia y alta**
Resistividad MΩ/cm (megohm/cm) a 25°C	>10	>1.0
Conductividad (µS/cm a 25°C)	<0.1	<1.0
Para el análisis por flama se podrá utilizar agua tipo II, mientras que para análisis por generación de hidruros, vapor frío y horno de grafito se deberá emplear agua tipo I.		

5.3.2 Ácido Clorhídrico concentrado (HCl).

5.3.3 Ácido Nítrico concentrado (HNO_3).

5.3.4 Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4).

5.3.5 Ácido Nítrico concentrado grado suprapuro (HNO_3).

5.3.6 Peróxido de Hidrógeno al 30% (H_2O_2)

5.3.7 Aire comprimido libre de humedad, proporcionado por compresor o por cilindro.

5.3.8 Acetileno grado absorción atómica.

5.3.9 Argón grado alta pureza o ultra alta pureza.

CONFIDENCIAL

Figura 22d. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 5).

5.3.10 Nitrógeno grado alta pureza o ultra alta pureza.

5.3.11 Óxido nitroso grado absorción atómica.

5.3.12 Disolución patrón (certificada y/o preparada en el laboratorio de 1 g/L ó 1 g/kg ó 1000 mg/L) de: de Aluminio, Arsénico, Cadmio, Cobre, Cromo, Níquel, Plomo y Zinc.

5.4 **Soluciones**
Las siguientes soluciones son de relevancia para el análisis de Arsénico.

5.4.1 Disolución de Yoduro de Potasio – ácido ascórbico: Disolver 3 g de yoduro de potasio y 5 g de ácido ascórbico en 100 mL de agua en matraz volumétrico.

5.4.2 Disolución de borohidruro de sodio ($NaBH_4$) en hidróxido de sodio (NaOH): Disuelva 10 g de $NaBH_4$ en 1000 mL de NaOH 0.1 N.

5.4.3 NaOH 0.1 N: Disuelva 4 g de NaOH y afore a 1 L.

6. SEGURIDAD E HIGIENE

6.1 **Seguridad**

6.1.1 Para el muestreo se necesita tener los cuidados que se establecen en la norma mexicana NMX-AA-003.

6.1.2 No se ha determinado la carcinogenicidad de todos los reactivos con precisión, por lo que cada sustancia química debe tratarse como potencialmente peligrosa para la salud. La exposición a estas sustancias debe reducirse al menor nivel posible.

6.1.3 Este método puede no mencionar todas las normas de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las normas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las substancias químicas especificadas en este método. Debe tenerse un archivo de referencia de las hojas de información de seguridad, el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.

6.1.4 El borohidruro de sodio es una sustancia tóxica, inflamable y corrosiva.

6.1.5 Se requiere el uso de una campana de extracción, ropa de protección, lentes de seguridad y mascarilla cuando se preparan las disoluciones donde las reacciones entre el disolvente y el soluto son exotérmicas, esto es, óxido de lantano en solución ácida. Se requieren iguales precauciones cuando se diluyen ácidos fuertes, debe evitarse el contacto con la piel y vías respiratorias.

CONFIDENCIAL

Figura 22e. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 6).

6.1.6 Se requiere de un sistema de ventilación permanente para eliminar una gran cantidad de gases calientes y algunas veces tóxicos producidos por el quemador durante la operación del instrumento. Como el acetileno es un gas combustible deberán tomarse las precauciones adecuadas cuando se use. Para evitar explosiones, nunca pase el acetileno a través de instalaciones o tuberías de cobre o aleaciones con alto contenido de cobre (latón, bronce). Si el espectrofotómetro no está equipado con un escudo protector, el operador deberá usar lentes de seguridad para atenuar la luz ultravioleta emitida por la flama. El óxido nitroso es un gas que se usa como anestésico, por lo que el lugar debe estar bien ventilado.

6.1.7 Los gases oxidantes deben separarse de los gases reductores.

6.1.8 Seguir cuidadosamente las guías de operación del fabricante del equipo para optimizar la velocidad del flujo de gas. Si no se emplean las precauciones adecuadas, puede resultar una combustión peligrosa dentro de la cámara de mezcla de los gases.

6.1.9 Para evitar explosiones en la línea, no permitir que la presión de llegada del acetileno al instrumento exceda 103,42 kPa (1,06 kg/cm^2) [15 psi (libras/pulgada cuadrada, por sus siglas en inglés, se refiere a libras fuerza)].

Cuando se usa óxido nitroso como oxidante, debe utilizarse una cabeza de quemador de 50,8 mm de longitud, ya que utilizando una cabeza de 101,6 mm [4 plg (pulgadas)] ocurre un regreso de la flama. La flama de óxido nitroso debe encenderse usando primero una combinación de aire-acetileno y luego cambiar a óxido nitroso-acetileno. El óxido nitroso nunca debe pasarse a través de líneas que contengan residuos de aceites o grasas, ya que puede causar una explosión.

6.1.10 Revisar que el tubo del drenaje de la cámara de mezcla de gas esté lleno con agua antes de comenzar cualquier análisis. Se recomienda el uso de una trampa de seguridad o de cualquier válvula. Siga las instrucciones del fabricante para mantener una presión positiva en el sello del líquido.

6.1.11 Dada la alta toxicidad del berilio, plomo, cadmio, níquel, mercurio, antimonio, plata, bario y cromo, así como todos los pasos de preparación y digestión de las muestras, extremar las precauciones de manejo de todas las disoluciones y utilizar un cuarto bien ventilado.

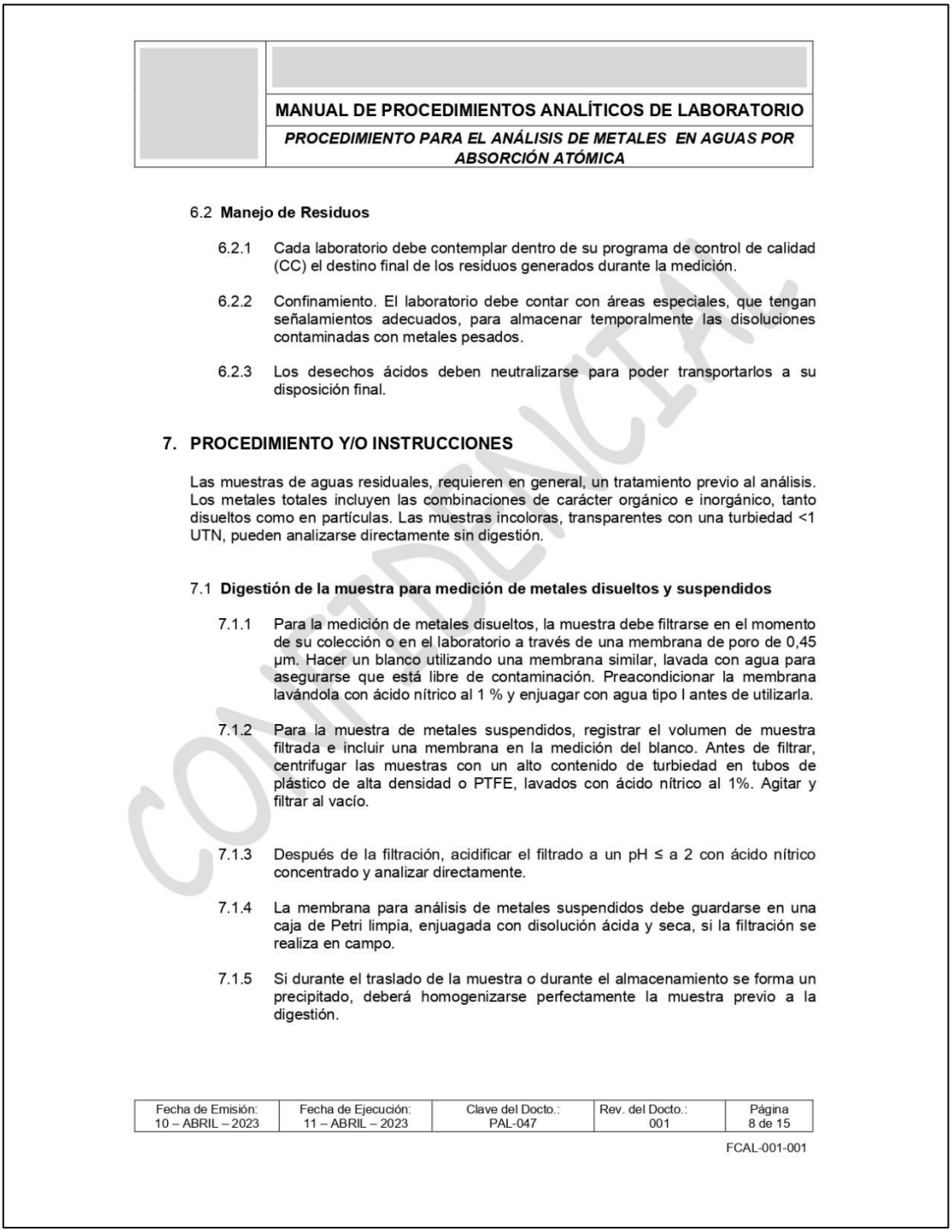
6.1.12 El arsénico, el selenio y sus correspondientes hidruros son tóxicos. Manéjese con cuidado.

6.1.13 Los compuestos del antimonio son irritantes para la piel y las membranas de las mucosas.

6.1.14 La inhalación de los vapores de manganeso ha sido reportada como tóxico para el ser humano.

CONFIDENCIAL

Figura 22f. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 7).



MANUAL DE PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS DE LABORATORIO

PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE METALES EN AGUAS POR ABSORCIÓN ATÓMICA

6.2 **Manejo de Residuos**

6.2.1 Cada laboratorio debe contemplar dentro de su programa de control de calidad (CC) el destino final de los residuos generados durante la medición.

6.2.2 Confinamiento. El laboratorio debe contar con áreas especiales, que tengan señalamientos adecuados, para almacenar temporalmente las disoluciones contaminadas con metales pesados.

6.2.3 Los desechos ácidos deben neutralizarse para poder transportarlos a su disposición final.

7. PROCEDIMIENTO Y/O INSTRUCCIONES

Las muestras de aguas residuales, requieren en general, un tratamiento previo al análisis. Los metales totales incluyen las combinaciones de carácter orgánico e inorgánico, tanto disueltos como en partículas. Las muestras incoloras, transparentes con una turbiedad <1 UTN, pueden analizarse directamente sin digestión.

7.1 **Digestión de la muestra para medición de metales disueltos y suspendidos**

7.1.1 Para la medición de metales disueltos, la muestra debe filtrarse en el momento de su colección o en el laboratorio a través de una membrana de poro de 0,45 µm. Hacer un blanco utilizando una membrana similar, lavada con agua para asegurarse que está libre de contaminación. Preacondicionar la membrana lavándola con ácido nítrico al 1 % y enjuagar con agua tipo I antes de utilizarla.

7.1.2 Para la muestra de metales suspendidos, registrar el volumen de muestra filtrada e incluir una membrana en la medición del blanco. Antes de filtrar, centrifugar las muestras con un alto contenido de turbiedad en tubos de plástico de alta densidad o PTFE, lavados con ácido nítrico al 1%. Agitar y filtrar al vacío.

7.1.3 Después de la filtración, acidificar el filtrado a un pH ≤ a 2 con ácido nítrico concentrado y analizar directamente.

7.1.4 La membrana para análisis de metales suspendidos debe guardarse en una caja de Petri limpia, enjuagada con disolución ácida y seca, si la filtración se realiza en campo.

7.1.5 Si durante el traslado de la muestra o durante el almacenamiento se forma un precipitado, deberá homogenizarse perfectamente la muestra previo a la digestión.

Fecha de Emisión:	Fecha de Ejecución:	Clave del Docto.:	Rev. del Docto.:	Página
10 – ABRIL – 2023	11 – ABRIL – 2023	PAL-047	001	8 de 15

FCAL-001-001

CONFIDENCIAL

Figura 22g. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 8).

7.1.6 Para la digestión de la muestra colocar en una campana de extracción, la parrilla de calentamiento y el matraz Erlenmeyer o vaso de precipitado de 150 mL, transferir la membrana y añadir 4 mL de ácido nítrico concentrado. Incluir un filtro para la medición del blanco y uno para el estándar de digestión. Cubrir con vidrio de reloj y calentar. Incrementar la temperatura para la digestión completa de la membrana.

7.1.7 Calentar casi a sequedad evitando que hierva la muestra, enfriar y lavar el vidrio de reloj con agua y añadir otros 3 mL de ácido nítrico concentrado. Cubrir y continuar calentando hasta digestión completa, generalmente es cuando adquiere una apariencia cristalina o no cambia con la adición del ácido.

7.1.8 Evaporar casi a sequedad (aproximadamente 2 mL), enfriar y lavar el vidrio de reloj con agua, añadir 10 mL de ácido clorhídrico (1:1) y 15 mL de agua por cada 100 mL de muestra y calentar por otros 15 min para redisolver precipitados que se hallan formado. En 7.1.6, 7.1.7 y 7.1.8 puede haber cambios en el tratamiento si se utilizan otros equipos de digestión (autoclaves u hornos de microondas).

7.1.9 Enfriar, lavar las paredes del vaso y vidrio reloj con agua y filtrar para remover el material insoluble que pueda tapar el nebulizador. Ajustar el volumen basado en el número de metales por analizar y cuantificar.

7.2 **Preparación de la muestra para la medición de metales totales por digestión en parrilla de calentamiento y en vaso abierto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas**

7.2.1 Homogeneizar perfectamente la muestra, verificando que no existan sólidos adheridos en el fondo del contenedor. Inmediatamente después tomar una alícuota de 50 mL a 100 mL dependiendo de la naturaleza de la muestra, y transferir a un vaso de precipitados para digestión.

7.2.2 Añadir 3 mL de ácido nítrico concentrado y calentar en una placa, evaporar, cuidando que no hierva, hasta aproximadamente de 2 mL a 5 mL de muestra y enfriar.

7.2.3 Adicionar 5 mL de ácido nítrico concentrado, cubrir con un vidrio de reloj y pasar nuevamente la muestra a la placa de calentamiento. Incrementar la temperatura de calentamiento hasta que exista reflujo de vapores. Continuar calentando y en caso de ser necesario, agregar mayor cantidad de ácido nítrico concentrado y continuar la digestión hasta que sea completa (cuando la muestra tenga apariencia cristalina constante) retirar la muestra y enfriar.

7.2.4 Por cada 100 mL de volumen de disolución final, adicionar 10 mL de ácido clorhídrico (1:1) y 15 mL de agua. Calentar la muestra sin llegar a ebullición por espacio de 15 min para disolver precipitados o residuos resultantes de la evaporación y llevar al aforo correspondiente (de 50 mL a 100 mL).

CONFIDENCIAL

Figura 22h. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 9).

7.3 **Preparación de muestras para la medición de Arsénico Total**

7.3.1 Reducción de As (V) a As (III)
Agregue una alícuota de 25 mL de muestra digerida o sin digerir a un matraz de 150 mL agregue 20 mL de ácido clorhídrico y 4 mL de solución de KI-acido ascórbico, caliente por 15 minutos en baño de agua a 50 °C, enfriar la disolución de la muestra y transferir cuantitativamente a un matraz de aforación de 100 mL. Afore con agua y proceda de acuerdo a 7.4.

7.4 **Calibración**

7.4.1 Proceder de acuerdo al POEAA-004 "Procedimiento de Operación del Equipo de Absorción Atómica (Thermo Scientific)".

7.4.2 Encienda el espectrofotómetro Thermo Scientific M6 y abra las líneas de gases a las presiones recomendadas:

Gas	Presión recomendada	Rango de presiones
Acetileno	13.0 psi	7.0 – 15.0 psi
Aire	40.0 psi	40.0 – 65.0 psi
Nitrógeno	13.0 psi	10.0 – 40.0 psi
Óxido Nitroso	12.0 psi	11.6 – 14.6 psi

NOTA: Para análisis de *Aluminio y Cromo* utilizar gas Acetileno-Óxido Nitroso. Para análisis de *Cadmio, Cobre, Níquel, Plomo y Zinc* utilizar gas Aire-Acetileno. Para análisis de *Arsénico* utilizar gas Nitrógeno para generador de hidruros y flama de Aire-Acetileno para calentar el vapor.

7.4.3 Calibrar el espectrofotómetro de absorción atómica de acuerdo a lo indicado en el POEAA-004.

7.4.4 Construir una gráfica con los valores de concentración y señal obtenida de los estándares para cada uno de los analitos, de acuerdo a las siguientes tablas.

Para análisis de *Aluminio, Cadmio, Cobre, Cromo, Níquel, Plomo y Zinc*:

Estándar	Concentración
Blanco	0.0 mg/L
STD 1	0.2 mg/L
STD 2	0.5 mg/L
STD 3	1.0 mg/L
STD 4	1.5 mg/L
STD 5	2.0 mg/L
STD 6	3.0 mg/L

CONFIDENCIAL

Figura 22i. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 10).

Para análisis de *Arsénico*:

Estándar	Concentración
Blanco	0.00 mg/L
STD 1	0.02 mg/L
STD 2	0.04 mg/L
STD 3	0.06 mg/L
STD 4	0.08 mg/L
STD 5	0.10 mg/L
STD 6	0.20 mg/L

7.4.5 Aspire los 6 estándares de concentración de acuerdo al analito y registrar las absorbancias.

7.4.6 Realizar las gráficas de las curvas de calibración de acuerdo a las concentraciones de cada uno de los estándares y de la respuesta obtenida para cada una de ellos de acuerdo al intervalo de trabajo seleccionado.

7.4.7 Aceptando la curva de calibración cuando ésta tenga un coeficiente de correlación mayor o igual a 0.995

7.5 **Lectura de muestras.**

Aspire muestras y blancos, tomando las lecturas por triplicado y tomar el promedio para realizar los cálculos. Si es necesario diluya la(s) muestra(s) para ajustarlas al intervalo de concentración de la curva de calibración.

8. CÁLCULOS

8.1 Calcular la concentración de la muestra por medio de la ecuación de la recta que se obtiene de las curvas de calibración empleando la siguiente ecuación:

$$Y = mx + b$$

Donde:

Y es la absorbancia de la muestra ya procesada;
m es la pendiente (coeficiente de absortividad), y
b es la ordenada al origen.

CONFIDENCIAL

Figura 22j. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 11).

Despejar X que debe ser la concentración de la muestra procesada y tomar en cuenta los factores de dilución que se realicen en cada uno de los metales según la técnica utilizada, y se debe obtener la concentración del metal en la muestra, quedando la ecuación despejada de la siguiente manera:

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

8.2 El valor del blanco, si lo hay, se resta a cada muestra:

$$mg/L\ (c\ A) = mg/L\ (A) - mg/L\ (B)$$

Donde:

$mg/L\ (c\ A)$	es la concentración de la muestra corregida.
$mg/L\ (A)$	es el resultado del analito obtenido por el equipo.
$mg/L\ (B)$	es el resultado del blanco.

8.3 Reporte de resultados
No se deben reportar concentraciones de elementos por debajo del límite de cuantificación.

Reportar los resultados del análisis en mg/L.

9. CONTROL DE CALIDAD.

9.1 Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad (CC) formal, que cumpla con lo establecido en la norma NMX-AA-115-SCFI (véase 2 Referencias).

9.2 El laboratorio debe mantener los siguientes registros:

- Los nombres de los analistas que realizaron los análisis.
- Las bitácoras manuscritas o electrónicas del analista y del equipo, las cuales deberán contener mínimo la siguiente información:

a) Fecha del análisis.
b) Identificación y descripción de la muestra.
c) Código del procedimiento utilizado.
d) Cantidad de muestra utilizada.
e) Número de muestras de control de calidad analizadas.
f) Curvas de calibración de los elementos cuantificados.
g) Evidencia de la aceptación o rechazo del lote analítico, de acuerdo a los criterios de aceptación de los controles de calidad.

CONFIDENCIAL

Figura 22k. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 12).

Además, el laboratorio debe mantener la información original reportada por los equipos de forma impresa y/o en algún medio de almacenamiento electrónico, de tal forma que permita a un evaluador externo reconstruir cada medición mediante el seguimiento de la información desde la recepción de la muestra hasta el resultado final.

9.3 **Verificación de la calibración**

9.3.1 Cada vez que se adquiera nuevo material volumétrico debe de realizarse la verificación de éste tomando una muestra representativa del lote adquirido.

9.3.2 Verificar la calibración de la balanza analítica.

9.3.3 Verificación del espectrofotómetro de absorción atómica (cada vez que se utilice).

9.3.3.1 Aspiración directa (aire-acetileno y/o óxido nitroso-acetileno)
Este método es aplicable para la medición de aluminio, cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo y zinc (además de otros elementos de interés en el análisis de agua).

9.3.3.1.1 Encender el equipo y conectar la lámpara para el metal que se va a medir.

9.3.3.1.2 Optimizar el instrumento de acuerdo a las instrucciones del fabricante.

9.3.3.1.3 Esperar de 10 min a 20 min para que se estabilice el equipo, una vez encendida la lámpara.

9.3.3.1.4 Ajustar las condiciones de la flama aire-acetileno de acuerdo a las indicaciones del fabricante. Encender la flama. Permitir que el sistema alcance el equilibrio de temperatura.

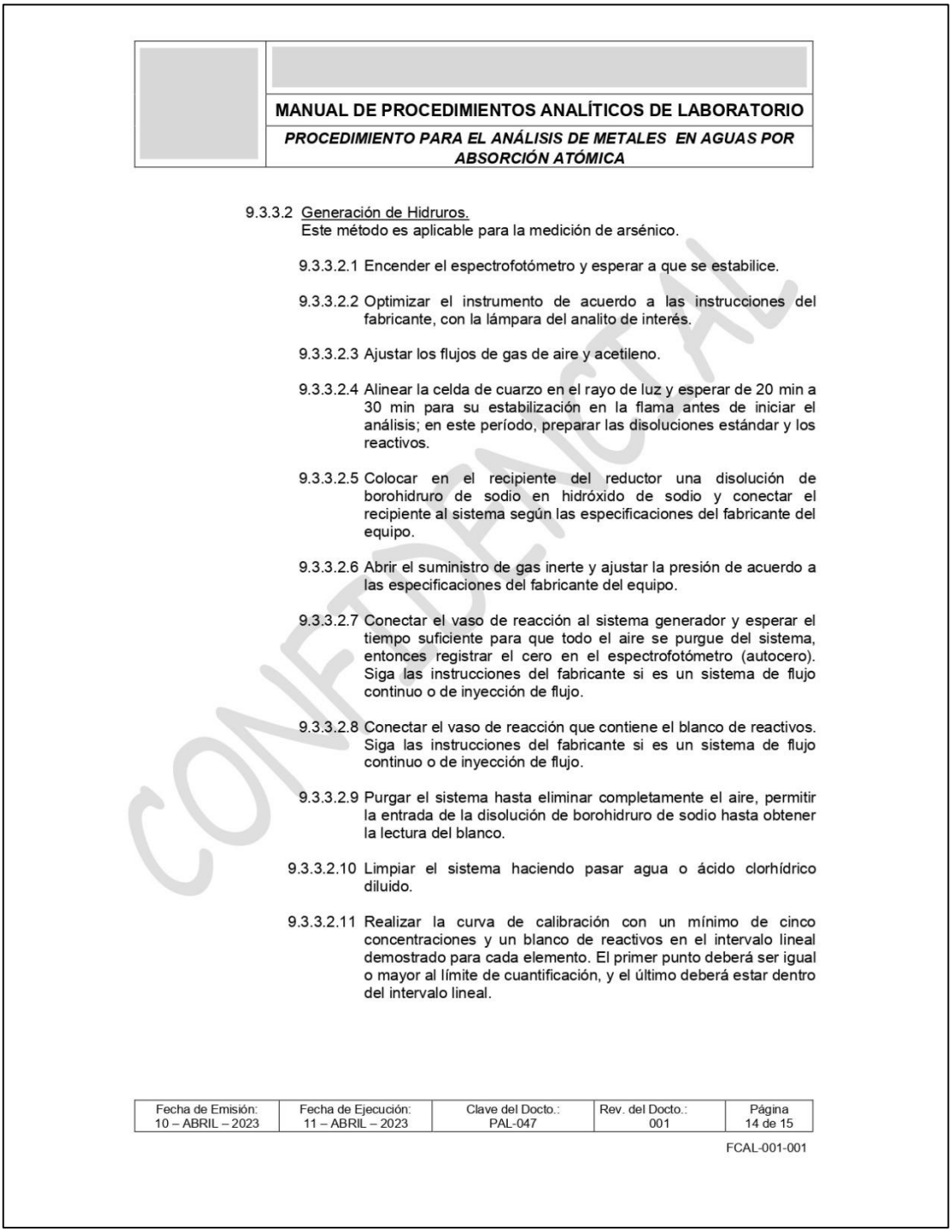
9.3.3.1.5 Aspirar un blanco de reactivos (matriz libre de analitos a la cual se le agregan todos los reactivos en los mismos volúmenes y proporciones usadas en el procesamiento de la muestra).

9.3.3.1.6 Aspirar una disolución estándar del metal a analizar, ajustar la velocidad de flujo del nebulizador hasta obtener la máxima sensibilidad, así como ajustar el quemador horizontal y verticalmente hasta obtener la máxima respuesta.

9.3.3.1.7 Realizar la curva de calibración con un mínimo de cinco concentraciones y un blanco de reactivos en el intervalo lineal para cada elemento. El primer punto debe ser igual o mayor al límite de cuantificación, y el último debe estar dentro del intervalo lineal.

CONFIDENCIAL

Figura 22l Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 13).



MANUAL DE PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS DE LABORATORIO

PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE METALES EN AGUAS POR ABSORCIÓN ATÓMICA

9.3.3.2 Generación de Hidruros.
Este método es aplicable para la medición de arsénico.

9.3.3.2.1 Encender el espectrofotómetro y esperar a que se estabilice.

9.3.3.2.2 Optimizar el instrumento de acuerdo a las instrucciones del fabricante, con la lámpara del analito de interés.

9.3.3.2.3 Ajustar los flujos de gas de aire y acetileno.

9.3.3.2.4 Alinear la celda de cuarzo en el rayo de luz y esperar de 20 min a 30 min para su estabilización en la flama antes de iniciar el análisis; en este período, preparar las disoluciones estándar y los reactivos.

9.3.3.2.5 Colocar en el recipiente del reductor una disolución de borohidruro de sodio en hidróxido de sodio y conectar el recipiente al sistema según las especificaciones del fabricante del equipo.

9.3.3.2.6 Abrir el suministro de gas inerte y ajustar la presión de acuerdo a las especificaciones del fabricante del equipo.

9.3.3.2.7 Conectar el vaso de reacción al sistema generador y esperar el tiempo suficiente para que todo el aire se purgue del sistema, entonces registrar el cero en el espectrofotómetro (autocero). Siga las instrucciones del fabricante si es un sistema de flujo continuo o de inyección de flujo.

9.3.3.2.8 Conectar el vaso de reacción que contiene el blanco de reactivos. Siga las instrucciones del fabricante si es un sistema de flujo continuo o de inyección de flujo.

9.3.3.2.9 Purgar el sistema hasta eliminar completamente el aire, permitir la entrada de la disolución de borohidruro de sodio hasta obtener la lectura del blanco.

9.3.3.2.10 Limpiar el sistema haciendo pasar agua o ácido clorhídrico diluido.

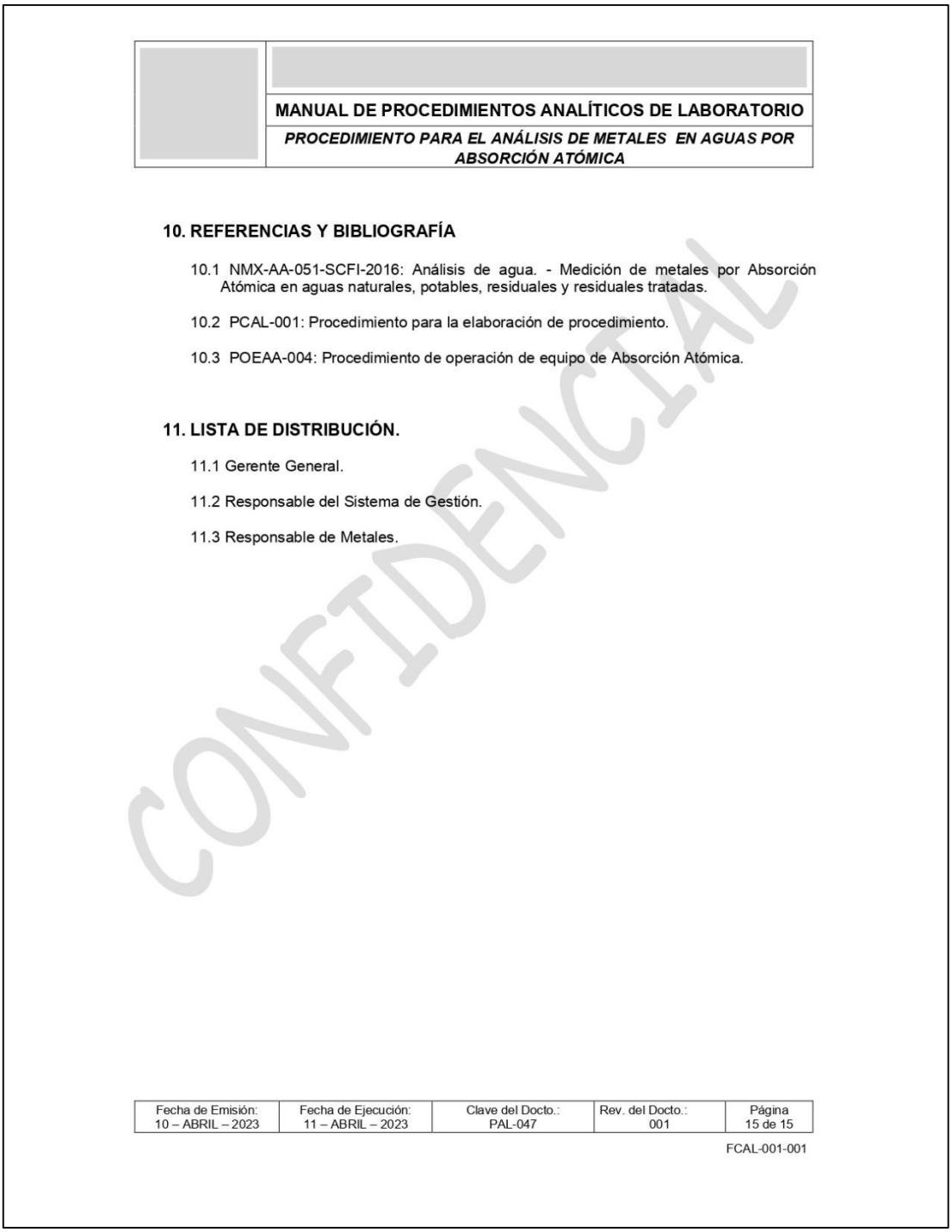
9.3.3.2.11 Realizar la curva de calibración con un mínimo de cinco concentraciones y un blanco de reactivos en el intervalo lineal demostrado para cada elemento. El primer punto deberá ser igual o mayor al límite de cuantificación, y el último deberá estar dentro del intervalo lineal.

CONFIDENCIAL

Fecha de Emisión:	Fecha de Ejecución:	Clave del Docto.:	Rev. del Docto.:	Página
10 – ABRIL – 2023	11 – ABRIL – 2023	PAL-047	001	14 de 15

FCAL-001-001

Figura 22m. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 14).



MANUAL DE PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS DE LABORATORIO

PROCEDIMIENTO PARA EL ANÁLISIS DE METALES EN AGUAS POR ABSORCIÓN ATÓMICA

10. REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

10.1 NMX-AA-051-SCFI-2016: Análisis de agua. - Medición de metales por Absorción Atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

10.2 PCAL-001: Procedimiento para la elaboración de procedimiento.

10.3 POEAA-004: Procedimiento de operación de equipo de Absorción Atómica.

11. LISTA DE DISTRIBUCIÓN.

11.1 Gerente General.

11.2 Responsable del Sistema de Gestión.

11.3 Responsable de Metales.

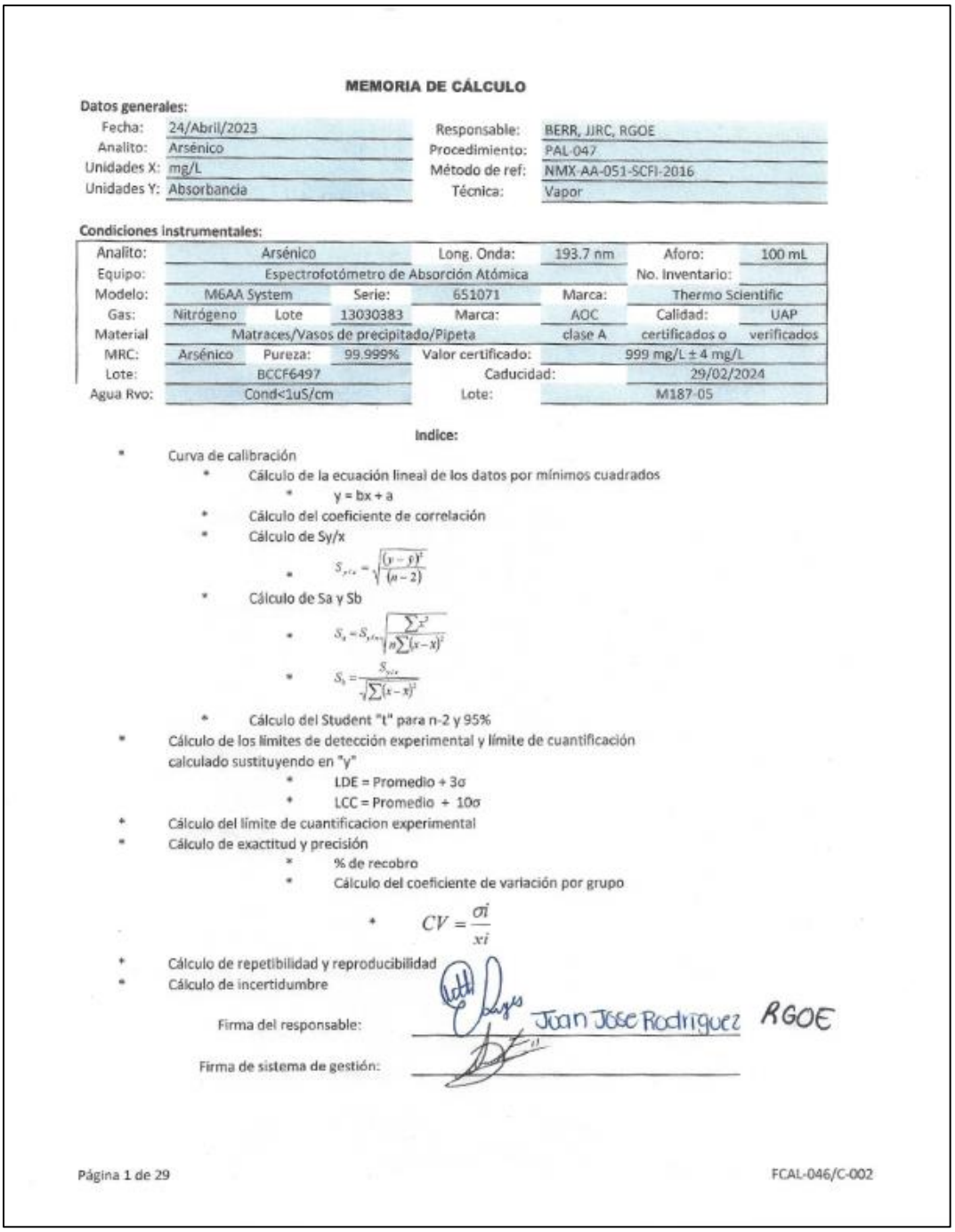
CONFIDENCIAL

Fecha de Emisión:	Fecha de Ejecución:	Clave del Docto.:	Rev. del Docto.:	Página
10 – ABRIL – 2023	11 – ABRIL – 2023	PAL-047	001	15 de 15

FCAL-001-001

Figura 22n. Procedimiento para el análisis de metales por absorción atómica (Pág. 15).

7. Pruebas Iniciales de Desempeño (incluyendo las pruebas de repetibilidad y reproducibilidad).



MEMORIA DE CÁLCULO

Datos generales:

Fecha:	24/Abril/2023	Responsable:	BERR, JJRC, RGOE
Analito:	Arsénico	Procedimiento:	PAL-047
Unidades X:	mg/L	Método de ref:	NMX-AA-051-SCFI-2016
Unidades Y:	Absorbancia	Técnica:	Vapor

Condiciones instrumentales:

Analito:	Arsénico			Long. Onda:	193.7 nm	Aforo:	100 mL
Equipo:	Espectrofotómetro de Absorción Atómica					No. Inventario:	
Modelo:	M6AA System		Serie:	651071	Marca:	Thermo Scientific	
Gas:	Nitrógeno	Lote	13030383	Marca:	AOC	Calidad:	UAP
Material	Matraces/Vasos de precipitado/Pipeta				clase A	certificados o	verificados
MRC:	Arsénico	Pureza:	99.999%	Valor certificado:	999 mg/L ± 4 mg/L		
Lote:	BCCF6497			Caducidad:	29/02/2024		
Agua Rvo:	Cond<1uS/cm			Lote:	M187-05		

Indice:

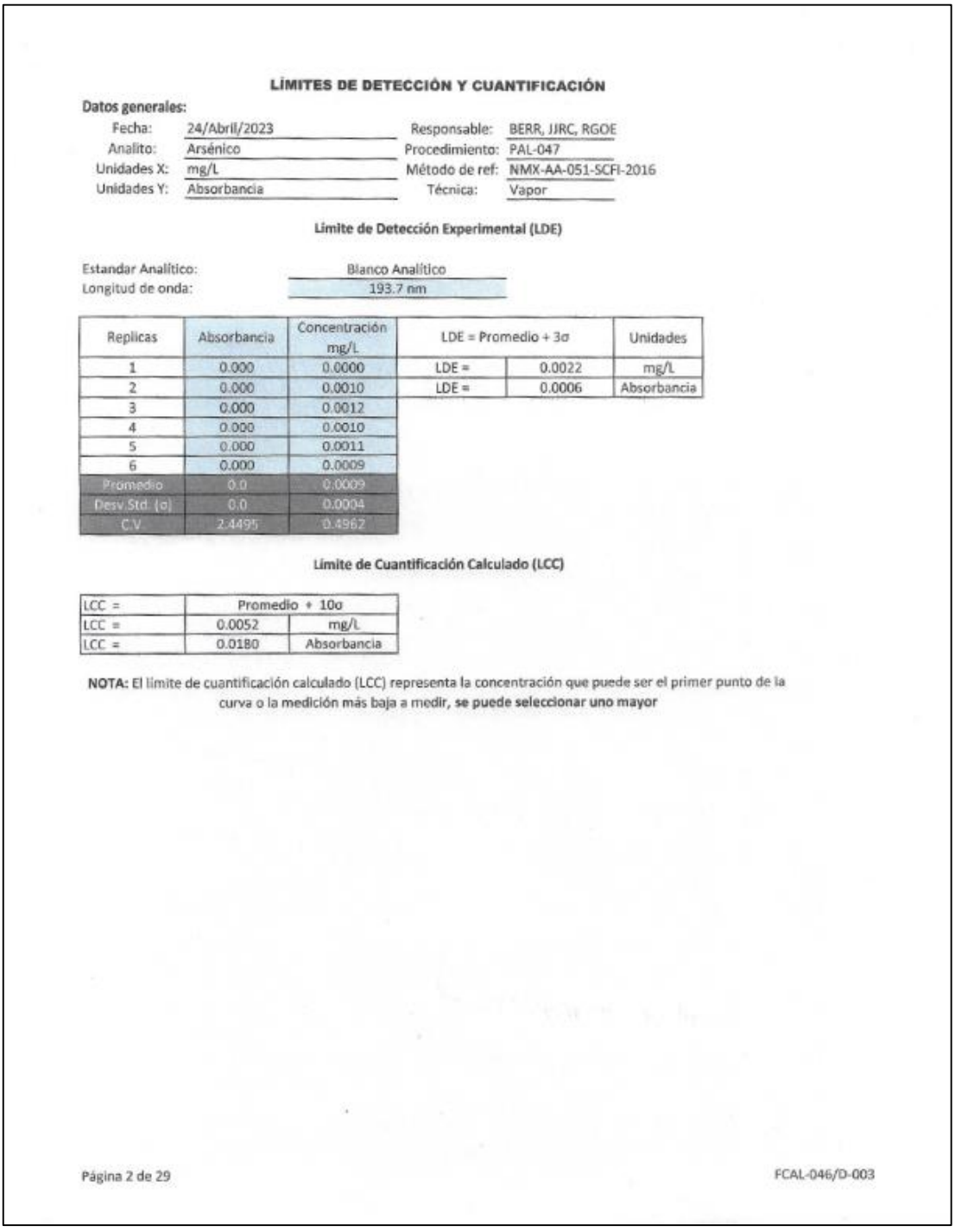
- Curva de calibración
  - Cálculo de la ecuación lineal de los datos por mínimos cuadrados
    - $y = bx + a$
  - Cálculo del coeficiente de correlación
  - Cálculo de Sy/x
    - $S_{y/x} = \sqrt{\frac{(y-\hat{y})^2}{(n-2)}}$
  - Cálculo de Sa y Sb
    - $S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum x^2}{n\sum(x-\bar{x})^2}}$
    - $S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2}}$
  - Cálculo del Student "t" para n-2 y 95%
- Cálculo de los límites de detección experimental y límite de cuantificación calculado sustituyendo en "y"
  - LDE = Promedio + 3σ
  - LCC = Promedio + 10σ
- Cálculo del límite de cuantificacion experimental
- Cálculo de exactitud y precisión
  - % de recobro
  - Cálculo del coeficiente de variación por grupo
    - $CV = \frac{\sigma i}{xi}$
- Cálculo de repetibilidad y reproducibilidad
- Cálculo de incertidumbre

Firma del responsable: Juan José Rodríguez RGOE

Firma de sistema de gestión:

Página 1 de 29 FCAL-046/C-002

Figura 23. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 1).



LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Datos generales:

Fecha:	24/Abril/2023	Responsable:	BERR, JJRC, RGOE
Analito:	Arsénico	Procedimiento:	PAL-047
Unidades X:	mg/L	Método de ref:	NMX-AA-051-SCFI-2016
Unidades Y:	Absorbancia	Técnica:	Vapor

Límite de Detección Experimental (LDE)

Estandar Analítico: Blanco Analítico
Longitud de onda: 193.7 nm

Replicas	Absorbancia	Concentración mg/L	LDE = Promedio + 3σ		Unidades
1	0.000	0.0000	LDE =	0.0022	mg/L
2	0.000	0.0010	LDE =	0.0006	Absorbancia
3	0.000	0.0012			
4	0.000	0.0010			
5	0.000	0.0011			
6	0.000	0.0009			
Promedio	0.0	0.0009			
Desv.Std. (σ)	0.0	0.0004			
C.V	2.4495	0.4962			

Límite de Cuantificación Calculado (LCC)

LCC =	Promedio + 10σ	
LCC =	0.0052	mg/L
LCC =	0.0180	Absorbancia

NOTA: El límite de cuantificación calculado (LCC) representa la concentración que puede ser el primer punto de la curva o la medición más baja a medir, **se puede seleccionar uno mayor**

Página 2 de 29 FCAL-046/D-003

Figura 23a. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 2).

Límite de Cuantificación Experimental o del Método

Se determina a partir del análisis de 10 muestras conteniendo la concentración del analito de acuerdo al Límite de Cuantificación Calculado o en un valor mayor al LCC

Punto 1 = 0.02 mg/L

El criterio de Aceptación/Rechazo de la Exactitud del Método NMX-AA-051-SCFI-2016 es mediante el % de recobro del analito Arsénico

Replicas	Absorbancia	Concentración mg/L	Recobro	Error Analitico	Sesgo	Criterio de Aceptación
1	0.006	0.0200	100%	0%	0.0000	Si cumple
2	0.006	0.0205	103%	2%	0.0005	Si cumple
3	0.006	0.0210	105%	5%	0.0010	Si cumple
4	0.005	0.0189	95%	-6%	-0.0011	Si cumple
5	0.006	0.0209	105%	4%	0.0009	Si cumple
6	0.005	0.0197	99%	-2%	-0.0003	Si cumple
Promedio	0.006	0.0202	101%	1%	0.0002	
Desv.Std. (σ)	0.001	0.0008	4%	4%	0.0007	

El criterio de Aceptacion/Rechazo es por medio del %RSD (% de la desviación estandar relativa)

Cantidad obtenida de A Concentración mg/L	Cantidad obtenida de B Concentración mg/L	Rango	Promedio	Desv.Std. (σ)	%RSD	Criterio de Aceptación
0.0200	0.0205	0.0005	0.0203	0.0004	2%	Si cumple
0.0205	0.0210	0.0005	0.0208	0.0004	2%	Si cumple
0.0210	0.0189	0.0021	0.0200	0.0015	7%	Si cumple
0.0189	0.0209	0.0020	0.0199	0.0014	7%	Si cumple
0.0209	0.0200	0.0009	0.0205	0.0006	3%	Si cumple

Conclusión: Mediante las replicas realizadas en el Límite de Cuantificación Experimental, equivalente a la concentración de 0.02 mg/L se concluye que el método en las cercanias del Límite de Cuantificación Experimental (LCE):

El método es exacto y preciso

dedido a que si cumple con los criterios de Aceptación/Rechazo que establece el método NMX-AA-051-SCFI-2016 para el analito de Arsénico

Página 3 de 29 FCAL-046/D-003

Figura 23b. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 3).

Precisión y Exactitud en el Intervalo de Trabajo

El LMP del analito Arsénico de acuerdo con la NOM-002-SEMARNAT-1996
es de 0.5 mg/L

El cual es equivalente a 0.005 mg/L aprox. 0.005 mg/L

Vol. De Aforo = 100 mL
Vol. Muestreado = 1 L

Por lo que se determina que nuestro intervalo lineal de trabajo teórico es
desde 0.02 hasta 0.2 mg/L

Se realiza la evaluación en el punto bajo, medio y alto, los cuales corresponden a:

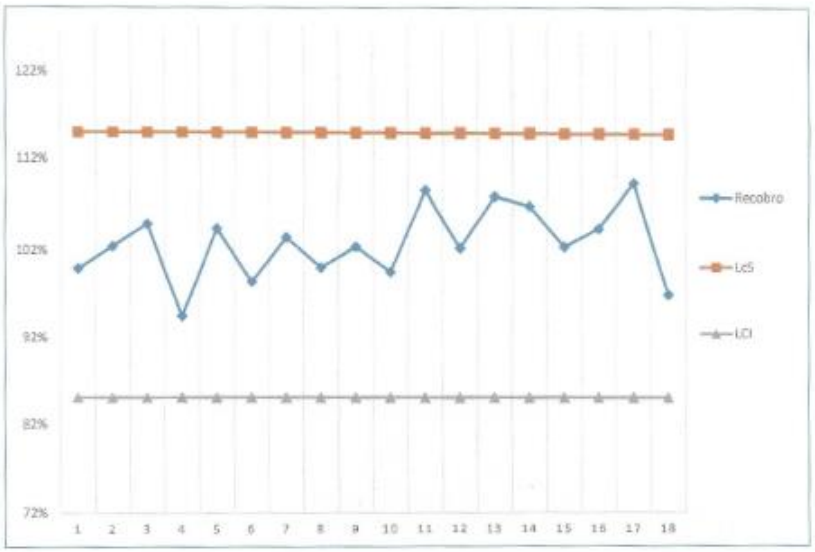
Punto Bajo = 0.02 mg/L
Punto Medio = 0.06 mg/L
Punto Alto = 0.2 mg/L

El criterio de Aceptación/Rechazo de la Exactitud del Método NMX-AA-051-SCFI-2016 es mediante el % de recobro del analito Arsénico

Concentración mg/L	Recobro	Error Analitico	Sesgo	Criterio de Aceptación	%RSD	Criterio de Precisión
0.0200	100%	0%	0.0000	Si cumple	Punto Bajo	
0.0205	103%	2%	0.0005	Si cumple	2%	Si cumple
0.0210	105%	5%	0.0010	Si cumple	2%	Si cumple
0.0189	95%	-6%	-0.0011	Si cumple	7%	Si cumple
0.0209	105%	4%	0.0009	Si cumple	7%	Si cumple
0.0197	99%	-2%	-0.0003	Si cumple	4%	Si cumple
0.0621	104%	4%	0.0021	Si cumple	Punto Medio	
0.0601	100%	0%	0.0001	Si cumple	2%	Si cumple
0.0615	103%	3%	0.0015	Si cumple	2%	Si cumple
0.0598	100%	0%	-0.0002	Si cumple	2%	Si cumple
0.0652	109%	9%	0.0052	Si cumple	6%	Si cumple
0.0614	102%	2%	0.0014	Si cumple	4%	Si cumple
0.2160	108%	8%	0.0160	Si cumple	Punto Alto	
0.2140	107%	7%	0.0140	Si cumple	1%	Si cumple
0.2050	103%	2%	0.0050	Si cumple	3%	Si cumple
0.2090	105%	4%	0.0090	Si cumple	1%	Si cumple
0.2190	110%	10%	0.0190	Si cumple	3%	Si cumple
0.1940	97%	-3%	-0.0060	Si cumple	9%	Si cumple

Página 4 de 29 FCAL-046/D-003

Figura 23c. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 4).



Conclusión

De acuerdo a los datos evaluados experimentalmente (punto bajo, medio y alto) se concluye lo siguiente: Hay exactitud y precisión a lo largo del intervalo lineal de trabajo de acuerdo al método NMX-AA-051-SCFI-2016 para el analito Arsénico

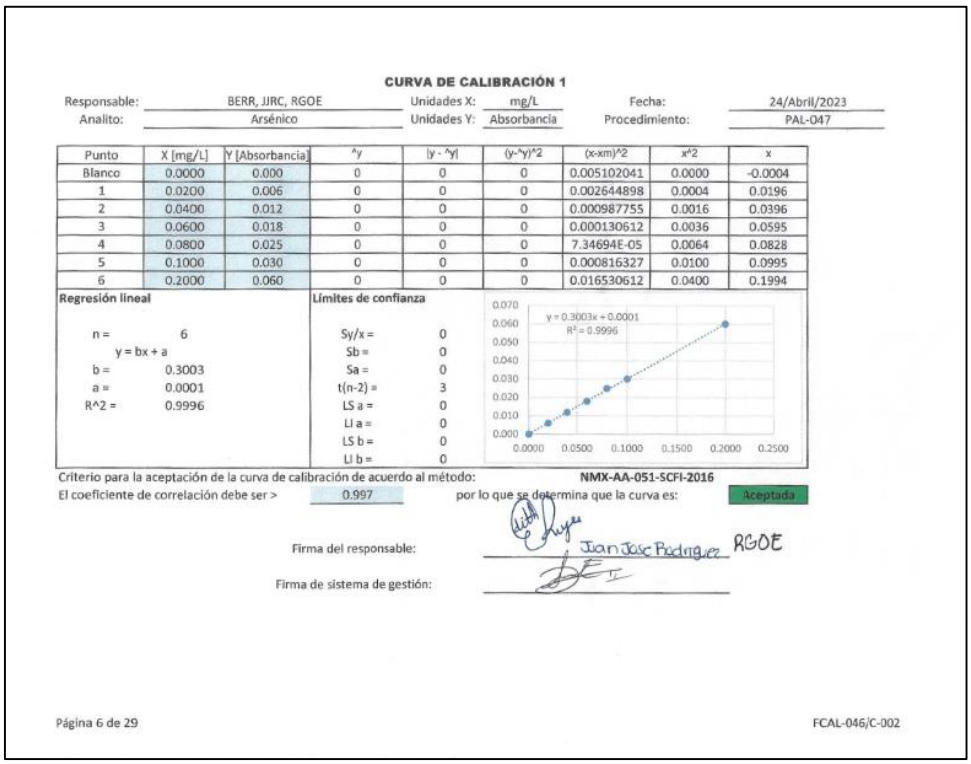
Recobro =	103%	
85%	≤ Recobro ≤	115%
Por lo tanto:	ACEPTABLE	

Firma del responsable: Juan Jose Rodriguez RGOE

Firma de sistema de gestión:

Página 5 de 29 FCAL-046/D-003

Figura 23d. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 5).



CURVA DE CALIBRACIÓN 1

Responsable: BERR, JJRC, RGOE | Unidades X: mg/L | Fecha: 24/Abril/2023
Analito: Arsénico | Unidades Y: Absorbancia | Procedimiento: PAL-047

Punto	X [mg/L]	Y [Absorbancia]	^y	|y - ^y|	(y-^y)^2	(x-xm)^2	x^2	x
Blanco	0.0000	0.000	0	0	0	0.005102041	0.0000	-0.0004
1	0.0200	0.006	0	0	0	0.002644898	0.0004	0.0196
2	0.0400	0.012	0	0	0	0.000987755	0.0016	0.0396
3	0.0600	0.018	0	0	0	0.000130612	0.0036	0.0595
4	0.0800	0.025	0	0	0	7.34694E-05	0.0064	0.0828
5	0.1000	0.030	0	0	0	0.000816327	0.0100	0.0995
6	0.2000	0.060	0	0	0	0.016530612	0.0400	0.1994

Regresión lineal

n = 6
y = bx + a
b = 0.3003
a = 0.0001
R^2 = 0.9996

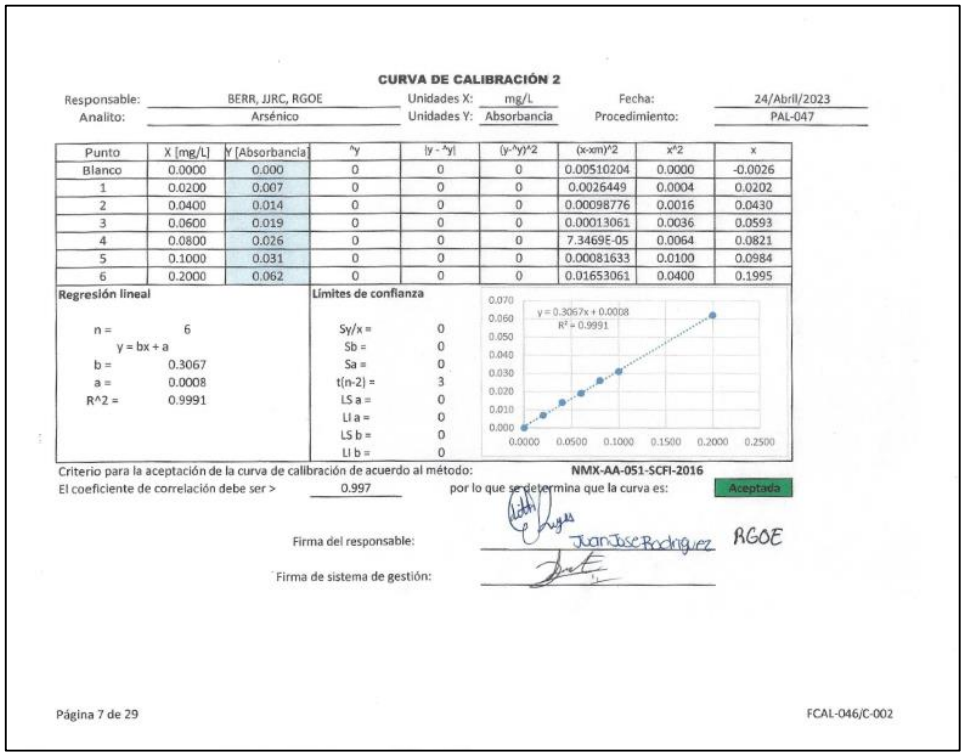
Límites de confianza

Sy/x = 0
Sb = 0
Sa = 0
t(n-2) = 3
LS a = 0
Li a = 0
LS b = 0
Li b = 0

Criterio para la aceptación de la curva de calibración de acuerdo al método: NMX-AA-051-SCFI-2016
El coeficiente de correlación debe ser > 0.997 por lo que se determina que la curva es: Aceptada

Firma del responsable: Juan José Rodríguez RGOE
Firma de sistema de gestión:

Página 6 de 29 FCAL-046/C-002



CURVA DE CALIBRACIÓN 2

Responsable: BERR, JJRC, RGOE | Unidades X: mg/L | Fecha: 24/Abril/2023
Analito: Arsénico | Unidades Y: Absorbancia | Procedimiento: PAL-047

Punto	X [mg/L]	Y [Absorbancia]	^y	|y - ^y|	(y-^y)^2	(x-xm)^2	x^2	x
Blanco	0.0000	0.000	0	0	0	0.00510204	0.0000	-0.0026
1	0.0200	0.007	0	0	0	0.0026449	0.0004	0.0202
2	0.0400	0.014	0	0	0	0.00098776	0.0016	0.0430
3	0.0600	0.019	0	0	0	0.00013061	0.0036	0.0593
4	0.0800	0.026	0	0	0	7.3469E-05	0.0064	0.0821
5	0.1000	0.031	0	0	0	0.00081633	0.0100	0.0984
6	0.2000	0.062	0	0	0	0.01653061	0.0400	0.1995

Regresión lineal

n = 6
y = bx + a
b = 0.3067
a = 0.0008
R^2 = 0.9991

Límites de confianza

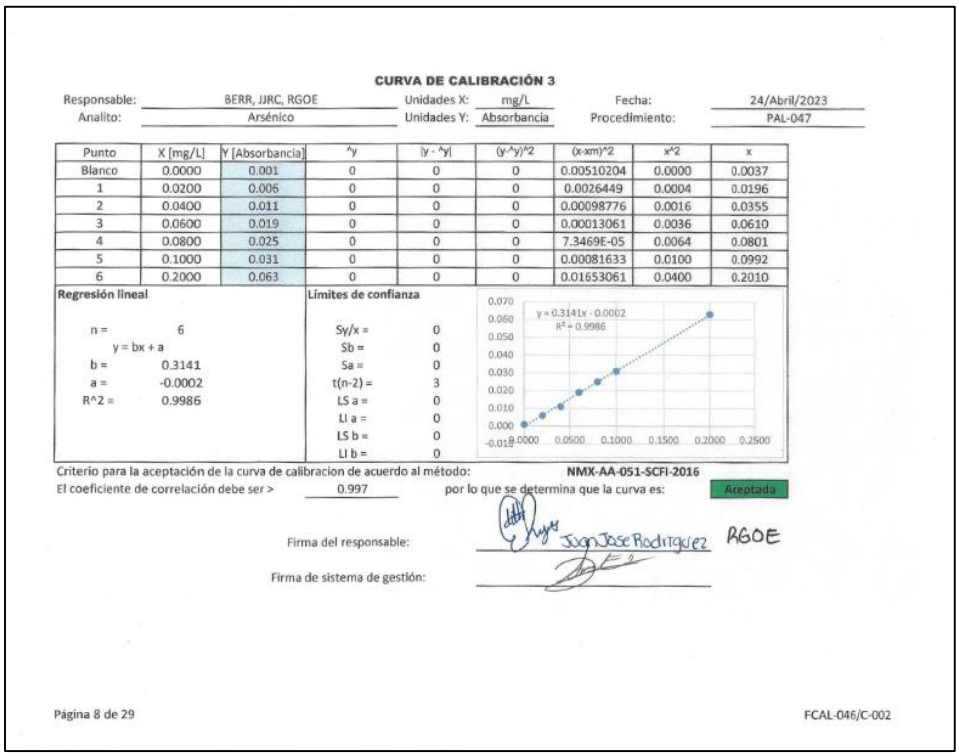
Sy/x = 0
Sb = 0
Sa = 0
t(n-2) = 3
LS a = 0
Li a = 0
LS b = 0
Li b = 0

Criterio para la aceptación de la curva de calibración de acuerdo al método: NMX-AA-051-SCFI-2016
El coeficiente de correlación debe ser > 0.997 por lo que se determina que la curva es: Aceptada

Firma del responsable: Juan José Rodríguez RGOE
Firma de sistema de gestión:

Página 7 de 29 FCAL-046/C-002

Figura 23e. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Págs. 6 y 7).



CURVA DE CALIBRACIÓN 3

Responsable: BERR, JJRC, RGOE — Unidades X: mg/L — Fecha: 24/Abril/2023
Analito: Arsénico — Unidades Y: Absorbancia — Procedimiento: PAL-047

Punto	X [mg/L]	Y [Absorbancia]	^y	|y - ^y|	(y-^y)^2	(x-xm)^2	x^2	x
Blanco	0.0000	0.001	0	0	0	0.00510204	0.0000	0.0037
1	0.0200	0.006	0	0	0	0.0026449	0.0004	0.0196
2	0.0400	0.011	0	0	0	0.00098776	0.0016	0.0355
3	0.0600	0.019	0	0	0	0.00013061	0.0036	0.0610
4	0.0800	0.025	0	0	0	7.3469E-05	0.0064	0.0801
5	0.1000	0.031	0	0	0	0.00081633	0.0100	0.0992
6	0.2000	0.063	0	0	0	0.01653061	0.0400	0.2010

Regresión lineal

n = 6
y = bx + a
b = 0.3141
a = -0.0002
R^2 = 0.9986

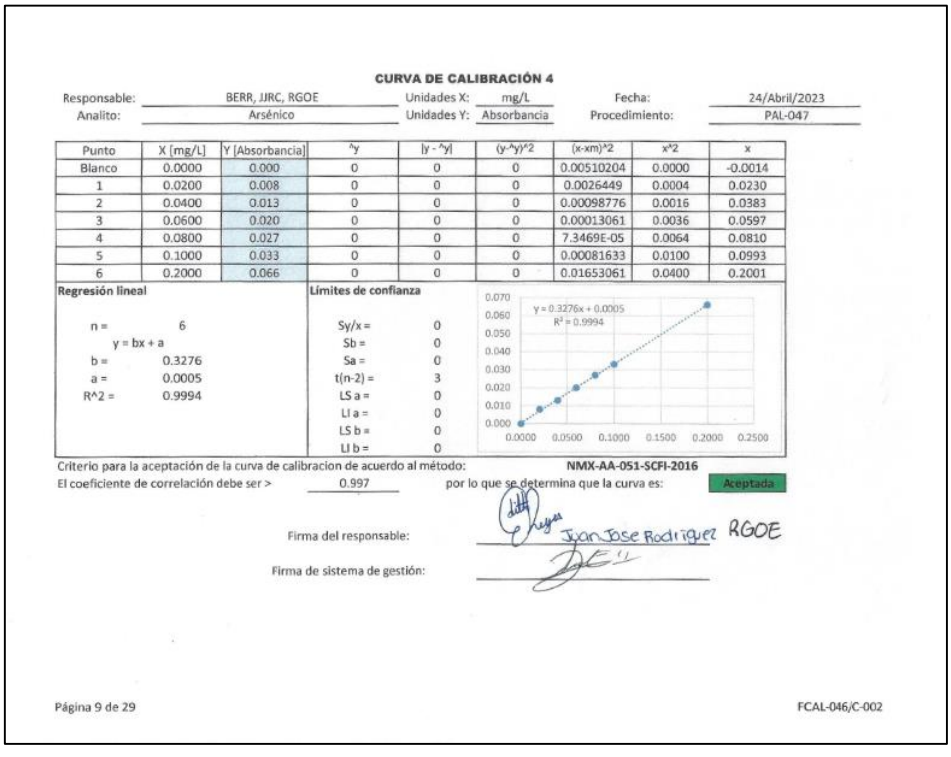
Límites de confianza

Sy/x = 0
Sb = 0
Sa = 0
t(n-2) = 3
LS a = 0
LI a = 0
LS b = 0
LI b = 0

Criterio para la aceptación de la curva de calibracion de acuerdo al método: **NMX-AA-051-SCFI-2016**
El coeficiente de correlación debe ser > 0.997 por lo que se determina que la curva es: Aceptada

Firma del responsable: Juan Jose Rodriguez RGOE
Firma de sistema de gestión:

Página 8 de 29 FCAL-046/C-002



CURVA DE CALIBRACIÓN 4

Responsable: BERR, JJRC, RGOE — Unidades X: mg/L — Fecha: 24/Abril/2023
Analito: Arsénico — Unidades Y: Absorbancia — Procedimiento: PAL-047

Punto	X [mg/L]	Y [Absorbancia]	^y	|y - ^y|	(y-^y)^2	(x-xm)^2	x^2	x
Blanco	0.0000	0.000	0	0	0	0.00510204	0.0000	-0.0014
1	0.0200	0.008	0	0	0	0.0026449	0.0004	0.0230
2	0.0400	0.013	0	0	0	0.00098776	0.0016	0.0383
3	0.0600	0.020	0	0	0	0.00013061	0.0036	0.0597
4	0.0800	0.027	0	0	0	7.3469E-05	0.0064	0.0810
5	0.1000	0.033	0	0	0	0.00081633	0.0100	0.0993
6	0.2000	0.066	0	0	0	0.01653061	0.0400	0.2001

Regresión lineal

n = 6
y = bx + a
b = 0.3276
a = 0.0005
R^2 = 0.9994

Límites de confianza

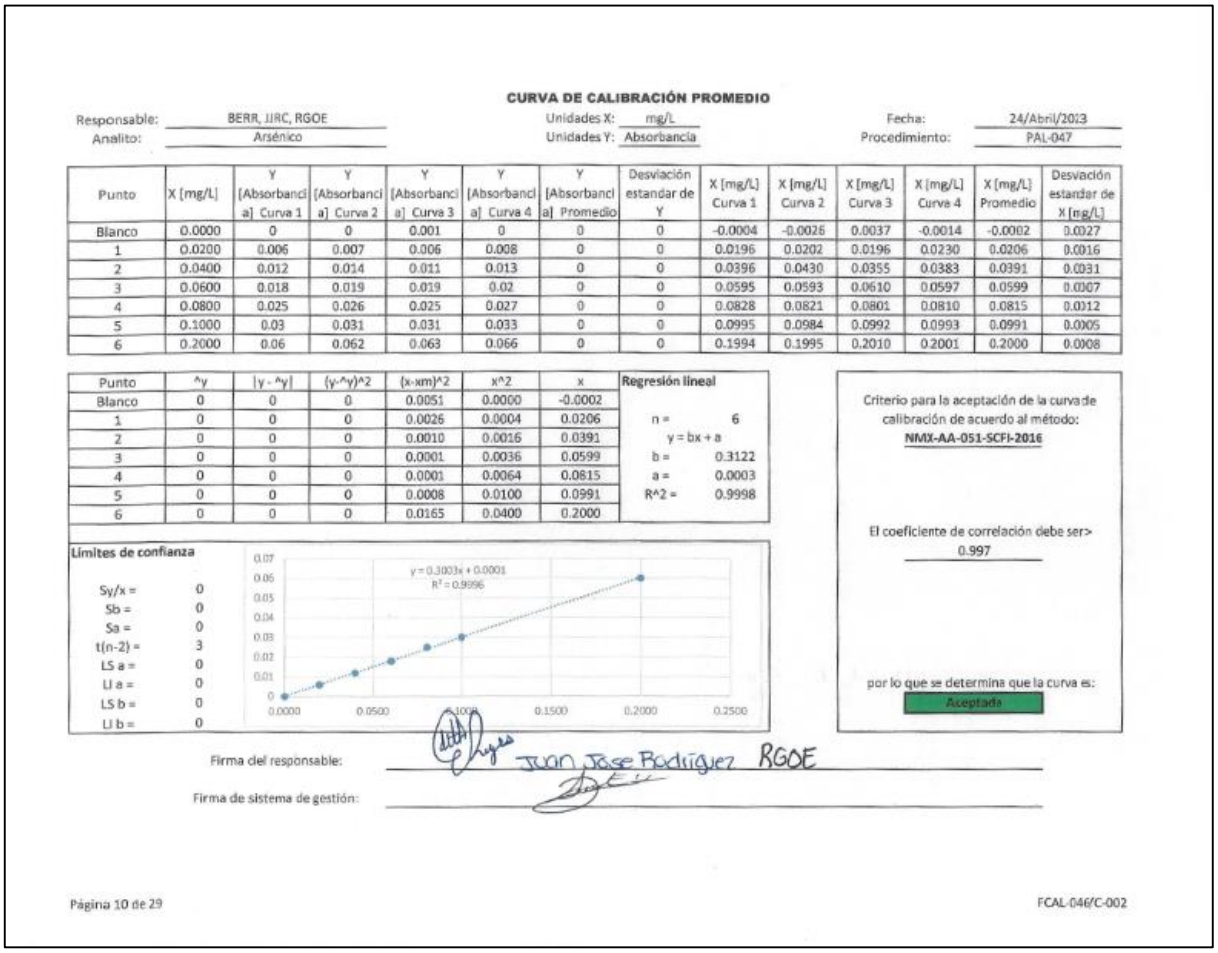
Sy/x = 0
Sb = 0
Sa = 0
t(n-2) = 3
LS a = 0
LI a = 0
LS b = 0
LI b = 0

Criterio para la aceptación de la curva de calibracion de acuerdo al método: **NMX-AA-051-SCFI-2016**
El coeficiente de correlación debe ser > 0.997 por lo que se determina que la curva es: Aceptada

Firma del responsable: Juan Jose Rodriguez RGOE
Firma de sistema de gestión:

Página 9 de 29 FCAL-046/C-002

Figura 23f. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Págs. 8 y 9).



CURVA DE CALIBRACIÓN PROMEDIO

Responsable: BERR, JJRC, RGOE
Analito: Arsénico
Unidades X: mg/L
Unidades Y: Absorbancia
Fecha: 24/Abril/2023
Procedimiento: PAL-047

Punto	X [mg/L]	Y [Absorbancia] Curva 1	Y [Absorbancia] Curva 2	Y [Absorbancia] Curva 3	Y [Absorbancia] Curva 4	Y [Absorbancia] Promedio	Desviación estandar de Y	X [mg/L] Curva 1	X [mg/L] Curva 2	X [mg/L] Curva 3	X [mg/L] Curva 4	X [mg/L] Promedio	Desviación estandar de X [mg/L]
Blanco	0.0000	0	0	0.001	0	0	0	-0.0004	-0.0026	0.0037	-0.0014	-0.0002	0.0027
1	0.0200	0.006	0.007	0.006	0.008	0	0	0.0196	0.0202	0.0196	0.0230	0.0206	0.0016
2	0.0400	0.012	0.014	0.011	0.013	0	0	0.0396	0.0430	0.0355	0.0383	0.0391	0.0031
3	0.0600	0.018	0.019	0.019	0.02	0	0	0.0595	0.0593	0.0610	0.0597	0.0599	0.0007
4	0.0800	0.025	0.026	0.025	0.027	0	0	0.0828	0.0821	0.0801	0.0810	0.0815	0.0012
5	0.1000	0.03	0.031	0.031	0.033	0	0	0.0995	0.0984	0.0992	0.0993	0.0991	0.0005
6	0.2000	0.06	0.062	0.063	0.066	0	0	0.1994	0.1995	0.2010	0.2001	0.2000	0.0008

Punto	^y	|y - ^y|	(y-^y)^2	(x-xm)^2	x^2	x
Blanco	0	0	0	0.0051	0.0000	-0.0002
1	0	0	0	0.0026	0.0004	0.0206
2	0	0	0	0.0010	0.0016	0.0391
3	0	0	0	0.0001	0.0036	0.0599
4	0	0	0	0.0001	0.0064	0.0815
5	0	0	0	0.0008	0.0100	0.0991
6	0	0	0	0.0165	0.0400	0.2000

Regresión lineal

n = 6
y = bx + a
b = 0.3122
a = 0.0003
R^2 = 0.9998

Límites de confianza

Sy/x = 0
Sb = 0
Sa = 0
t(n-2) = 3
LS a = 0
LI a = 0
LS b = 0
LI b = 0

Criterio para la aceptación de la curva de calibración de acuerdo al método:
NMX-AA-051-SCFI-2016

El coeficiente de correlación debe ser>
0.997

por lo que se determina que la curva es:
Aceptada

Firma del responsable: Juan José Rodríguez RGOE

Firma de sistema de gestión:

Página 10 de 29

FCAL-046/C-002

Figura 23g. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 10).

REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD

Datos generales:

Fecha:	24/Abril/2023	Responsable:	BERR, JJRC, RGOE
Analito:	Arsénico	Procedimiento:	PAL-047
Unidades X:	mg/L	Método de ref:	NMX-AA-051-SCFI-2016
Unidades Y:	Absorbancia	Técnica:	Vapor

Repetibilidad y Reproducibilidad en el Punto Bajo del Intervalo Lineal de Trabajo

Analista	BERR	JJRC	RGOE
Valor de Ref.	0.02		
Unidades	mg/L		
24/Abril/2023	0.020	0.020	0.020
	0.020	0.020	0.020
	0.020	0.020	0.020
25/Abril/2023	0.020	0.020	0.020
	0.020	0.020	0.020
	0.020	0.020	0.020

$R = X_{máx} - X_{mín}$ (1)

$X_{máx}$	$X_{mín}$	
0.0200	0.0200	1 BERR
0.0200	0.0200	2 BERR
0.0202	0.0200	1 JJRC
0.0200	0.0200	2 JJRC
0.0201	0.0200	1 RGOE
0.0200	0.0200	2 RGOE
Unidades	mg/L	

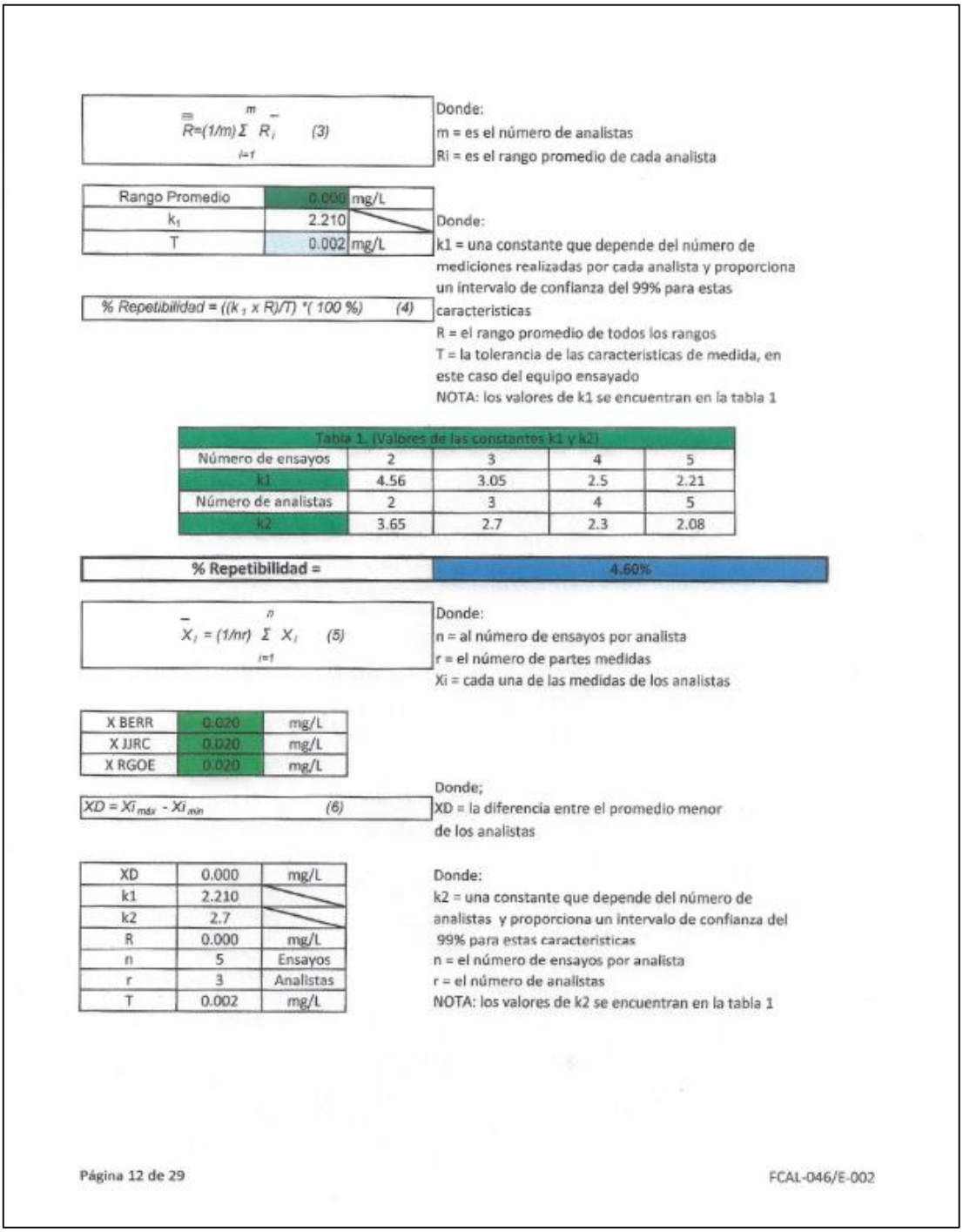
mg/L	Rango de BERR	Rango de JJRC	Rango de RGOE
1	0.0000	0.0002	0.0001
2	0.0000	0.0000	0.0000

$$\bar{R} = (1/n) \sum_{i=1}^{n} Ri \qquad (2)$$

Rango BERR	0.0000	mg/L
Rango JJRC	0.0001	mg/L
Rango RGOE	0.0000	mg/L

Página 11 de 29 FCAL-046/E-002

Figura 23h. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 11).



$$\bar{\bar{R}} = (1/m)\sum_{i=1}^{m} \bar{R}_i \quad (3)$$

Donde:
m = es el número de analistas
Ri = es el rango promedio de cada analista

Rango Promedio	0.000	mg/L
k_1	2.210	
T	0.002	mg/L

Donde:
k1 = una constante que depende del número de mediciones realizadas por cada analista y proporciona un intervalo de confianza del 99% para estas caracteristicas
R = el rango promedio de todos los rangos
T = la tolerancia de las caracteristicas de medida, en este caso del equipo ensayado
NOTA: los valores de k1 se encuentran en la tabla 1

$$\%\ Repetibilidad = ((k_1 \times \bar{R})/T) * (100\ \%) \quad (4)$$

Tabla 1. (Valores de las constantes k1 y k2)

Número de ensayos	2	3	4	5
k1	4.56	3.05	2.5	2.21
Número de analistas	2	3	4	5
k2	3.65	2.7	2.3	2.08

% Repetibilidad =	4.60%

$$\bar{\bar{X}}_i = (1/nr)\sum_{i=1}^{n} X_i \quad (5)$$

Donde:
n = al número de ensayos por analista
r = el número de partes medidas
Xi = cada una de las medidas de los analistas

X BERR	0.020	mg/L
X JJRC	0.020	mg/L
X RGOE	0.020	mg/L

$$XD = Xi_{max} - Xi_{min} \quad (6)$$

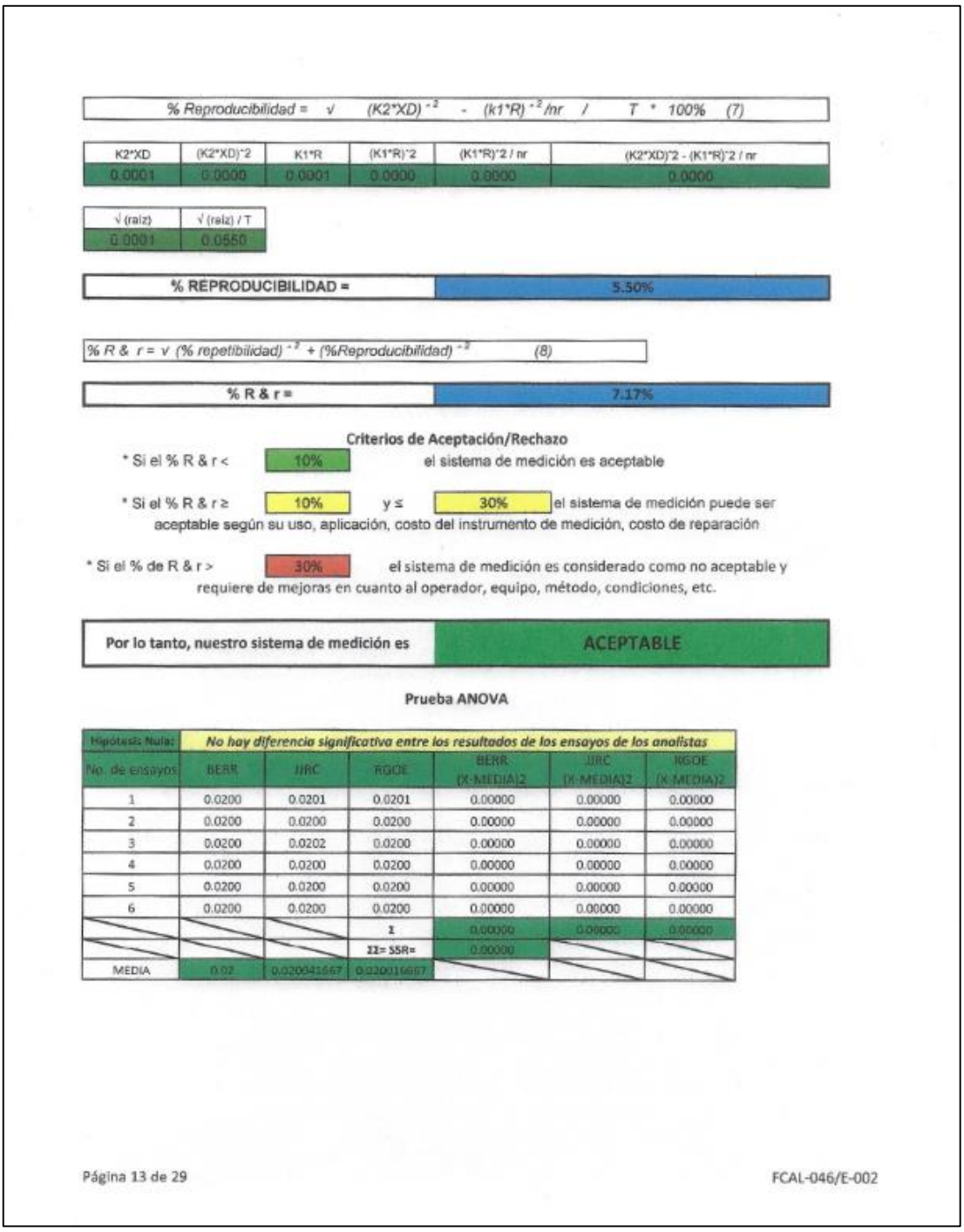
Donde;
XD = la diferencia entre el promedio menor de los analistas

XD	0.000	mg/L
k1	2.210	
k2	2.7	
R	0.000	mg/L
n	5	Ensayos
r	3	Analistas
T	0.002	mg/L

Donde:
k2 = una constante que depende del número de analistas y proporciona un intervalo de confianza del 99% para estas caracteristicas
n = el número de ensayos por analista
r = el número de analistas
NOTA: los valores de k2 se encuentran en la tabla 1

Página 12 de 29 FCAL-046/E-002

Figura 23i. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 12).



% Reproducibilidad = √ (K2*XD)^-2 - (k1*R)^-2 /nr / T * 100% (7)

K2*XD	(K2*XD)^2	K1*R	(K1*R)^2	(K1*R)^2 / nr	(K2*XD)^2 - (K1*R)^2 / nr
0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000

√ (raiz)	√ (raiz) / T
0.0001	0.0550

% REPRODUCIBILIDAD =	5.50%

% R & r = √ (% repetibilidad) ^-2 + (%Reproducibilidad) ^-2 (8)

% R & r =	7.17%

Criterios de Aceptación/Rechazo

* Si el % R & r < 10% el sistema de medición es aceptable

* Si el % R & r ≥ 10% y ≤ 30% el sistema de medición puede ser aceptable según su uso, aplicación, costo del instrumento de medición, costo de reparación

* Si el % de R & r > 30% el sistema de medición es considerado como no aceptable y requiere de mejoras en cuanto al operador, equipo, método, condiciones, etc.

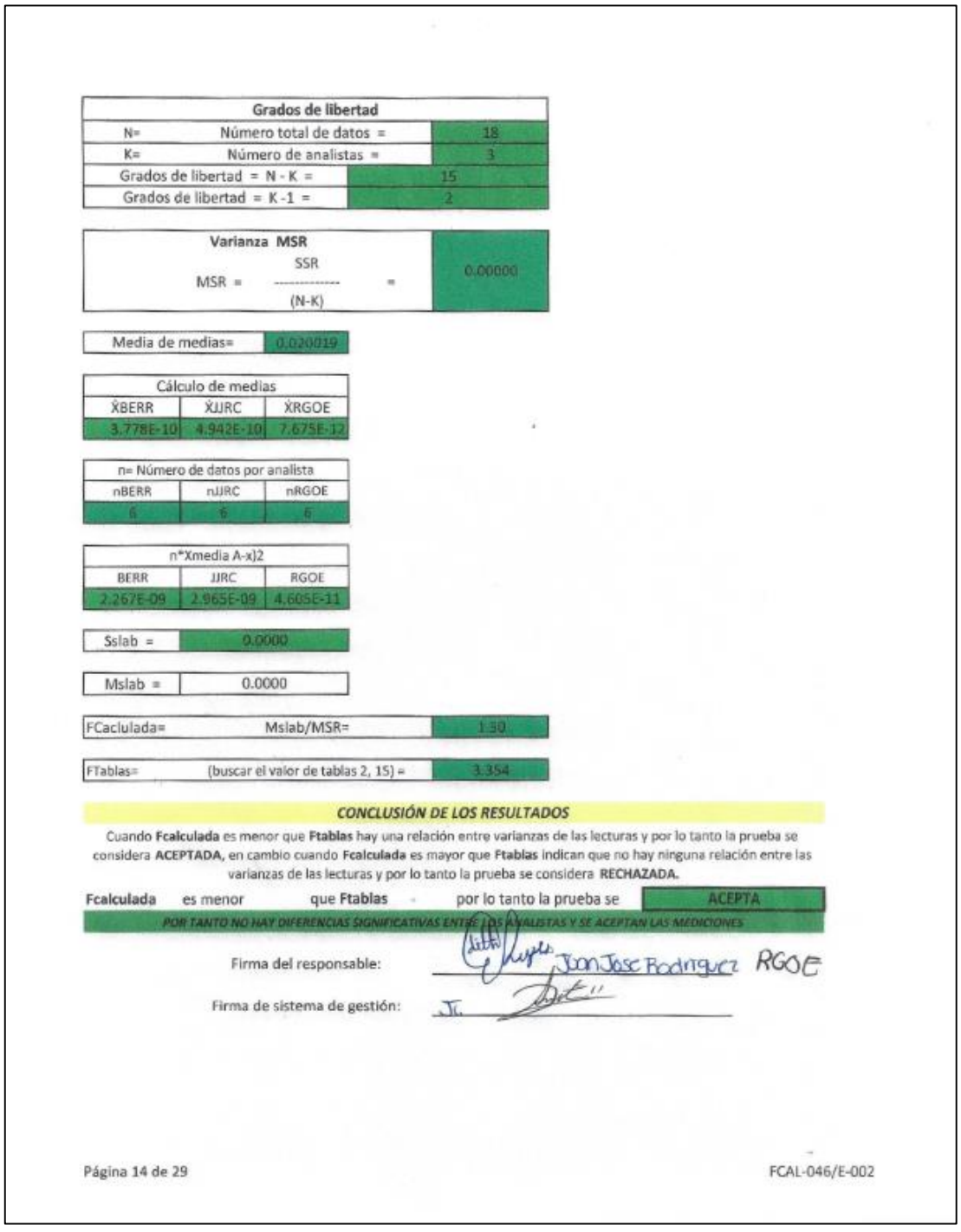
Por lo tanto, nuestro sistema de medición es	ACEPTABLE

Prueba ANOVA

Hipótesis Nula:	*No hay diferencia significativa entre los resultados de los ensayos de los analistas*					
No. de ensayos	BERR	IIRC	RGOE	BERR (X-MEDIA)2	IIRC (X-MEDIA)2	RGOE (X-MEDIA)2
1	0.0200	0.0201	0.0201	0.00000	0.00000	0.00000
2	0.0200	0.0200	0.0200	0.00000	0.00000	0.00000
3	0.0200	0.0202	0.0200	0.00000	0.00000	0.00000
4	0.0200	0.0200	0.0200	0.00000	0.00000	0.00000
5	0.0200	0.0200	0.0200	0.00000	0.00000	0.00000
6	0.0200	0.0200	0.0200	0.00000	0.00000	0.00000
			Σ	0.00000	0.00000	0.00000
			ΣΣ= SSR=	0.00000		
MEDIA	0.02	0.020041667	0.020016667			

Página 13 de 29 FCAL-046/E-002

Figura 23j. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 13).



Grados de libertad		
N=	Número total de datos =	18
K=	Número de analistas =	3
Grados de libertad = N - K =		15
Grados de libertad = K -1 =		2

Varianza MSR	
MSR = SSR / (N-K) =	0.00000

Media de medias=	0.020019

Cálculo de medias		
ẊBERR	ẊJJRC	ẊRGOE
3.778E-10	4.942E-10	7.675E-12

n= Número de datos por analista		
nBERR	nJJRC	nRGOE
6	6	6

n*Xmedia A-x)2		
BERR	JJRC	RGOE
2.267E-09	2.965E-09	4.605E-11

Sslab =	0.0000

Mslab =	0.0000

FCaclulada=	Mslab/MSR=	1.50

FTablas=	(buscar el valor de tablas 2, 15) =	3.354

CONCLUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Cuando **Fcalculada** es menor que **Ftablas** hay una relación entre varianzas de las lecturas y por lo tanto la prueba se considera **ACEPTADA,** en cambio cuando **Fcalculada** es mayor que **Ftablas** indican que no hay ninguna relación entre las varianzas de las lecturas y por lo tanto la prueba se considera **RECHAZADA.**

Fcalculada es menor que **Ftablas** por lo tanto la prueba se ACEPTA

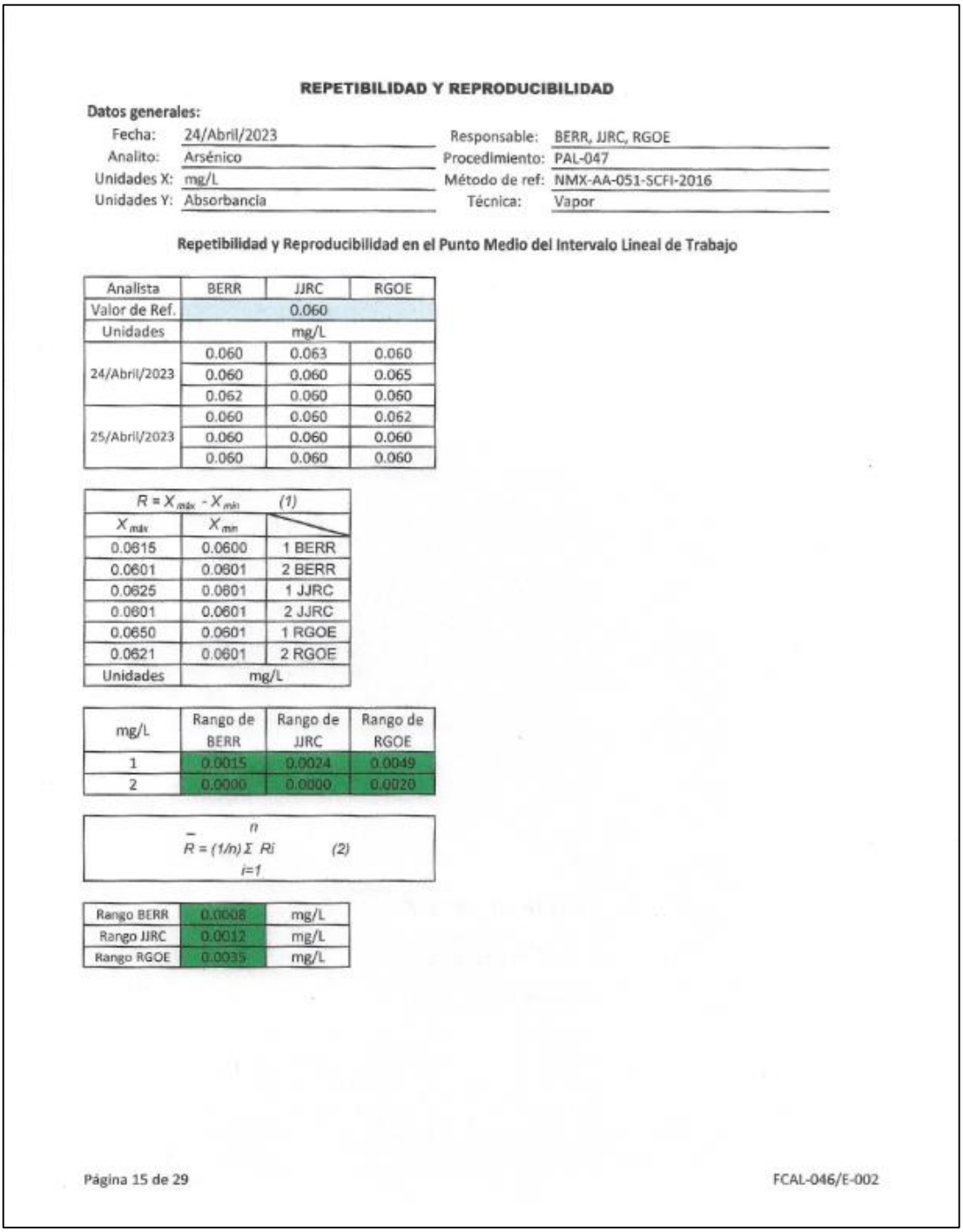
POR TANTO NO HAY DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS ENTRE LOS ANALISTAS Y SE ACEPTAN LAS MEDICIONES

Firma del responsable: Jon Jose Rodriguez RGOE

Firma de sistema de gestión:

Página 14 de 29 FCAL-046/E-002

Figura 23k. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 14).



REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD

Datos generales:

Fecha:	24/Abril/2023	Responsable:	BERR, JJRC, RGOE
Analito:	Arsénico	Procedimiento:	PAL-047
Unidades X:	mg/L	Método de ref:	NMX-AA-051-SCFI-2016
Unidades Y:	Absorbancia	Técnica:	Vapor

Repetibilidad y Reproducibilidad en el Punto Medio del Intervalo Lineal de Trabajo

Analista	BERR	JJRC	RGOE
Valor de Ref.	0.060		
Unidades	mg/L		
24/Abril/2023	0.060	0.063	0.060
	0.060	0.060	0.065
	0.062	0.060	0.060
25/Abril/2023	0.060	0.060	0.062
	0.060	0.060	0.060
	0.060	0.060	0.060

$R = X_{máx} - X_{mín}$ (1)

$X_{máx}$	$X_{mín}$	
0.0615	0.0600	1 BERR
0.0601	0.0601	2 BERR
0.0625	0.0601	1 JJRC
0.0601	0.0601	2 JJRC
0.0650	0.0601	1 RGOE
0.0621	0.0601	2 RGOE
Unidades	mg/L	

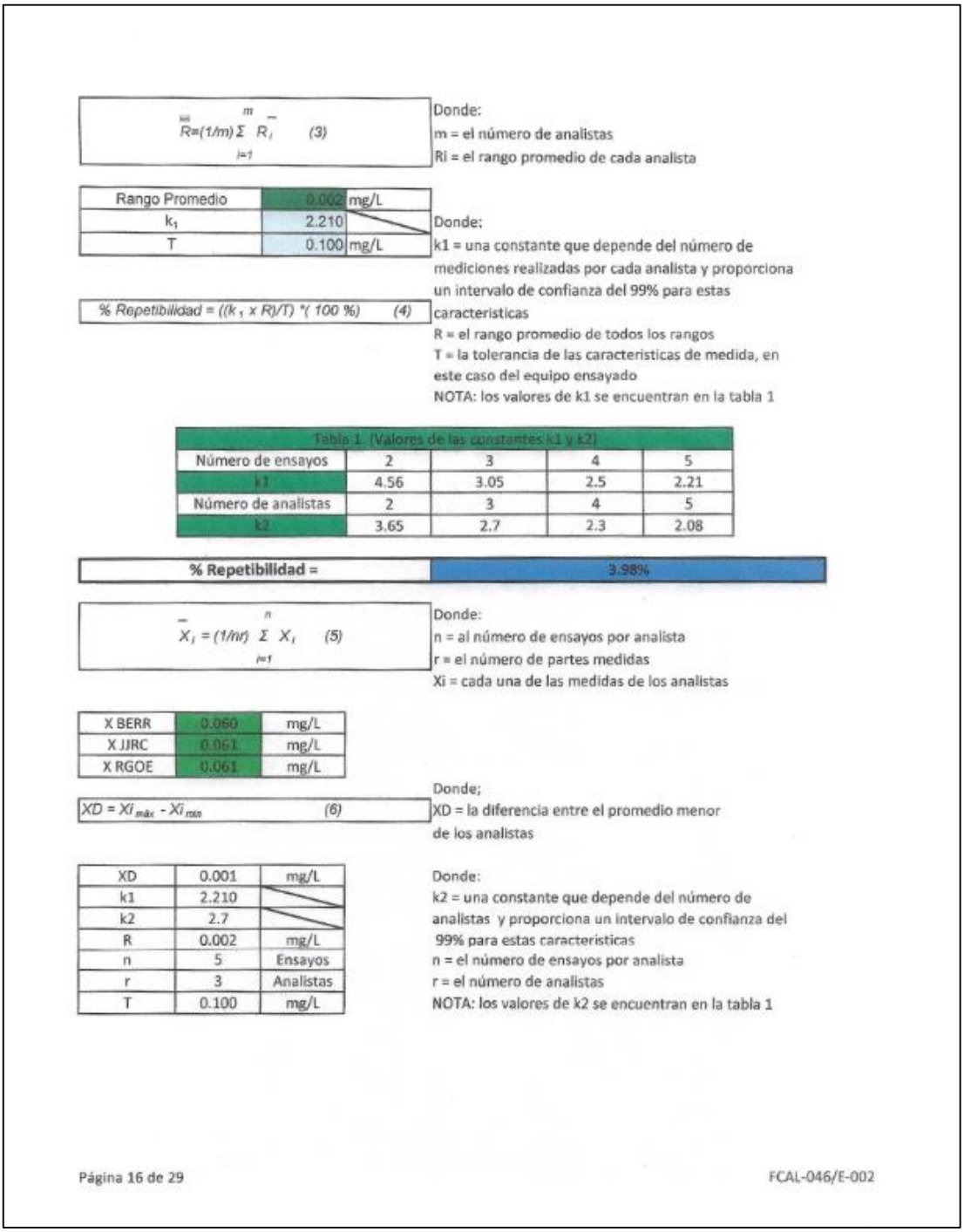
mg/L	Rango de BERR	Rango de JJRC	Rango de RGOE
1	0.0015	0.0024	0.0049
2	0.0000	0.0000	0.0020

$$\bar{R} = (1/n) \sum_{i=1}^{n} Ri \qquad (2)$$

Rango BERR	0.0008	mg/L
Rango JJRC	0.0012	mg/L
Rango RGOE	0.0035	mg/L

Página 15 de 29 FCAL-046/E-002

Figura 23l. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 15).



$$\bar{R}=(1/m)\sum_{i=1}^{m}\bar{R}_i \quad (3)$$

Donde:
m = el número de analistas
Ri = el rango promedio de cada analista

Rango Promedio	0.002	mg/L
k_1	2.210	
T	0.100	mg/L

Donde:
k1 = una constante que depende del número de mediciones realizadas por cada analista y proporciona un intervalo de confianza del 99% para estas caracteristicas
R = el rango promedio de todos los rangos
T = la tolerancia de las caracteristicas de medida, en este caso del equipo ensayado
NOTA: los valores de k1 se encuentran en la tabla 1

$$\%\ Repetibilidad = ((k_1 \times R)/T)\ ^*(100\ \%) \quad (4)$$

Tabla 1. (Valores de las constantes k1 y k2)

Número de ensayos	2	3	4	5
k1	4.56	3.05	2.5	2.21
Número de analistas	2	3	4	5
k2	3.65	2.7	2.3	2.08

% Repetibilidad =	3.98%

$$\bar{X}_i = (1/nr)\sum_{i=1}^{n} X_i \quad (5)$$

Donde:
n = al número de ensayos por analista
r = el número de partes medidas
Xi = cada una de las medidas de los analistas

X BERR	0.060	mg/L
X JJRC	0.061	mg/L
X RGOE	0.061	mg/L

$$XD = Xi_{máx} - Xi_{mín} \quad (6)$$

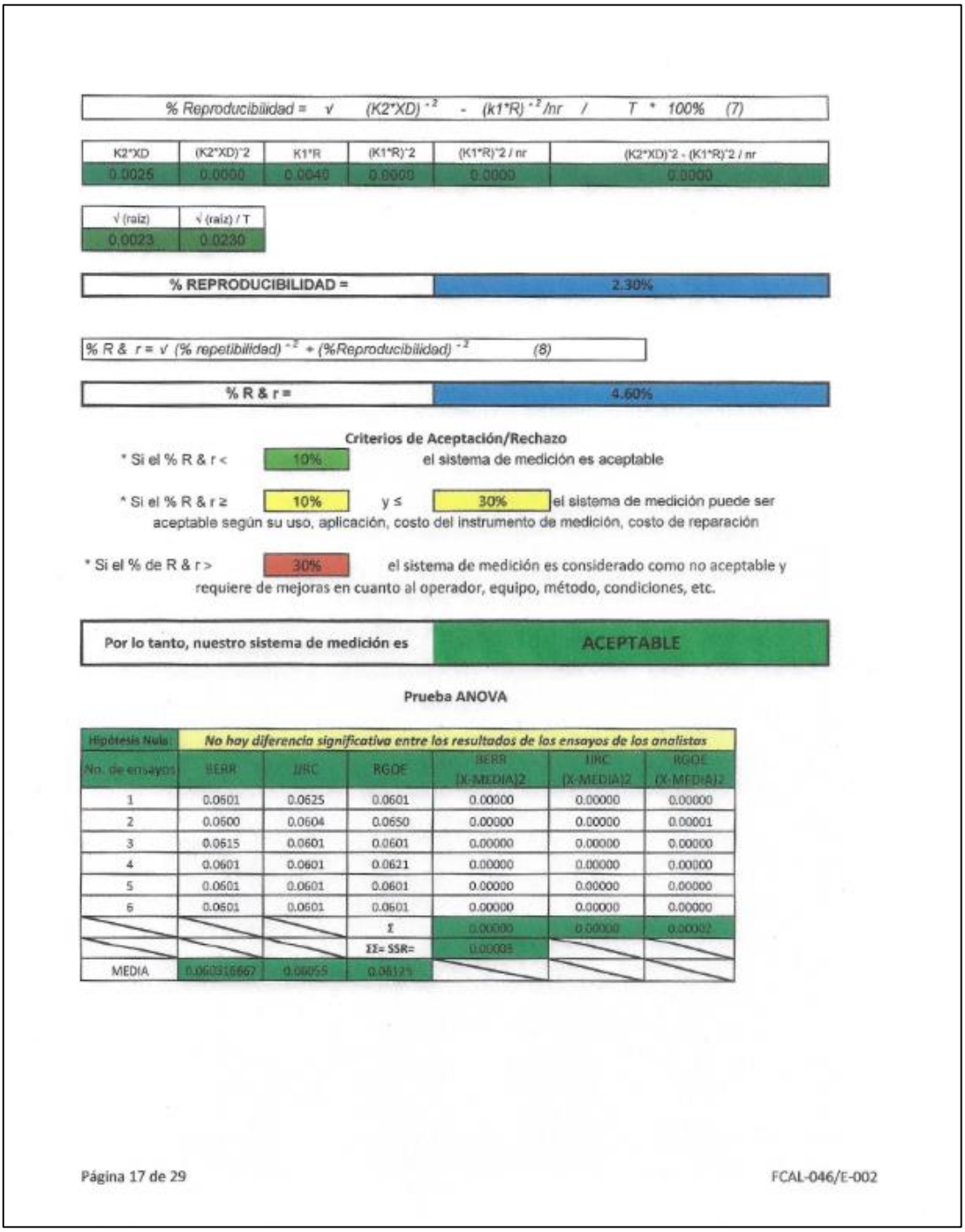
Donde;
XD = la diferencia entre el promedio menor de los analistas

XD	0.001	mg/L
k1	2.210	
k2	2.7	
R	0.002	mg/L
n	5	Ensayos
r	3	Analistas
T	0.100	mg/L

Donde:
k2 = una constante que depende del número de analistas y proporciona un intervalo de confianza del 99% para estas caracteristicas
n = el número de ensayos por analista
r = el número de analistas
NOTA: los valores de k2 se encuentran en la tabla 1

Página 16 de 29 FCAL-046/E-002

Figura 23m. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 16).



% Reproducibilidad = √ (K2*XD)^-2 - (k1*R)^-2/nr / T * 100% (7)

K2*XD	(K2*XD)^2	K1*R	(K1*R)^2	(K1*R)^2 / nr	(K2*XD)^2 - (K1*R)^2 / nr
0.0025	0.0000	0.0040	0.0000	0.0000	0.0000

√ (raiz)	√ (raiz) / T
0.0023	0.0230

% REPRODUCIBILIDAD =	2.30%

% R & r = √ (% repetibilidad)^-2 + (%Reproducibilidad)^-2 (8)

% R & r =	4.60%

Criterios de Aceptación/Rechazo

* Si el % R & r < 10% el sistema de medición es aceptable

* Si el % R & r ≥ 10% y ≤ 30% el sistema de medición puede ser aceptable según su uso, aplicación, costo del instrumento de medición, costo de reparación

* Si el % de R & r > 30% el sistema de medición es considerado como no aceptable y requiere de mejoras en cuanto al operador, equipo, método, condiciones, etc.

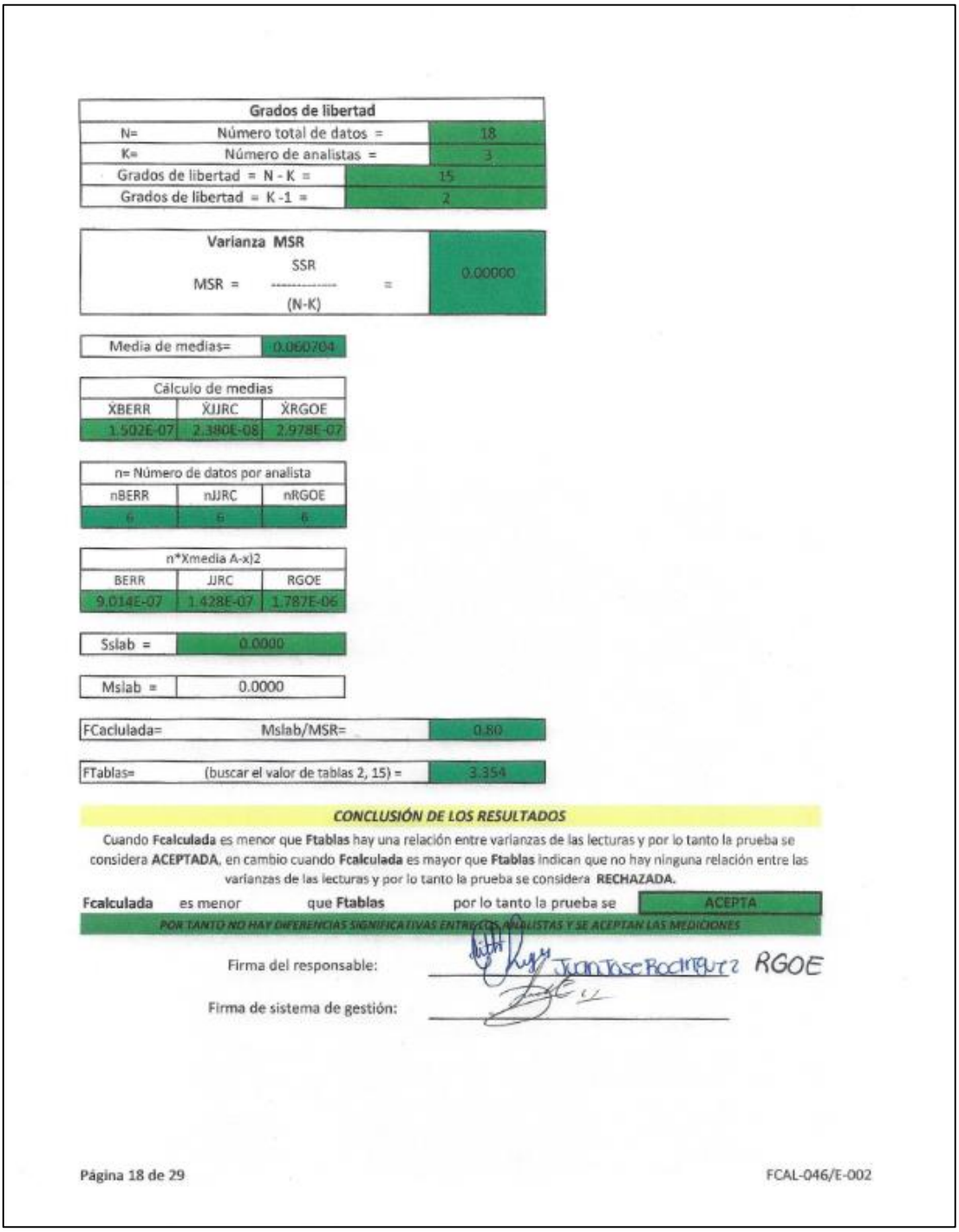
Por lo tanto, nuestro sistema de medición es	ACEPTABLE

Prueba ANOVA

Hipótesis Nula:	*No hay diferencia significativa entre los resultados de los ensayos de los analistas*					
No. de ensayos	BERR	IIRC	RGOE	BERR (X-MEDIA)2	IIRC (X-MEDIA)2	RGOE (X-MEDIA)2
1	0.0601	0.0625	0.0601	0.00000	0.00000	0.00000
2	0.0600	0.0604	0.0650	0.00000	0.00000	0.00001
3	0.0615	0.0601	0.0601	0.00000	0.00000	0.00000
4	0.0601	0.0601	0.0621	0.00000	0.00000	0.00000
5	0.0601	0.0601	0.0601	0.00000	0.00000	0.00000
6	0.0601	0.0601	0.0601	0.00000	0.00000	0.00000
			Σ	0.00000	0.00000	0.00002
			ΣΣ= SSR=	0.00003		
MEDIA	0.060316667	0.06055	0.06127			

Página 17 de 29 FCAL-046/E-002

Figura 23n. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 17).



Grados de libertad		
N=	Número total de datos =	18
K=	Número de analistas =	3
Grados de libertad = N - K =		15
Grados de libertad = K -1 =		2

Varianza MSR	
MSR = SSR / (N-K) =	0.00000

Media de medias=	0.060704

Cálculo de medias		
XBERR	X̄JJRC	X̄RGOE
1.502E-07	2.380E-08	2.978E-07

n= Número de datos por analista		
nBERR	nJJRC	nRGOE
6	6	6

n*Xmedia A-x)2		
BERR	JJRC	RGOE
9.014E-07	1.428E-07	1.787E-06

Sslab =	0.0000

Mslab =	0.0000

FCaclulada=	Mslab/MSR=	0.80

FTablas=	(buscar el valor de tablas 2, 15) =	3.354

CONCLUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Cuando **Fcalculada** es menor que **Ftablas** hay una relación entre varianzas de las lecturas y por lo tanto la prueba se considera **ACEPTADA**, en cambio cuando **Fcalculada** es mayor que **Ftablas** indican que no hay ninguna relación entre las varianzas de las lecturas y por lo tanto la prueba se considera **RECHAZADA.**

Fcalculada es menor que **Ftablas** por lo tanto la prueba se **ACEPTA**

POR TANTO NO HAY DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS ENTRE LOS ANALISTAS Y SE ACEPTAN LAS MEDICIONES

Firma del responsable: Juan José Rodríguez RGOE

Firma de sistema de gestión:

Página 18 de 29 FCAL-046/E-002

Figura 23ñ. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 18).

REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD

Datos generales:

Fecha:	24/Abril/2023	Responsable:	BERR, JJRC, RGOE
Analito:	Arsénico	Procedimiento:	PAL-047
Unidades X:	mg/L	Método de ref:	NMX-AA-051-SCFI-2016
Unidades Y:	Absorbancia	Técnica:	Vapor

Repetibilidad y Reproducibilidad en el Punto Alto del Intervalo Lineal de Trabajo

Analista	BERR	JJRC	RGOE
Valor de Ref.	0.200		
Unidades	mg/L		
24/Abril/2023	0.200	0.206	0.201
	0.203	0.200	0.210
	0.208	0.201	0.200
25/Abril/2023	0.210	0.199	0.201
	0.207	0.204	0.213
	0.205	0.199	0.201

$R = X_{máx} - X_{mín}$ (1)

$X_{máx}$	$X_{mín}$	
0.2080	0.2000	1 BERR
0.2100	0.2050	2 BERR
0.2060	0.2000	1 JJRC
0.2040	0.1990	2 JJRC
0.2100	0.2000	1 RGOE
0.2130	0.2010	2 RGOE
Unidades	mg/L	

mg/L	Rango de BERR	Rango de JJRC	Rango de RGOE
1	0.0080	0.0060	0.0100
2	0.0050	0.0050	0.0120

$$\bar{R} = (1/n) \sum_{i=1}^{n} Ri \qquad (2)$$

Rango BERR	0.0065	mg/L
Rango JJRC	0.0055	mg/L
Rango RGOE	0.0110	mg/L

Página 19 de 29 FCAL-046/E-002

Figura 23o. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 19).

$$\bar{\bar{R}} = (1/m)\sum_{i=1}^{m} \bar{R}_i \quad (3)$$

Donde:
m = el número de analistas
Ri = el rango promedio de cada analista

Rango Promedio	0.008	mg/L
k_1	2.210	
T	0.200	mg/L

$$\% \text{ Repetibilidad} = ((k_1 \times \bar{R})/T) * (100\ \%) \quad (4)$$

Donde:
k1 = una constante que depende del número de mediciones realizadas por cada analista y proporciona un intervalo de confianza del 99% para estas caracteristicas
R = el rango promedio de todos los rangos
T = la tolerancia de las caracteristicas de medida, en este caso del equipo ensayado
NOTA: los valores de k1 se encuentran en la tabla 1

Tabla 1. (Valores de las constantes k1 y k2)

Número de ensayos	2	3	4	5
k1	4.56	3.05	2.5	2.21
Número de analistas	2	3	4	5
k2	3.65	2.7	2.3	2.08

% Repetibilidad =	8.47%

$$\bar{X}_i = (1/nr)\sum_{i=1}^{n} X_i \quad (5)$$

Donde:
n = al número de ensayos por analista
r = el número de partes medidas
Xi = cada una de las medidas de los analistas

X BERR	0.206	mg/L
X JJRC	0.202	mg/L
X RGOE	0.204	mg/L

$$XD = Xi_{máx} - Xi_{min} \quad (6)$$

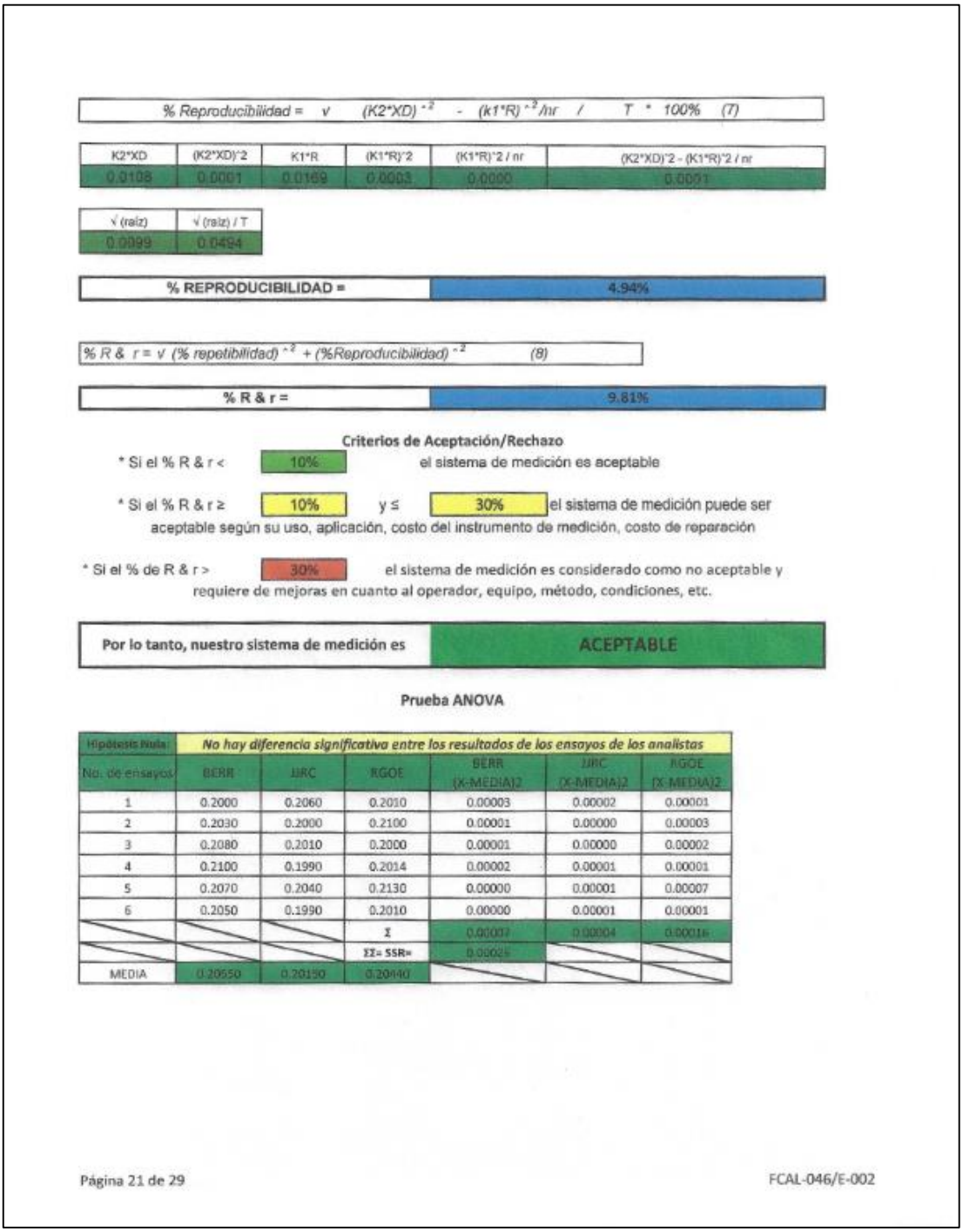
Donde;
XD = la diferencia entre el promedio menor de los analistas

XD	0.004	mg/L
k1	2.210	
k2	2.7	
R	0.008	mg/L
n	5	Ensayos
r	3	Analistas
T	0.200	mg/L

Donde:
k2 = una constante que depende del número de analistas y proporciona un intervalo de confianza del 99% para estas caracteristicas
n = el número de ensayos por analista
r = el número de analistas
NOTA: los valores de k2 se encuentran en la tabla 1

Página 20 de 29 FCAL-046/E-002

Figura 23p. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 20).



% Reproducibilidad = √ (K2*XD) ^2 - (k1*R) ^2 /nr / T * 100% (7)

K2*XD	(K2*XD)^2	K1*R	(K1*R)^2	(K1*R)^2 / nr	(K2*XD)^2 - (K1*R)^2 / nr
0.0108	0.0001	0.0169	0.0003	0.0000	0.0001

√ (raíz)	√ (raíz) / T
0.0099	0.0494

% REPRODUCIBILIDAD =	4.94%

% R & r = √ (% repetibilidad) ^2 + (%Reproducibilidad) ^2 (8)

% R & r =	9.81%

Criterios de Aceptación/Rechazo

* Si el % R & r < 10% el sistema de medición es aceptable

* Si el % R & r ≥ 10% y ≤ 30% el sistema de medición puede ser aceptable según su uso, aplicación, costo del instrumento de medición, costo de reparación

* Si el % de R & r > 30% el sistema de medición es considerado como no aceptable y requiere de mejoras en cuanto al operador, equipo, método, condiciones, etc.

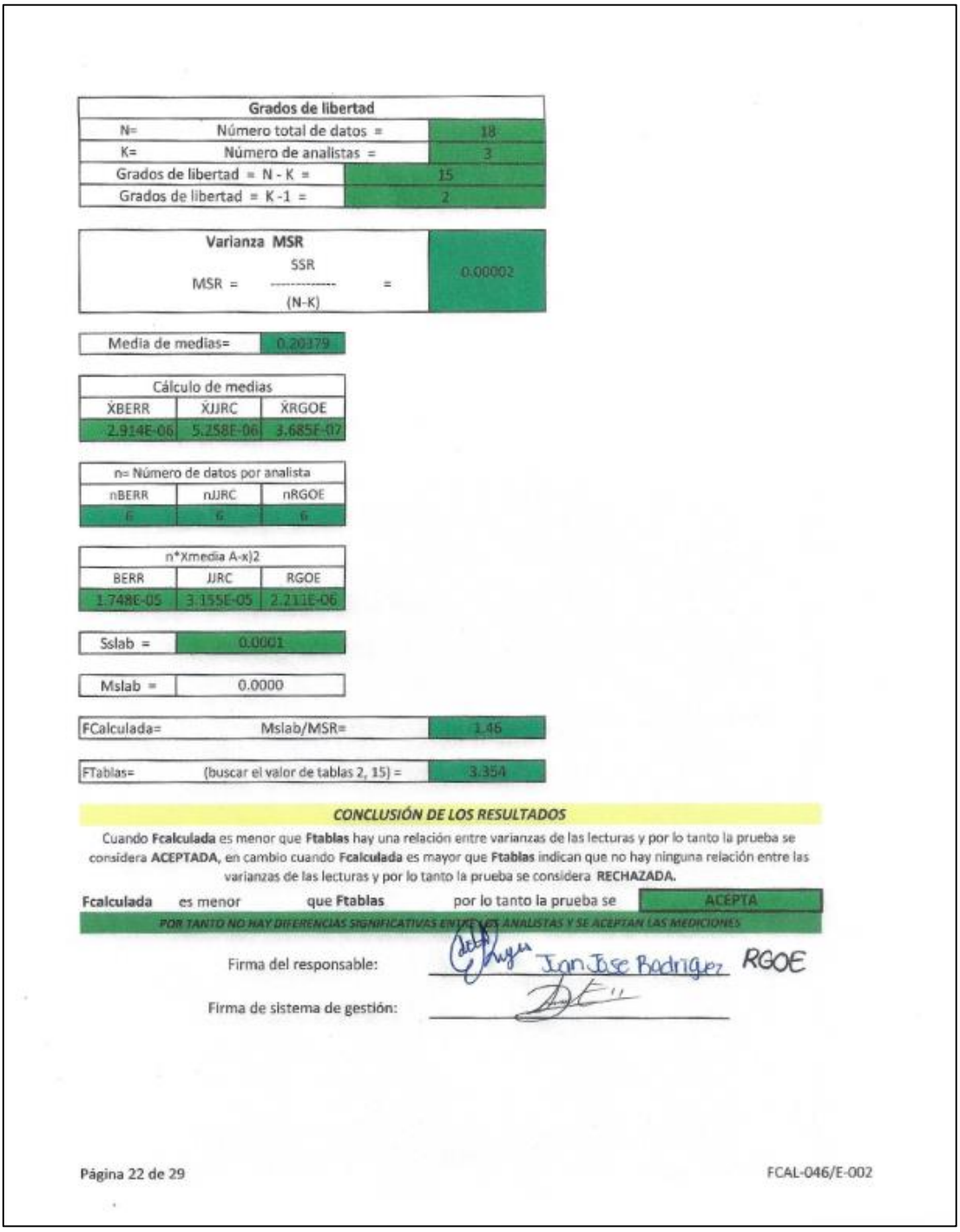
Por lo tanto, nuestro sistema de medición es	ACEPTABLE

Prueba ANOVA

Hipótesis Nula:	*No hay diferencia significativa entre los resultados de los ensayos de los analistas*					
No. de ensayos	BERR	JJRC	RGOE	BERR (X-MEDIA)2	JJRC (X-MEDIA)2	RGOE (X-MEDIA)2
1	0.2000	0.2060	0.2010	0.00003	0.00002	0.00001
2	0.2030	0.2000	0.2100	0.00001	0.00000	0.00003
3	0.2080	0.2010	0.2000	0.00001	0.00000	0.00002
4	0.2100	0.1990	0.2014	0.00002	0.00001	0.00001
5	0.2070	0.2040	0.2130	0.00000	0.00001	0.00007
6	0.2050	0.1990	0.2010	0.00000	0.00001	0.00001
			Σ	0.00007	0.00004	0.00014
			ΣΣ= SSR=	0.00025		
MEDIA	0.20550	0.20150	0.20440			

Página 21 de 29 FCAL-046/E-002

Figura 23q. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 21).



Grados de libertad		
N=	Número total de datos =	18
K=	Número de analistas =	3
Grados de libertad = N - K =		15
Grados de libertad = K -1 =		2

Varianza MSR	
$MSR = \frac{SSR}{(N-K)} =$	0.00002

Media de medias=	0.20179

Cálculo de medias		
XBERR	XJJRC	XRGOE
2.914E-06	5.258E-06	3.685E-07

n= Número de datos por analista		
nBERR	nJJRC	nRGOE
6	6	6

n*Xmedia A-x)2		
BERR	JJRC	RGOE
1.748E-05	3.155E-05	2.211E-06

Sslab =	0.0001

Mslab =	0.0000

FCalculada=	Mslab/MSR=	1.46

FTablas=	(buscar el valor de tablas 2, 15) =	3.354

CONCLUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Cuando **Fcalculada** es menor que **Ftablas** hay una relación entre varianzas de las lecturas y por lo tanto la prueba se considera **ACEPTADA,** en cambio cuando **Fcalculada** es mayor que **Ftablas** indican que no hay ninguna relación entre las varianzas de las lecturas y por lo tanto la prueba se considera **RECHAZADA.**

Fcalculada es menor que **Ftablas** por lo tanto la prueba se ACEPTA

POR TANTO NO HAY DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS ENTRE LOS ANALISTAS Y SE ACEPTAN LAS MEDICIONES

Firma del responsable: Juan José Rodríguez RGOE

Firma de sistema de gestión:

Página 22 de 29 FCAL-046/E-002

Figura 23r. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 22).

CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE

Datos generales:

Fecha:	24/Abril/2023	Responsable:	BERR, JJRC, RGOE
Analito:	Arsénico	Procedimiento:	PAL-047
Unidades X:	mg/L	Método de ref:	NMX-AA-051-SCFI-2016
Unidades Y:	Absorbancia	Técnica:	Vapor

Una forma de expresar la incertidumbre es: $X \pm U$

Donde:

X = Valor de medida

U = Incertidumbre de medida (expandida)

Para obtener el valor de la incertidumbre expandida de un sistema de medición, es necesario conocer de forma precisa el valor de incertidumbre de cada uno de los elementos involucrados, por lo general pueden utilizarse datos proporcionados por el fabricante o pueden realizarse estimaciones analíticas utilizando ecuaciones de probabilidad y estadística.

Para obtener la incertidumbre expandida del sistema completo de medición se debe resolver la ecuación:

$$U = k * u(y)$$

Donde:

k: Es el factor de cobertura o recubrimiento determinado por el nivel de confianza.

u(y): es la incertidumbre de la medida típica del sistema la cual se calcula utilizando la ecuación que representa la sumatoria cuadrática de las incertidumbres parciales de cada uno de los elementos involucrados en el sistema. Para un proceso de calibración se incluye el valor de la incertidumbre del instrumento de medida patrón.

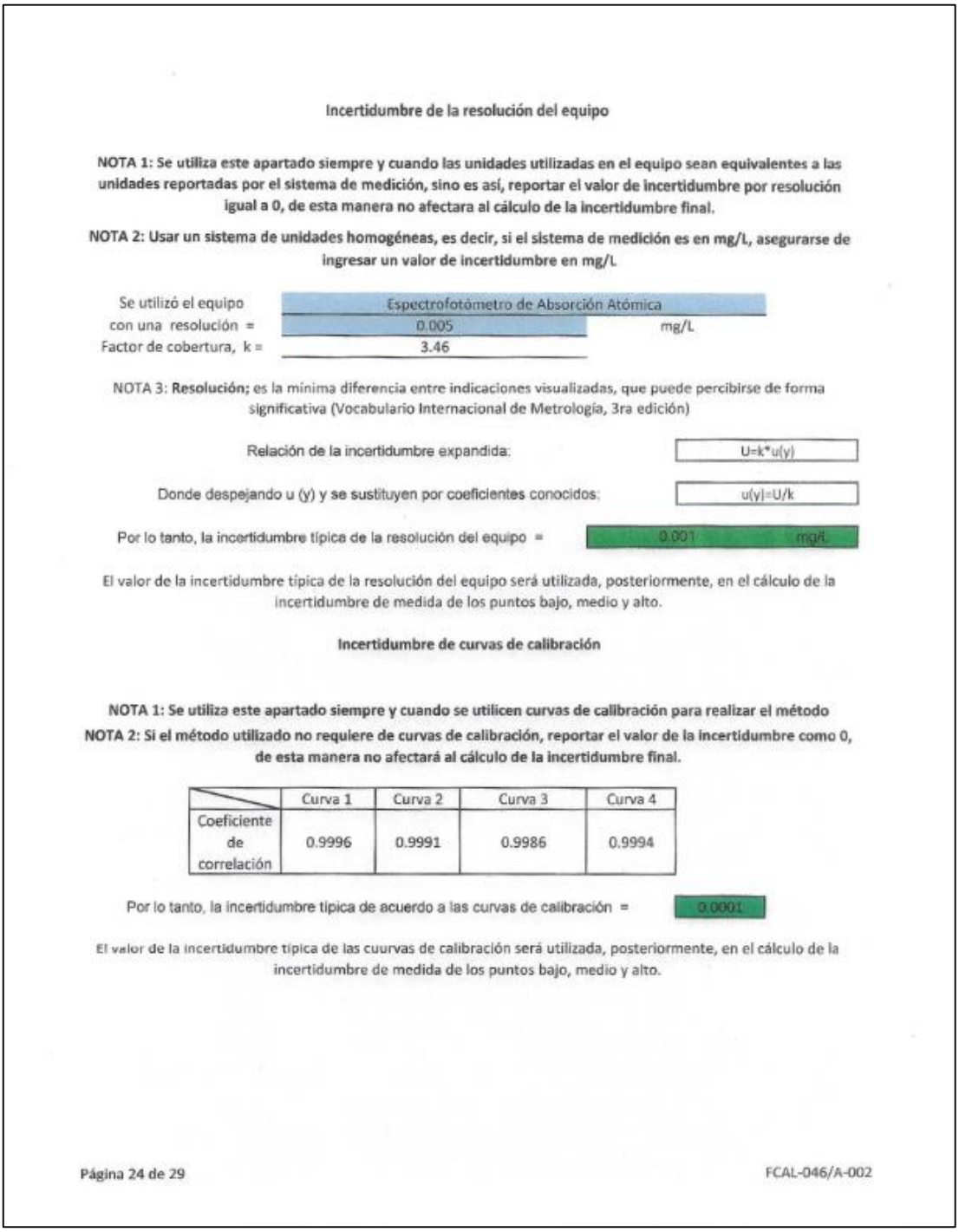
$$u(y) = \sqrt{\Sigma u^2_x}$$

Para tener un conocimiento de la incertidumbre que tiene nuestro sistema de medición, se calculará la incertidumbre en el punto bajo, en el punto medio y en el punto alto de nuestro intervalo lineal de trabajo, posteriormente, se hará una gráfica concentración contra incertidumbre y se hará una ecuación lineal para conocer la incertidumbre para cada concentración de nuestro intervalo lineal de trabajo.

Incertidumbre de pruebas de R&r, incertidumbre de resolución del equipo e incertidumbre de curvas de calibración (si es que aplica).

NOTA: Se realiza el cálculo de la incertidumbre para un nivel de confianza del 95%, por lo tanto nuestro factor de cobertura es igual a 2 (k = 2).

Figura 23s. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 23).



Incertidumbre de la resolución del equipo

NOTA 1: Se utiliza este apartado siempre y cuando las unidades utilizadas en el equipo sean equivalentes a las unidades reportadas por el sistema de medición, sino es así, reportar el valor de incertidumbre por resolución igual a 0, de esta manera no afectara al cálculo de la incertidumbre final.

NOTA 2: Usar un sistema de unidades homogéneas, es decir, si el sistema de medición es en mg/L, asegurarse de ingresar un valor de incertidumbre en mg/L

Se utilizó el equipo	Espectrofotómetro de Absorción Atómica	
con una resolución =	0.005	mg/L
Factor de cobertura, k =	3.46	

NOTA 3: **Resolución;** es la mínima diferencia entre indicaciones visualizadas, que puede percibirse de forma significativa (Vocabulario Internacional de Metrología, 3ra edición)

Relación de la incertidumbre expandida: U=k*u(y)

Donde despejando u (y) y se sustituyen por coeficientes conocidos: u(y)=U/k

Por lo tanto, la incertidumbre típica de la resolución del equipo = 0.001 mg/L

El valor de la incertidumbre típica de la resolución del equipo será utilizada, posteriormente, en el cálculo de la incertidumbre de medida de los puntos bajo, medio y alto.

Incertidumbre de curvas de calibración

NOTA 1: Se utiliza este apartado siempre y cuando se utilicen curvas de calibración para realizar el método

NOTA 2: Si el método utilizado no requiere de curvas de calibración, reportar el valor de la incertidumbre como 0, de esta manera no afectará al cálculo de la incertidumbre final.

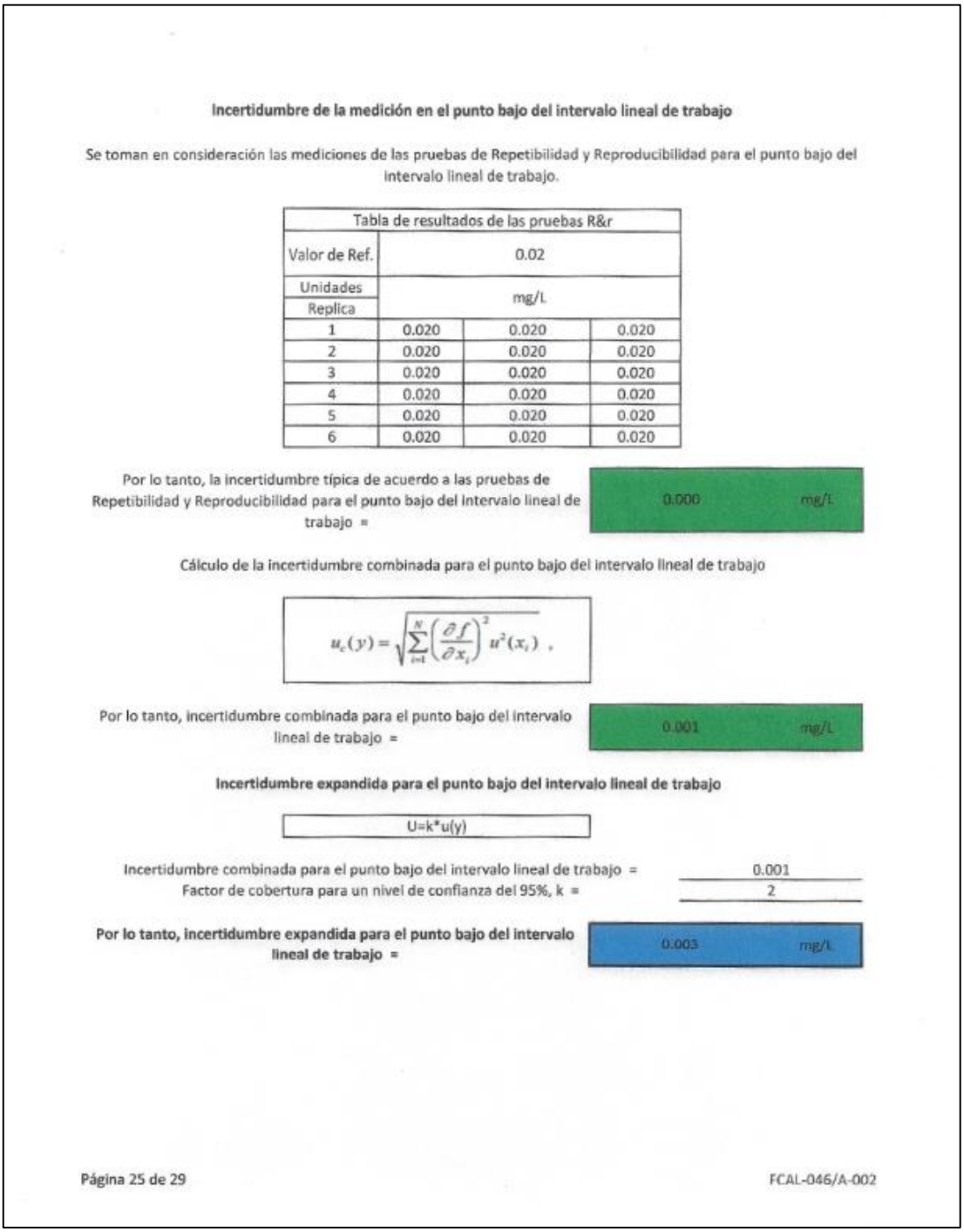
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4
Coeficiente de correlación	0.9996	0.9991	0.9986	0.9994

Por lo tanto, la incertidumbre típica de acuerdo a las curvas de calibración = 0.0001

El valor de la incertidumbre típica de las cuurvas de calibración será utilizada, posteriormente, en el cálculo de la incertidumbre de medida de los puntos bajo, medio y alto.

Página 24 de 29 FCAL-046/A-002

Figura 23t. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 24).



Incertidumbre de la medición en el punto bajo del intervalo lineal de trabajo

Se toman en consideración las mediciones de las pruebas de Repetibilidad y Reproducibilidad para el punto bajo del intervalo lineal de trabajo.

Tabla de resultados de las pruebas R&r			
Valor de Ref.	0.02		
Unidades	mg/L		
Replica			
1	0.020	0.020	0.020
2	0.020	0.020	0.020
3	0.020	0.020	0.020
4	0.020	0.020	0.020
5	0.020	0.020	0.020
6	0.020	0.020	0.020

Por lo tanto, la incertidumbre típica de acuerdo a las pruebas de Repetibilidad y Reproducibilidad para el punto bajo del intervalo lineal de trabajo = 0.000 mg/L

Cálculo de la incertidumbre combinada para el punto bajo del intervalo lineal de trabajo

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)}\ ,$$

Por lo tanto, incertidumbre combinada para el punto bajo del intervalo lineal de trabajo = 0.001 mg/L

Incertidumbre expandida para el punto bajo del intervalo lineal de trabajo

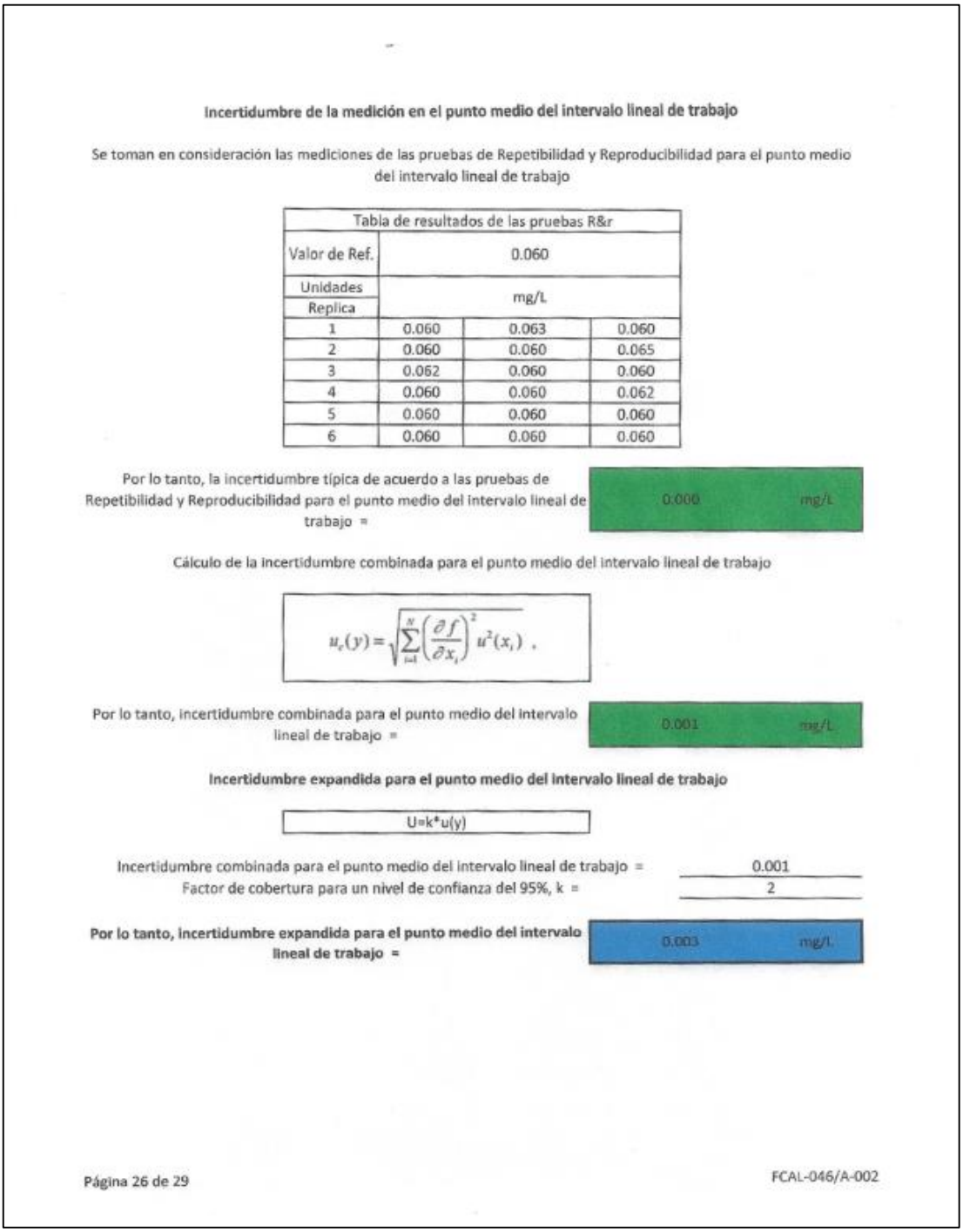
U=k*u(y)

Incertidumbre combinada para el punto bajo del intervalo lineal de trabajo = 0.001
Factor de cobertura para un nivel de confianza del 95%, k = 2

Por lo tanto, incertidumbre expandida para el punto bajo del intervalo lineal de trabajo = 0.003 mg/L

Página 25 de 29 FCAL-046/A-002

Figura 23u. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 25).



Incertidumbre de la medición en el punto medio del intervalo lineal de trabajo

Se toman en consideración las mediciones de las pruebas de Repetibilidad y Reproducibilidad para el punto medio del intervalo lineal de trabajo

Tabla de resultados de las pruebas R&r			
Valor de Ref.	0.060		
Unidades	mg/L		
Replica			
1	0.060	0.063	0.060
2	0.060	0.060	0.065
3	0.062	0.060	0.060
4	0.060	0.060	0.062
5	0.060	0.060	0.060
6	0.060	0.060	0.060

Por lo tanto, la incertidumbre típica de acuerdo a las pruebas de Repetibilidad y Reproducibilidad para el punto medio del intervalo lineal de trabajo = 0.000 mg/L

Cálculo de la incertidumbre combinada para el punto medio del intervalo lineal de trabajo

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \ ,$$

Por lo tanto, incertidumbre combinada para el punto medio del intervalo lineal de trabajo = 0.001 mg/L

Incertidumbre expandida para el punto medio del intervalo lineal de trabajo

U=k*u(y)

Incertidumbre combinada para el punto medio del intervalo lineal de trabajo = 0.001
Factor de cobertura para un nivel de confianza del 95%, k = 2

Por lo tanto, incertidumbre expandida para el punto medio del intervalo lineal de trabajo = 0.003 mg/L

Página 26 de 29 FCAL-046/A-002

Figura 23v. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 26).

Incertidumbre de la medición en el punto alto del intervalo lineal de trabajo

Se toman en consideración las mediciones de las pruebas de Repetibilidad y Reproducibilidad para el punto alto del intervalo lineal de trabajo

Tabla de resultados de las pruebas R&r			
Valor de Ref.	0.200		
Unidades	mg/L		
Replica			
1	0.200	0.206	0.201
2	0.203	0.200	0.210
3	0.208	0.201	0.200
4	0.210	0.199	0.201
5	0.207	0.204	0.213
6	0.205	0.199	0.201

Por lo tanto, la incertidumbre típica de acuerdo a las pruebas de Repetibilidad y Reproducibilidad para el punto alto del intervalo lineal de trabajo = 0.001 mg/L

Cálculo de la incertidumbre combinada para el punto alto del intervalo lineal de trabajo

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \ ,$$

Por lo tanto, incertidumbre combinada para el punto alto del intervalo lineal de trabajo = 0.002 mg/L

Incertidumbre expandida para el punto alto del intervalo lineal de trabajo

U=k*u(y)

Incertidumbre combinada para el punto alto del intervalo lineal de trabajo = 0.002
Factor de cobertura para un nivel de confianza del 95%, k = 2

Por lo tanto, incertidumbre expandida para el punto alto del intervalo lineal de trabajo = 0.004 mg/L

Página 27 de 29 FCAL-046/A-002

Figura 23w. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 27).

Incertidumbre para todo el intervalo lineal de trabajo

Tabla resumen de las incertidumbres en el intervalo lineal de trabajo			
	Punto bajo	Punto medio	Punto alto
Val. De Ref.	0.02	0.060	0.200
Uc	0.003	0.003	0.004

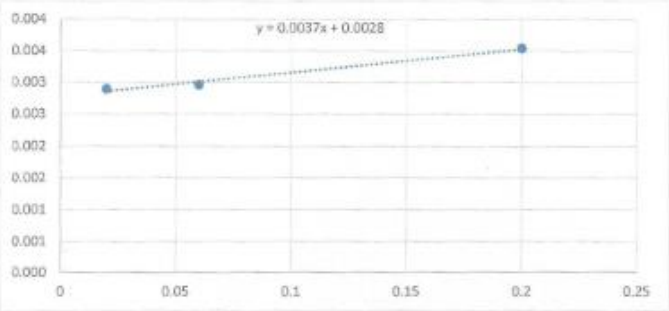


Grafico representativo del valor de referencia contra la incertidumbre del valor de referencia

Ecuación para encontrar la incertidumbre a cualquier concentración

* $Y = bX + a$

Donde:

b =	0.004
a =	0.003
X =	Resultado
Y = U =	Incertidumbre del resultado

Resultado	Incertidumbre
100	0.373

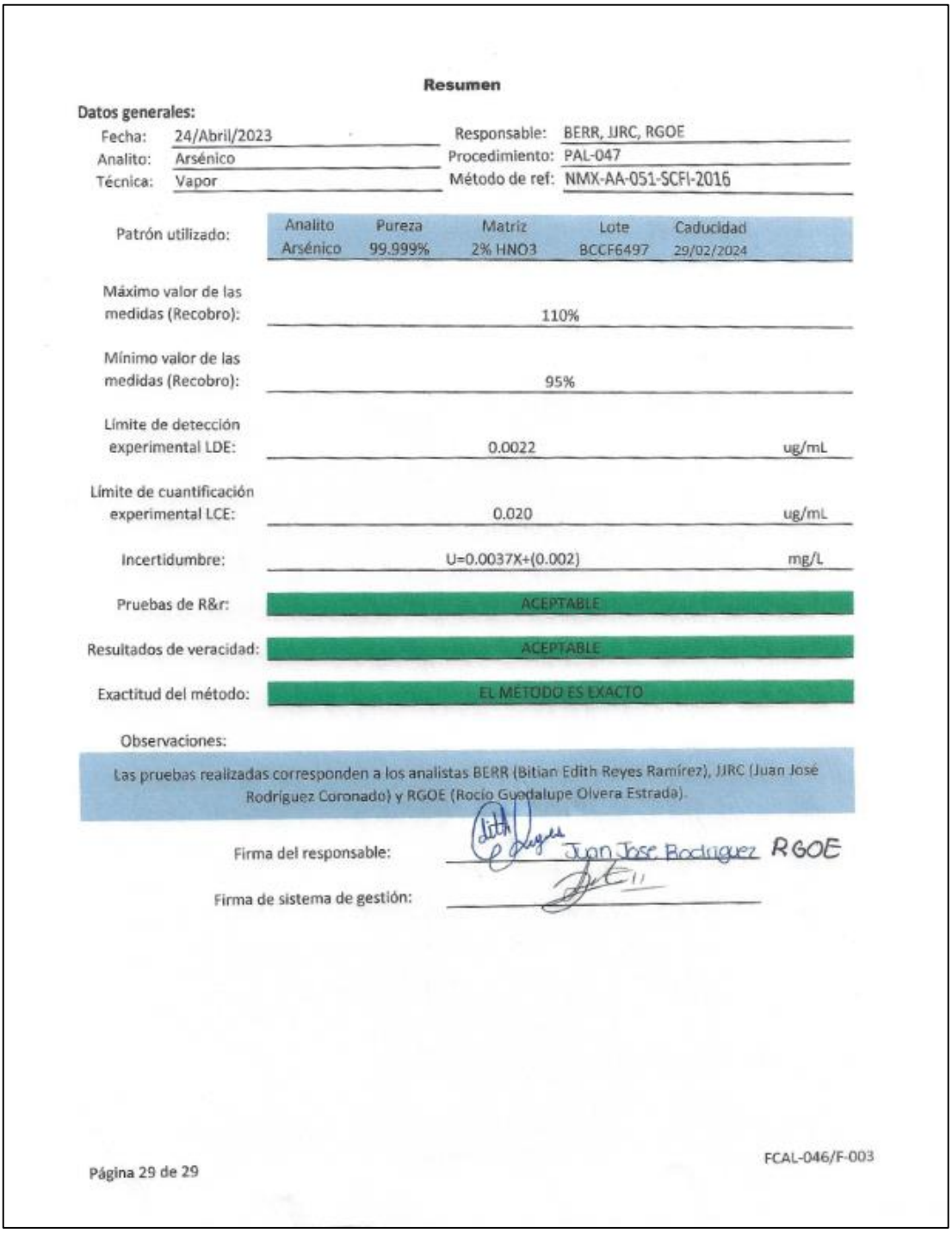
X - U	Resultado	X + U
99.627	100	100.373
	mg/l	

Firma del responsable: Juan José Rodríguez RGOE

Firma de sistema de gestión:

Página 28 de 29 FCAL-046/A-002

Figura 23x. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 28).



Resumen

Datos generales:

Fecha:	24/Abril/2023	Responsable:	BERR, JJRC, RGOE
Analito:	Arsénico	Procedimiento:	PAL-047
Técnica:	Vapor	Método de ref:	NMX-AA-051-SCFI-2016

Patrón utilizado:	Analito	Pureza	Matriz	Lote	Caducidad
	Arsénico	99.999%	2% HNO3	BCCF6497	29/02/2024

Máximo valor de las medidas (Recobro):	110%	
Mínimo valor de las medidas (Recobro):	95%	
Límite de detección experimental LDE:	0.0022	ug/mL
Límite de cuantificación experimental LCE:	0.020	ug/mL
Incertidumbre:	U=0.0037X+(0.002)	mg/L
Pruebas de R&r:	ACEPTABLE	
Resultados de veracidad:	ACEPTABLE	
Exactitud del método:	EL MÉTODO ES EXACTO	

Observaciones:

Las pruebas realizadas corresponden a los analistas BERR (Bitian Edith Reyes Ramírez), JJRC (Juan José Rodríguez Coronado) y RGOE (Rocío Guadalupe Olvera Estrada).

Firma del responsable: Juan José Rodríguez RGOE

Firma de sistema de gestión:

Página 29 de 29

FCAL-046/F-003

Figura 23y. Pruebas Iniciales de Desempeño del personal signatario en la NMX-AA-051-SCFI-2016 para determinación de Arsénico (Pág. 29).

CAPÍTULO IV RESULTADOS

4.1. Resultados

Se logró acreditar el laboratorio ante la EMA implementando y estandarizando el método de determinación de Arsénico en aguas residuales por EAA, obteniendo resultados satisfactorios en el proceso. Se destaca un proceso riguroso que implicó múltiples etapas clave para cumplir con los requisitos establecidos.

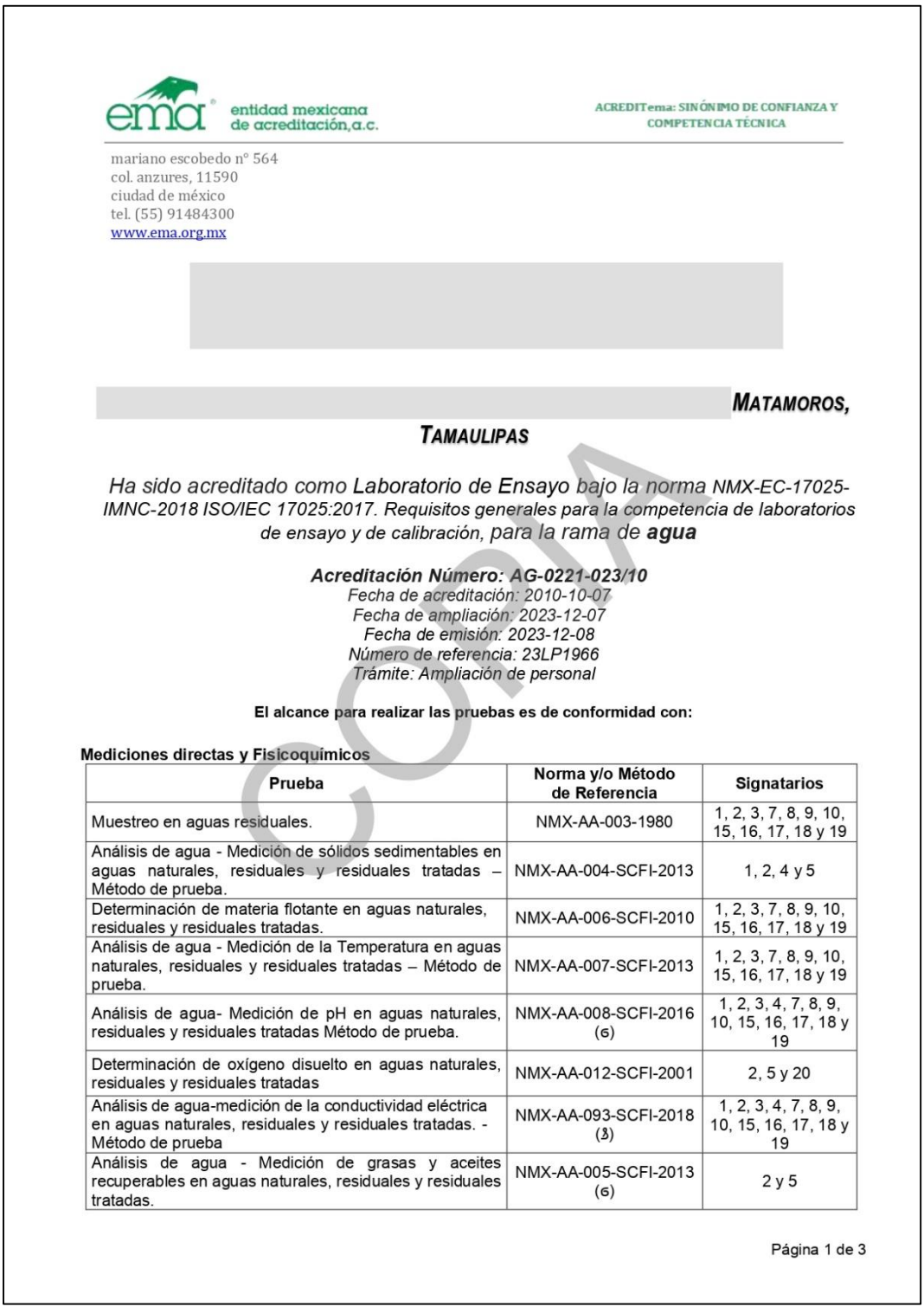
Uno de los primeros pasos fundamentales fue la capacitación del personal involucrado en el método de análisis de arsénico por EAA. El equipo del laboratorio recibió formación intensiva para garantizar que cada miembro comprendiera a fondo tanto el procedimiento analítico como los criterios de calidad exigidos por la EMA.

Posteriormente, se realizaron exámenes de competencia técnica a todo el personal involucrado, con el objetivo de verificar su dominio del método y asegurar que fueran capaces de ejecutar las pruebas con precisión y reproducibilidad. Estos exámenes fueron aprobados con éxito, lo que demostró la competencia técnica del equipo y su capacidad para manejar correctamente el equipo de EAA, así como para interpretar los resultados obtenidos.

Además, el laboratorio implementó y documentó procedimientos técnicos específicos, alineados con los estándares nacionales. Se estableció un sistema de gestión de calidad que abarcó desde la verificación de equipos hasta el manejo de registros y la trazabilidad de las mediciones.

Finalmente, la EMA llevó a cabo una evaluación exhaustiva del laboratorio, que incluyó la revisión de la infraestructura, los procedimientos de ensayo, el sistema de gestión de calidad, y las competencias del personal. Tras cumplir satisfactoriamente con todos los requisitos y demostrar su capacidad para realizar análisis de arsénico con altos estándares de precisión y confiabilidad, el laboratorio obtuvo la acreditación.

Este logro no solo consolidó la reputación del laboratorio, sino que también permitió ofrecer servicios de análisis que cumplen con los más altos estándares de calidad a nivel nacional, reforzando la confianza de los clientes y asegurando la validez de los resultados emitidos.



entidad mexicana de acreditación, a.c.

ACREDITema: SINÓNIMO DE CONFIANZA Y COMPETENCIA TÉCNICA

mariano escobedo nº 564
col. anzures, 11590
ciudad de méxico
tel. (55) 91484300
www.ema.org.mx

MATAMOROS,

TAMAULIPAS

Ha sido acreditado como Laboratorio de Ensayo bajo la norma NMX-EC-17025-IMNC-2018 ISO/IEC 17025:2017. Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y de calibración, para la rama de ***agua***

Acreditación Número: AG-0221-023/10
Fecha de acreditación: 2010-10-07
Fecha de ampliación: 2023-12-07
Fecha de emisión: 2023-12-08
Número de referencia: 23LP1966
Trámite: Ampliación de personal

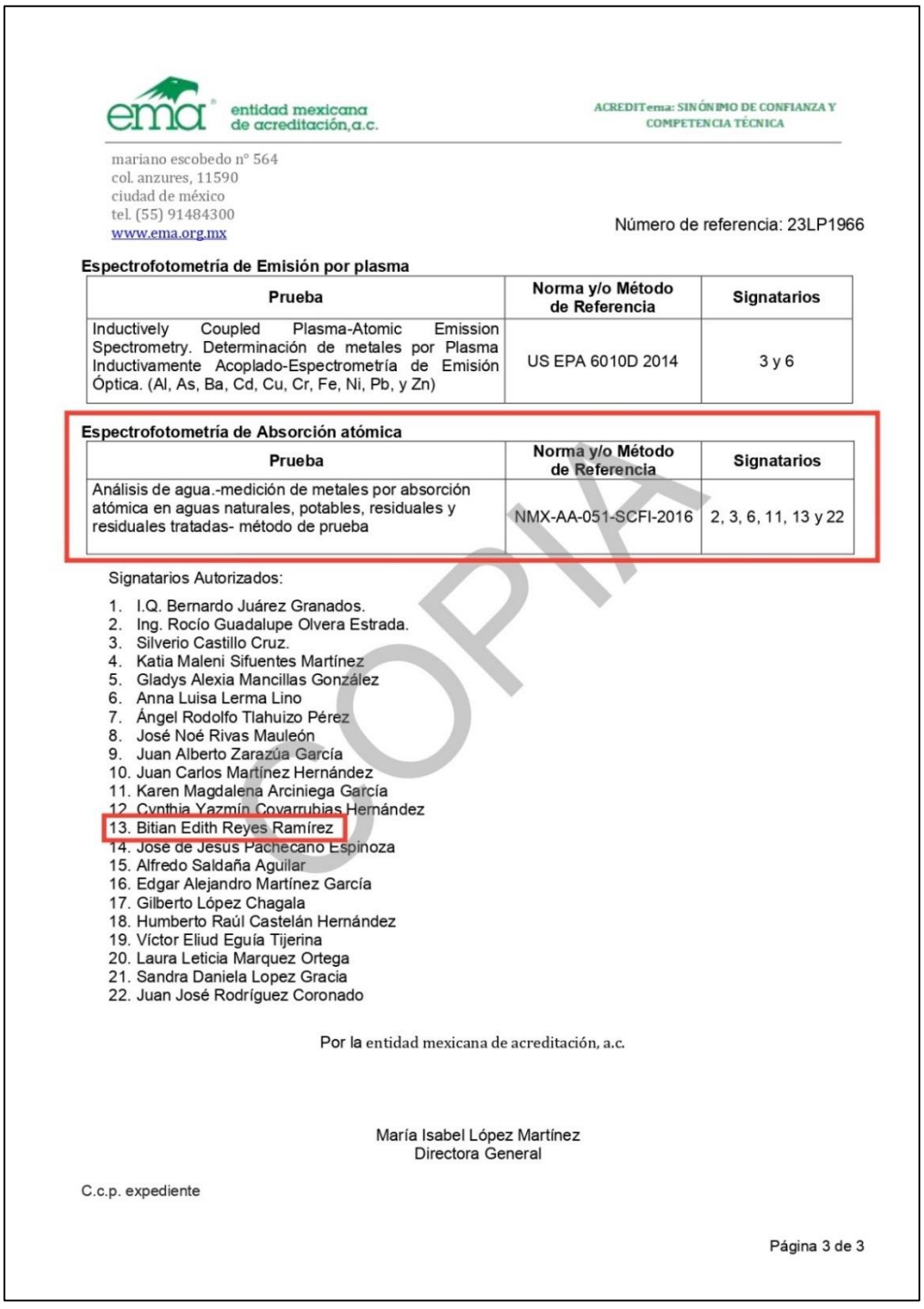
El alcance para realizar las pruebas es de conformidad con:

Mediciones directas y Fisicoquímicos

Prueba	Norma y/o Método de Referencia	Signatarios
Muestreo en aguas residuales.	NMX-AA-003-1980	1, 2, 3, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18 y 19
Análisis de agua - Medición de sólidos sedimentables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.	NMX-AA-004-SCFI-2013	1, 2, 4 y 5
Determinación de materia flotante en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.	NMX-AA-006-SCFI-2010	1, 2, 3, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18 y 19
Análisis de agua - Medición de la Temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.	NMX-AA-007-SCFI-2013	1, 2, 3, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18 y 19
Análisis de agua- Medición de pH en aguas naturales, residuales y residuales tratadas Método de prueba.	NMX-AA-008-SCFI-2016 (6)	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18 y 19
Determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas	NMX-AA-012-SCFI-2001	2, 5 y 20
Análisis de agua-medición de la conductividad eléctrica en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. - Método de prueba	NMX-AA-093-SCFI-2018 (3)	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18 y 19
Análisis de agua - Medición de grasas y aceites recuperables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.	NMX-AA-005-SCFI-2013 (6)	2 y 5

COPIA

Figura 24a. Oficio de acreditación del laboratorio de ensayo (Página 1).



entidad mexicana de acreditación, a.c.

ACREDITema: SINÓNIMO DE CONFIANZA Y COMPETENCIA TÉCNICA

mariano escobedo nº 564
col. anzures, 11590
ciudad de méxico
tel. (55) 91484300
www.ema.org.mx

Número de referencia: 23LP1966

Espectrofotometría de Emisión por plasma

Prueba	Norma y/o Método de Referencia	Signatarios
Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. Determinación de metales por Plasma Inductivamente Acoplado-Espectrometría de Emisión Óptica. (Al, As, Ba, Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb, y Zn)	US EPA 6010D 2014	3 y 6

Espectrofotometría de Absorción atómica

Prueba	Norma y/o Método de Referencia	Signatarios
Análisis de agua.-medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas- método de prueba	NMX-AA-051-SCFI-2016	2, 3, 6, 11, 13 y 22

Signatarios Autorizados:

1. I.Q. Bernardo Juárez Granados.
2. Ing. Rocío Guadalupe Olvera Estrada.
3. Silverio Castillo Cruz.
4. Katia Maleni Sifuentes Martínez
5. Gladys Alexia Mancillas González
6. Anna Luisa Lerma Lino
7. Ángel Rodolfo Tlahuizo Pérez
8. José Noé Rivas Mauleón
9. Juan Alberto Zarazúa García
10. Juan Carlos Martínez Hernández
11. Karen Magdalena Arciniega García
12. Cynthia Yazmín Covarrubias Hernández
13. Bitian Edith Reyes Ramírez
14. José de Jesús Pachecano Espinoza
15. Alfredo Saldaña Aguilar
16. Edgar Alejandro Martínez García
17. Gilberto López Chagala
18. Humberto Raúl Castelán Hernández
19. Víctor Eliud Eguía Tijerina
20. Laura Leticia Marquez Ortega
21. Sandra Daniela Lopez Gracia
22. Juan José Rodríguez Coronado

Por la entidad mexicana de acreditación, a.c.

María Isabel López Martínez
Directora General

C.c.p. expediente

Página 3 de 3

COPIA

Figura 24b. Oficio de acreditación del laboratorio de ensayo (Página 3).

4.2. Resultado de la Hipótesis General

Se logró la acreditación del laboratorio de ensayo ante la EMA, lo cual ha demostrado ser un logro significativo con múltiples beneficios. Esta acreditación no solo asegura la calidad del servicio, sino que también proporciona a los clientes un análisis confiable y preciso, garantizando su satisfacción total con los resultados obtenidos. La capacidad de detección del EAA, con un límite de cuantificación menor que el del método de ICP-OES (Tabla 10), permite ofrecer datos más exactos y detallados, reforzando así la confianza del cliente en el servicio del laboratorio.

	NMX-AA-051-SCFI-2016 (Espectrofotómetria de Absorción Atómica)	EPA 6010D (Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Inductivamente Acoplado)
Límites de Detección (mg/L)	**< 0.0022**	< 0.0136
Límites de Cuantificación (mg/L)	**< 0.0052**	< 0.0262

Tabla 11. Comparación de límites de detección y cuantificación de Arsénico en métodos distintos.

En resumen, la acreditación ha fortalecido la reputación del laboratorio, aumentado la confianza del cliente en los resultados y ha garantizado la entrega de análisis de alta calidad.

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

5.1. Conclusiones

La acreditación del laboratorio ante la EMA mediante la implementación y estandarización del método de determinación de Arsénico en aguas residuales por EAA ha sido un proceso exitoso, evidenciado por la obtención de resultados satisfactorios en el proceso. Se ha cumplido con los requisitos establecidos por la EMA, presentando la debida evidencia de contar con los equipos y materiales necesarios para llevar a cabo el método, así como demostrando el conocimiento teórico y práctico del personal involucrado para realizar los ensayos. Esta acreditación valida la calidad y fiabilidad de los servicios de análisis ofrecidos por el laboratorio, asegurando a los clientes resultados precisos y confiables en la determinación de Arsénico en aguas residuales.

La acreditación del laboratorio de ensayo ante la EMA, a través de la implementación y estandarización del método de determinación de Arsénico en aguas residuales por EAA, otorga validez legal en los resultados emitidos.

Al tener la acreditación asegura que el laboratorio sigue estándares reconocidos para este tipo de análisis, que ha sido evaluado y cumple con los requisitos técnicos y de calidad necesarios para realizar análisis de manera confiable y precisa, que está capacitado y tiene la competencia técnica necesaria para realizar el análisis de Arsénico en aguas residuales por EAA de manera adecuada y que implica el uso de equipos y métodos validados, lo que asegura la precisión y fiabilidad de los resultados obtenidos.

La acreditación del laboratorio de ensayo ante la EMA, a través de la implementación y estandarización del método de determinación de Arsénico en aguas residuales por EAA, brinda al cliente un método confiable que le permite obtener satisfacción total en el servicio.

El análisis por EAA demostró tener la capacidad de detectar concentraciones más pequeñas de Arsénico en comparación con la ICP-OES. La sensibilidad y selectividad de la técnica de EAA permitieron una detección precisa y fiable de Arsénico en aguas residuales, lo que la convierte en un método altamente confiable para determinar la presencia de este contaminante en niveles bajos. Esta capacidad mejorada de detección es fundamental para garantizar la seguridad y calidad del agua, lo que a su vez brinda a los clientes una mayor confianza en los resultados del análisis y, en última instancia, una mayor satisfacción con el servicio proporcionado por el laboratorio.

La acreditación del laboratorio de ensayo ante la EMA, a través de la implementación y estandarización del método de determinación de Arsénico en aguas residuales por EAA, asegura la calidad del servicio del análisis mediante la búsqueda de competencia técnica de los signatarios propuestos.

La EMA establece estándares rigurosos que los laboratorios deben cumplir para obtener la acreditación, lo que incluye la capacitación y competencia técnica del personal involucrado en el análisis de Arsénico por EAA. Al exigir que los signatarios propuestos demuestren su competencia técnica, la EMA garantiza que el personal del laboratorio posea el conocimiento y la experiencia necesarios para realizar el análisis de manera precisa y confiable. Esto contribuye significativamente a la calidad del servicio de análisis al garantizar que los resultados emitidos sean precisos, fiables y cumplan con los estándares de calidad.

5.2. Recomendaciones

5.2.1 **Actualización de equipos:** Considerar la actualización de equipos a versiones más modernas y automatizadas que puedan ofrecer resultados más precisos y en menos tiempo.

5.2.2 **Formación del personal en nuevas tecnologías:** Capacitar al personal en el uso de nuevas tecnologías y equipos automatizados para asegurar su correcta utilización y maximizar los beneficios de la automatización.

5.2.3 **Integración de software de gestión de laboratorio:** Utilizar software de gestión de laboratorio que pueda gestionar de manera eficiente el flujo de trabajo, la recopilación de datos y la generación de informes, facilitando el seguimiento y la documentación de los resultados.

5.2.4 **Ampliación del alcance de método acreditado**: Reunir los requisitos necesarios para acreditar el laboratorio de ensayo ante la EMA implementando y estandarizando el método de determinación de otros metales en aguas residuales por EAA, por ejemplo, los metales enlistados en la NOM-001-SEMARNAT-2021.

Fuentes de Información

1. Alvareza, C., Vergara, F., Acevedo, R., & Severiche, C. (2014). EVALUACIÓN ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO Y SELENIO EN AGUAS POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA. *Revista Boliviana de Química*.

2. Arango, A. A. (2020). *IMPLEMENTACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN MUESTRAS DE AGUAS EN INFLUENCIA MINERA POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA GENERADOR DE HIDRUROS.* Colombia: Universidad Nacional Abierta y a Distancia UNAD.

3. Armienta, M.-A., Castro, M., López, C., Piñeiro, A., & Sassone, A. (2009). Determinación de arsénico por el método: absorción atómica-generación de hidruros-FIAS. *CYTED*.

4. ATSDR. (2010). *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. Obtenido de http://www.atsdr.cdc.gov/csem/lead/docs/lead.pdf

5. Avalos-Pérez, C. (2016). *Implementación de Cinco Métodos Analíticos de Control de Calidad de materia prima y productos en fase intermedia en Productos Alimenticios SHARP S.A.* Universidad de San Carlos de Guatemala.

6. Bowie, S., & Thornton, I. (1985). *Environmental Geochemistry and Health.* MA, USA.: Kluwer Academic.

7. Burló, F., Guijarro, L., Carbonell-Barrachina, A., Valero, D., & Martínez-Sánchez, F. (1999). Arsenic Species: effects on and accumulation by tomato plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1247-1253.

8. Cano-Ferrer, G. (2018). *Efecto del lavado en el contenido de arsénico de diferentes tipos de arroz (Oryza sativa).*

9. CAR. (2006). *Comisión Económica para América Latina y el Caribe*. Obtenido de http://www.cepal.org/ilpes/noticias/paginas/6/40506/colombia_car_acuerdo43_2006.pdf

10. Castillo-Aguilar, B., & González-Hernández, R. (1996). Protocolo de validación de métodos analíticos para la cuantificación de fármacos. *Revista Cubana de Farmacia*.

11. Choppala, G., Bolan, N., & Park, J. (2013). *Chapter 2: Chromium contamination and its risk management in complex environmental settings.* San Diego, USA: Academic Press.

12. Control Lab. (23 de Noviembre de 2021). *Control Lab*. Obtenido de https://controllab.com/es/calibracion-instrumento-calidad-procesos/

13. Dasçbasçı, T., Sacmacı, S., Ulgen, A., & Kartal, S. (2015). A solid phase extraction procedure for the determination of Cd(II) and Pb(II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*.

14. *EMA*. (s.f.). Obtenido de https://www.ema.org.mx/portal_v3/index.php/queesema

15. Escamilla-López, M., Tejeda-Castrejón, J. F., Yáñez-Brambila, R., Mejías-Brito, J., Meza-Jiménez, J., Macedo-Velázquez, A. R., & Ochoa-Suárez, M. M. (2020). Repetibilidad y Reproducibilidad en las Mediciones del Espesor de Tubos de Acero para Ferroduct. *Conciencia Tecnológica*.

16. EURACHEM. (1998). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.* EURACHEM.

17. Faster Capital. (02 de Abril de 2024). *FasterCapital.com*. Obtenido de https://fastercapital.com/es/contenido/Sensibilidad-analitica--amplificando-los-limites-de-deteccion-a-traves-de-la-dilucion.html

18. HACH. (25 de Agosto de 2023). *HACH*. Obtenido de https://www.support.hach.com/myhach/s/article/KA-es-ES-TE973-1028709?language=es#:~:text=Los%20l%C3%ADmites%20de%20detecci%C3%B3n%20corresponden,especificados%20de%20precisi%C3%B3n%20y%20exactitud.

19. Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry.* McGraw-Hill.

20. Hasegawa, H., Matsui, M., Okamura, S., Hojo, M., Iwasaki, N., & Sohrin, Y. (1999). Arsenic speciation including “hidden” arsenic in natural waters. *Organomet. Chem*.

21. Hernández-Domínguez, C., Álvarez-Muñoz, P., & Zapa-Cedeño, J. (2016). Técnicas analíticas para el control de la contaminación ambiental. *Revista Ciencia Unemi*, 118-131.

22. Instituto Mexicano de Normalización yCertificación. (2015). *NMX-CC-9000-IMNC-2015 Sistemas de gestión de la calidad - Fundamentos y vocabulario.* Secretaria de Economía.

23. Instituto Mexicano de Normalización yCertificación. (2018). *NMX-EC-17025-IMNC-2018 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.* Secretaría de Economía.

24. Kaya, G., & Yaman, M. (2008).) Online preconcentration for the determination of lead, cadmium and copper by slotted tube atom trap (STAT)-flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*.

25. Khan Academy. (s.f.). *Khan Academy. La luz: ondas electromagnéticas, espectro electromagnético y fotones.* Obtenido de https://es.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum

26. Kreepel, H., Bauman, J., & Liu, J. (1993). Induction of metallothionein by arsenic in mice. *Fundamental and Applied Toxicology*, 184-189.

27. Kumaresan, M., & Riyazuddin, P. (2001). Overview of speciation chemistry of arsenic. *Current Science*.

28. Lajunen, L. (2004). *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission.* Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.

29. Martínez-Guijarro, M. (s.f.). *Análisis Instrumental: Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).* Obtenido de Universidad Politécnica de Valencia: https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/138418/Mart%C3%ADnez%20-%20An%C3%A1lisis%20Instrumental.%20Espectrometr%C3%ADa%20de%20Absorci%C3%B3n%20At%C3%B3mica%20%28EAA%29.pdf?sequence=1&isAllowed=y

30. Matos, G., Reis, B., Costa, A., & Ferreira, S. (2009). Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction. *Microchemical Journal*.

31. McGraw-Hill. (1992). *Enciclopedia de Ciencia y Tecnología.* México: McGraw-Hill Interamericana de México, S.A.

32. Moghadam, M., Dadfarnia, S., & Shabani, S. (2011). Speciation and determination of ultra trace amounts of chromium by solidified floating organic drop microextraction (SFODME) and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*.

33. Organismo Nacional de Normalización. (07 de Diciembre de 2016). *NMX-AA-051-SCFI-2016: Análisis de agua - Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba (cancela a la NMX-AA-051-SCFI-2001).* CDMX: Secretaría de Economía.

34. Quevedo, Luna, Carballeira, & Rodríguez. (2003). Determinación de As (III) y As (V) en aguas naturales por generación de hidruro con detección por espectrometría de absorción atómica. *CENIC*.

35. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. (2001). *NMX-AA-115-SCFI-2001, Protección al ambiente - Contaminación del suelo - Residuos sólidos municipales - Determinación de la composición de los residuos sólidos municipales.* Diario Oficial de la Federación.

36. *Secretaría de Economía*. (s.f.). Obtenido de http://www.2006-2012.economia.gob.mx/comunidad-negocios/normalizacion/nacional/evaluacion-de-conformidad/laboratorio-de-prueba

37. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*. (s.f.). Obtenido de https://www.gob.mx/semarnat/que-hacemos

38. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*. (20 de Junio de 2021). Obtenido de https://www.semarnat.gob.mx/gobmx/biblioteca/nmx.html

39. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*. (17 de Agosto de 2021). Obtenido de https://www.semarnat.gob.mx/gobmx/biblioteca/nom.html

40. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2021). *NOM-001-SEMARNAT-2021, Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación.* Diario Oficial de la Federación.

41. Segura, A. (2015). *Implementación del método cuantitativo de Absorción Atómica para Cromo y Plomo con estándares trazables en muestras ambientales.* Bogotá: PONTIFICIA UNIVERSIDAD JAVERIANA.

42. Skoog, D. (2008). *Principios de Análisis Intrumental.* México, D.F.: CENGAGE Learning.

43. Smedley, P., & Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Geochem*.

44. SPC Group. (09 de Octubre de 2017). *SPC Group*. Obtenido de https://spcgroup.com.mx/resolucion-de-los-instrumentos-de-medicion/#que%20es2

45. Tafur, C. (2014). *VALIDACIÓN DE UN MÉTODO PARA ANÁLISIS DE ARSÉNICO EN AGUA POTABLE POR ABSORCIÓN ATÓMICA MEDIANTE GENERACIÓN DE HIDRUROS.* Ambaro, Ecuador: UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO.

46. The National Academy of Sciences. (1999). *National Academies.* Obtenido de https://books.nap.edu/books/0309063337/html/1.html

47. Walsh, L., & Keeney, D. (1975). Behaviour and phytotoxicity of inorganics arsenicals in soil. *American Chemical Society Symposium*, 35-52.

48. Xu, H., Wu, Y., Wang, J., Shang, X., & Jiang, X. (2013). Simultaneous preconcentration of cadmium and lead in water samples with silica gel and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Environmental Sciences*.

49. Yaman, M. (2005). The improvement of sensitivity in lead and cadmium determinations using flame atomic absorption spectrometry. *Analyticas Biochemistry*.

50. Zhang, J., Pu, L., Peng, B., & Gao, Z. (2010). The impact of urban land expansion on soil quality in rapidly urbanizing regions in China: Kunshan as a case study. *Environ Geochem Health*.

51. Zhuang, P., Zou, B., Li, N., & Li, Z. (2009). Heavy metal contamination in soils and food crops around Dabaoshan mine in Guangdong, China: implication for human health. *Environ Geochem Health*.

NOMBRE DEL TRABAJO

TESIS final - Bitian Reyes 04 Oct 24.docx

AUTOR

Bitian Reyes

RECUENTO DE PALABRAS

17232 Words

RECUENTO DE CARACTERES

96246 Characters

RECUENTO DE PÁGINAS

132 Pages

TAMAÑO DEL ARCHIVO

23.5MB

FECHA DE ENTREGA

Oct 7, 2024 8:30 AM CDT

FECHA DEL INFORME

Oct 7, 2024 8:32 AM CDT

11% de similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base de datos.

- 11% Base de datos de Internet
- 0% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de Crossref
- Base de datos de contenido publicado de Crossref
- 0% Base de datos de trabajos entregados

Excluir del Reporte de Similitud

- Material bibliográfico
- Material citado
- Material citado
- Coincidencia baja (menos de 146 palabras)

11% de similitud general

Principales fuentes encontradas en las siguientes bases de datos:

- 11% Base de datos de Internet
- 0% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de Crossref
- Base de datos de contenido publicado de Crossref
- 0% Base de datos de trabajos entregados

FUENTES PRINCIPALES

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

1	**docplayer.es** Internet	5%
2	**repository.javeriana.edu.co** Internet	2%
3	**manualzz.com** Internet	2%
4	**idoc.pub** Internet	1%
5	**repository.unad.edu.co** Internet	<1%