



**UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA**
Unidad Xochimilco



**Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad: "Xochimilco"**

**División de Ciencias Biológicas y de la Salud
Lic. en Química Farmacéutica Biológica**

Proyecto Servicio Social

**Título: Validación de un Método para la Cuantificación de Cobre y
Mercurio por Espectroscopía de Absorción Atómica.**

Asesor Interno: Dr. Ernesto Sánchez Mendoza

Asesor Externo: Dr. Juan Adrián Díaz Ramos

Integrante

Ramos Rodríguez Erik Gabriel

Fecha inicio: 26/09/2022

Fecha término: 26/03/2023

Índice

Introducción	4
1 Marco teórico	5
1.1 Espectroscopia de Absorción Atómica.....	5
1.1.1 Absorción Atómica de llama.....	5
1.1.2 Llamas.....	5
1.1.3 Lámparas de Cátodo Hueco	6
1.1.4 Interferencias	6
1.1.5 Fundamentos del método de Espectroscopia de Absorción Atómica.....	6
1.1.6 Componentes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica	7
1.1.7 Aplicaciones de Espectroscopia de Absorción Atómica	8
1.1 Tratamiento de la muestra.....	9
1.2 Técnicas de Generación de Hidruros.....	9
1.3 Normatividad.....	9
1.4 Validación.....	10
1.5 Importancia de la validación y cuando es necesaria llevarla a cabo.	11
1.6 Parámetros para analizar.....	12
1.6.1 Intervalo de Trabajo.....	12
1.6.2 Límite de Detección Instrumental	12
1.6.3 Límite de Detección Metodológico	12
1.6.4 Límite de Cuantificación Instrumental	12
1.6.5 Límite de Cuantificación Metodológico	12
1.6.6 Gráfico de Control.....	12
1.6.7 Sesgo.....	12
1.8 Aplicación de espectroscopia de absorción atómica y cuantificación de cobre y mercurio.....	13
2 Objetivos.....	13
2.1 Objetivos Generales.....	13
2.2 Objetivos Particulares.....	13
2.3 Justificación.....	13
3.0 Procedimiento.....	14

3.1 Tratamiento Estadístico	15
4.0 Resultados.....	15
4.1 Intervalo de Trabajo Cobre.....	15
4.2 Intervalo de Trabajo Mercurio	17
4.3 Límite de Detección Instrumental, Limite de Cuantificación Instrumental, Limite Detección Metodológico y Limite Cuantificación Metodológico. (Cobre)	19
4.4 Límite de Detección Instrumental, Limite de Cuantificación Instrumental, Limite Detección Metodológico y Limite Cuantificación Metodológico. (Mercurio).....	21
4.5 Gráfico de Control Instrumental y Sesgo (Cobre)	23
4.6 Gráfico de Control Instrumental y Sesgo (Mercurio).....	27
5 Resultados.....	31
5.1 Intervalo de Trabajo	31
5.2 Límite de Detección	32
5.2.1 Límite de Detección Instrumental	33
5.2.2 Límite de Detección Metodológico	33
5.3 Límite de Cuantificación.....	33
5.3.1 Límite de Cuantificación Instrumental	34
5.3.2 Límite de Cuantificación Metodológico	34
5.4 Gráfico de Control.....	35
5.5 Sesgo.....	36
5.6 Precisión.....	37
6.0 Análisis de Resultados.....	38
7.0 Conclusiones	39
8.0 Anexo Tablas	41
9.0 Anexo Procedimiento: manual “Digestión ácida por horno de microondas para	45
muestras acuosas y extractos”	
10.0 Anexo procedimiento: “Procedimiento para bario, cadmio, cobre, cromo, níquel, plata plomo y zinc por espectroscopia de absorción atómica- flama”	59
11.0 Anexo procedimiento: procedimiento para mercurio, arsénico y selenio por espectroscopia de absorción atómica- generador de hidruros”	86

INTRODUCCION

La espectroscopia de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés Atomic Absorption Spectroscopy), es una técnica extremadamente sensible y específica debido a que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de 0,002 a 0,005 nm) y las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento (Skoog et al., 2001).

En diversas industrias la espectroscopia de absorción atómica tiene una enorme aplicación para determinaciones cualitativas y cuantitativas de metales pesados presentes en diferentes tipos de muestras.

Distintas industrias son generadoras de contaminantes, la principal es la minería, la cual produce una gran diversidad de afectaciones al ambiente. Entre las que destacan dos relacionadas con los metales pesados, que son: la oxidación ambiental de los minerales expuestos a la intemperie que ocasiona la disolución de algunos metales pesados y la acidificación del suelo que inhibe el crecimiento vegetal (Gutiérrez et al, 1992 a; Celedón, 1994).

Existen distintas metodologías para la cuantificación de metales, en esta investigación se utilizará el equipo denominado “de llama” es el método más empleado para la determinación de más de 60 elementos, en una gran variedad de matrices. Su popularidad se debe a su especificidad, sensibilidad y facilidad de operación. Este sistema utiliza una mezcla aire (oxidante) – acetileno (combustible), la cual posee una temperatura entre 2.100 a 2.400 °C, siendo óptima para llevar a los átomos a su estado fundamental (Skoog et al., 2001).

Las técnicas de digestión se llevan a cabo con el objeto de reducir la interferencia de la materia orgánica y convertir el metal asociado a las partículas en una forma (normalmente el metal libre) cuya concentración pueda determinarse por espectrometría de absorción atómica (García et al, 2006).

Entre los métodos tradicionales para la descomposición y disolución de las muestras se tienen los que emplean tratamiento con ácidos minerales en caliente (mezcla de HNO₃ y HClO₄) y digestión a elevada temperatura (Skoog et al., 2001).

En cuanto al tratamiento de muestras para AAS, en la actualidad se dispone de equipos como los digestores de microondas, el cual la manipulación de la muestra es mínima, evitándose la pérdida de analitos por volatilización, la contaminación de la muestra, la exposición por parte del analista que ayudan a que esta tarea de tratamiento previo de la muestra no sea compleja, dando como resultado una preparación confiable de la muestra para realizar el análisis, a través de metodologías que demuestren experimentalmente resultados confiables.

Para este trabajo es importante conocer dichas técnicas pues se realizarán con el fin de aplicarlas en muestras de suelo.

1 MARCO TEORICO

1.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

1.1.1. ABSORCIÓN ATÓMICA DE FLAMA

“La espectroscopia de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés Atomic Absorption Spectroscopy), es una técnica extremadamente sensible y específica debido a que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de 0,002 a 0,005 nm) y las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento”. (Skoog et al., 2001)

En espectroscopia de absorción atómica, las muestras se vaporizan a 2000-6000 K, y la concentración de átomos en fase de vapor se determina midiendo la absorción a longitudes de onda características para cada elemento. Dada por sus características: gran sensibilidad, su capacidad para distinguir un elemento de otro en muestras complejas y realizar análisis multielementales simultáneos, así como la capacidad de analizar muestras automáticamente. “La técnica es capaz de medir concentraciones del analito en partes por millón ($\mu\text{g/g}$) es la concentración habitual, sin embargo, se llega a determinar concentraciones en partes por trillón (pg/g)”. (Skoog et al., 2001)

1.1.2. LLAMAS

De acuerdo con (Skoog et al., 2001) la mayor parte de los espectrofotómetros de llama utilizan un mechero premezcla que se caracteriza por que el combustible, el oxidante y la mezcla se mezclan antes de introducirlos en la llama. La combinación más frecuente de combustible- oxidante es acetileno aire, que produce una llama con una temperatura de 2400-2700 K, cuando se necesita una llama más caliente para atomizar átomos de alto punto de ebullición (llamadas elementos refractarios) se usa acetileno y óxido di nitrógeno.

El proceso de inyección de la muestra como lo indica el autor (Skoog et al., 2001) indica que la muestra se inyecta en un nebulizador mecánico haciendo pasar una fuerte corriente oxidante que aspira la muestra, el líquido se rompe en una fina niebla de gotas a medida que sale de un capilar, este nebulizado es proyectado a una bola de vidrio, el cual su función es romper las gotas en partículas aún más pequeñas, este proceso se denomina nebulización. La finalidad de la nebulización es transformar la muestra líquida en un aerosol, la niebla formará el oxidante y el combustible se mezclan con pantallas que aumentan el grado de mezcla que tienen las gotas más gruesas.

1.1.3. LÁMPARAS DE CÁTODO HUECO

Una lámpara de cátodo hueco contiene vapor del elemento que se desea analizar, su interior está llena de Ne o Ar a una presión de 130-700 Pa. Cuando se aplica alto voltaje entre el ánodo y el cátodo, el gas interior se ioniza y los iones positivos se aceleran hacia el cátodo para dar una corriente de 2-30 mA. Los iones chocan con el cátodo con suficiente energía para hacer pasar átomos metálicos del cátodo a la fase gaseosa. (Walton et al., 2005)

Los átomos libres se excitan por colisiones con electrones de alta energía y luego emiten fotones volviendo al estado fundamental, esta radiación atómica tiene la misma frecuencia que la absorbida por átomos de analito en la llama o en el horno. Se requiere normalmente una lámpara diferente por cada elemento, aunque se fabrican algunas lámparas con más de un elemento en el cátodo. (Walton et al., 2005)

1.1.4. INTERFERENCIAS

Según el autor (Walton et al., 2005) una interferencia es cualquier efecto que cambia la señal aun cuando se mantiene invariable la concentración del analito. En espectroscopia existen diferentes tipos de interferencias, algunas se pueden corregir eliminando la causa de la interferencia, o preparando patrones que tengan la misma interferencia.

El autor (Walton et al., 2005) describe en su literatura las siguientes interferencias:

Las interferencias espectrales ocurren cuando la señal del analito solapa con señales debidas a otros elementos o moléculas que hay en la muestra, o con señales debidas a la llama o el horno. El mejor medio para tratar el solapamiento de rayas de diferentes elementos contenidos en la muestra es escoger otra longitud de onda para realizar el análisis.

Las interferencias químicas son provocadas por cualquier componente de la muestra que pueda disminuir el grado de atomización del analito. Los agentes liberadores son sustancias químicas que se añaden a una muestra para disminuir una interferencia química, sin embargo, otra posible solución es el uso de temperaturas altas de llama eliminan muchos tipos de interferencias químicas.

La interferencia por ionización se presenta como un problema en el análisis de metales alcalinos a temperaturas relativamente bajas de la llama y el análisis de otros a temperaturas mayores. Como los átomos ionizados tienen niveles de energía diferentes de los átomos neutros, la señal buscada disminuye, una posible solución es disminuir el grado de ionización del analito para el aumento de la concentración de átomos neutros.

1.1.5. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO DE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Conforme al autor (Condori, 2016) el espectrofotómetro de absorción atómica es un instrumento con el que se produce y mide la absorción con fines analíticos cuantitativos, ya que esto puede determinar cualquier elemento si su línea de resonancia está en el campo de la espectroscopia visible a ultravioleta, este método está sensible que puede cuantificar muestras en ppm ó ppb, no es necesario separar el elemento problema de los demás elementos de muestra, lo que indica que el proceso es eficiente.

El principio de un espectrofotómetro de absorción atómica se basa en la propiedad que tienen los átomos por una fuente externa (lámpara de cátodo hueco), en longitudes de ondas características.

Este rango de espectrofotometría de absorción atómica ocurre entre 190 a 800 nm, la absorción atómica mide la cantidad de luz absorbida por este metal atomizado en la flama. La técnica de absorción atómica obedece a la ley de Beer cuando la concentración del elemento en la muestra es directamente proporcional a la absorción producida por el mismo. (Condori, 2016)

COMPONENTES DE UN ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Conforme al autor (Harris., 2016) un espectrofotómetro de absorción atómica se compone de:

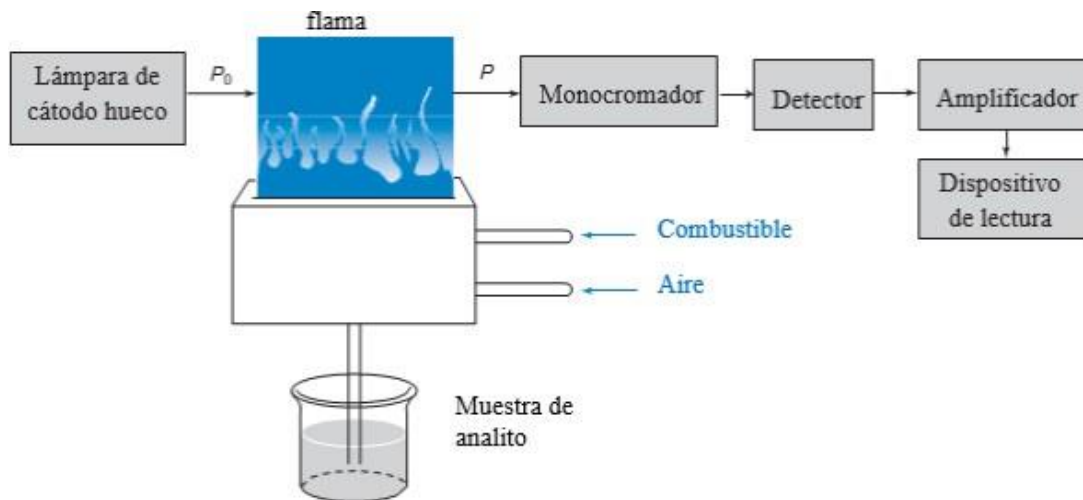


Figura 1: Diagrama de los componentes de un Espectro de Absorción Atómica (EAA). Fuente: Harris (2016).

- Fuente de Radiación
Utilizada para producir el espectro atómico del metal que se desea analizar, se utiliza una lámpara de cátodo hueco específica.

- Lámpara de cátodo hueco
Consiste en un tubo metálico sellado y en su interior un ánodo de tungsteno en forma de filamento metálico, lleno de neón y argón a baja presión provisto de un cátodo del elemento de interés.
En el extremo de la terminal esta soldada a una venta de cuarzo, sílica fundida transparente a la luz UV y visible.
- Quemador
Tiene como función principal la aspiración de la muestra en la llama, que se realiza a través de un nebulizador que genera un aerosol muy fino, dentro de una cámara de mezcla con el uso del gas combustible, el gas oxidante y la reducción del metal al estado atómico (atomización del metal).
- Monocromador
Es el dispositivo que selecciona la línea de absorción requerida dejando pasar las radiaciones de resonancia absorbidas por el metal atomizado en la llama o permite separa la radiación emitida por la lampara de cátodo hueco y seleccionar la longitud de onda seleccionada.
Las longitudes de onda pueden seleccionarse girando la rejilla por un sistema mecanizado en forma de concentración, absorbancia o transmitancia.
- Atomizador
Es un componente en el cual aspira, mezcla los gases y lleva los átomos de la muestra a su estado fundamental.
- Amplificador
Componente en el cual la señal la amplifica y no degrada la forma de la longitud de onda.
- Sistema de lectura (Microcomputador)
Circuito integrado capaz de suministrar un control centralizado y la manipulación de datos para un número de operaciones, mediante un registro digital y un computador sobre el cual ya se programan respuestas de concentración, absorbancia.

1.1.6. APLICACIONES DE ABSORCION ATOMICA

El autor (Harris. 2016) indica que la espectroscopia de absorción atómica se ha usado para el análisis de trazas de muestra geológicas, biológicas, metalúrgicas, vítreas, cementos, aceites para maquinarias, sedimentos marinos, farmacéuticas atmosféricas y diferentes tipos de muestras acuosas (residuales, potables y ultrapuras).

Las muestras liquidas generalmente presentan pocos problemas de pretratamiento entonces todas las muestras solidas son primero disueltas. Las muestras gaseosas son casi siempre tratadas extrayendo el analito por burbujeo del gas en una solución y analizando entonces esa solución, o absorbiendo los analitos en una superficie sólida y poniéndolo en una solución por lixiviación con los reactivos apropiados. (Harris. 2016)

1.2. TRATAMIENTO DE MUESTRAS.

Acorde a (Gholami et al., 2016) una desventaja de los métodos espectroscópicos de llama es el requisito de que la muestra debe ser introducida en la fuente de excitación en la forma de una solución, por lo común acuosa. Desafortunadamente muchos de los materiales de interés, como suelos, tejidos, animales, plantas, derivados del petróleo, y minerales no se pueden disolver directamente en solventes comunes y con frecuencia requiere de un tratamiento preliminar extenso para obtener una disolución del analito en una forma idónea para la atomización.

Frecuentemente los pasos de descomposición de materiales requieren por lo común de un tratamiento riguroso de la muestra a temperaturas altas acompañado por el riesgo de perder analito por volatilización o como partículas en humo. Además, los reactivos que se usan para descomponer una muestra introducen a menudo las clases de interferencias químicas y espectrales. Una de las posibles interferencias que se puede presentar el analito puede estar presente en estos reactivos como una impureza, una situación que puede conducir a un error grave incluso con correcciones de blanco. (Skoog et al., 2001)

La autora (Hendrina.,2016) indica que, algunos de los métodos comunes que se usan para descomponer y disolver muestras para métodos de absorción atómica incluyen el tratamiento con ácidos minerales calientes; oxidación con reactivos líquidos, como ácido sulfúrico, nítrico o perclórico (digestión húmeda); generalmente en un recipiente cerrado para evitar pérdida de analito, digestión a una temperatura alta y fusión a temperatura alta.

La técnica de digestión por microondas es un método de preparación de muestras eficiente, rápido y reproducible. En este método, la escala de tiempo de reacción se reduce drásticamente. Además, el potencial de contaminación disminuye en comparación con las técnicas de digestión abierta (Gholami et al., 2016). Otra ventaja de este método es que se obtienen muestras digeridas en su totalidad que pueden ser leídas por el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA), caracterizado por su elevada sensibilidad y robustez.

1.3. TÉCNICAS DE GENERACIÓN DE HIDRUROS.

Las técnicas de generación de hidruros representan un método para introducir como un gas una muestra que contienen arsénico, antimonio, estaño, selenio, bismuto, y plomo en un atomizador. Tal procedimiento incrementa los límites de detección para estos elementos por un factor de 10 a 100. Debido a que varias de estas especies son muy tóxicas, es muy importante determinarlas en niveles bajos de concentración.

Conforme al manual de (PROFEPA.,1990) la determinación de metales pesados por medio del generador de hidruros se basa en la reacción de ciertos elementos metálicos con una solución de borohidruro de sodio (NaBH₄), siendo este un agente reductor que da lugar a un compuesto de hidruro con el metal hidruro formante, el cual libera hidrogeno al tener contacto con los ácidos. Los mecanismos de reacción de la reducción de iones metálicos dan lugar a la formación de radicales intermediarios. Los hidruros volátiles se generan al añadir una solución acuosa acidificada de la muestra a un pequeño volumen de una disolución acuosa al 1% de borohidruro de sodio contenido en un recipiente de vidrio.

El hidruro volátil se barre hacia la cámara de atomización mediante un gas inerte. La cámara es por lo regular un tubo de sílice calentado a varios cientos de grados en un horno de tubo o en una flama donde tiene lugar la descomposición del hidruro, lo que da lugar a la formación del átomo del analito. La concentración del analito se mide entonces por absorción atómica o emisión. (PROFEPA;1990)

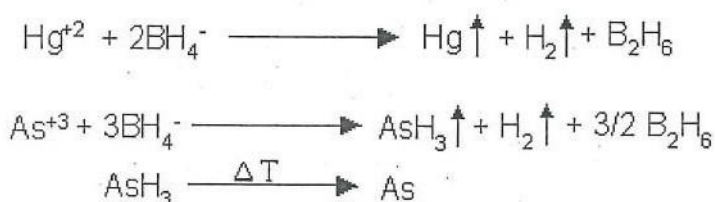


Figura 2: Ecuaciones químicas que representan el proceso de reducción. Fuente: PROFEPA (1990).

1.4. NORMATIVIDAD

En México existen numerosas Normas Oficiales Mexicanas (NOM) en materia de metales pesados. La NOM-004-SEMARNAT-2002 establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas específicamente en lodos y biosólidos, con el fin de posibilitar su aprovechamiento o disposición final y proteger al medio ambiente y la salud humana. (SEMARNAT.2002)

De acuerdo con (SEMARNAT. 2002) especifica las concentraciones máximas permisibles (LMP) para contaminantes como el mercurio siendo éste de 17 mg/Kg en base seca, y para el metal cobre se sitúa en 1,500 mg/ Kg en base seca, la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente realizará muestreos y análisis de los lodos, de manera periódica y aleatoria con la finalidad de verificar el cumplimiento de la normativa de límites máximos permisibles establecidos para los parámetros.

1.5. VALIDACION

La validación es un requisito importante en la práctica de los análisis químicos ya que su función principal es el aporte de evidencias objetivas conforme a los métodos analizados.

La validación de un método es el proceso de definir una necesidad analítica y confirmar que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes con las que requiere la aplicación. De esta manera se evalúa las capacidades de desempeño del método. (CNQFB.2002)

Basándose en (CNQFB.2002) el proceso de validación del método está implícito que los estudios para determinar los parámetros de desempeño se realizan usando equipos dentro de las especificaciones, que están trabajando correctamente y que están calibrados adecuadamente. Generalmente se considera que la validación está ligada con el desarrollo del método. Muchos de los parámetros de desempeño del método que están asociados a su evaluación son evaluados, por lo menos aproximadamente, como parte del desarrollo del método.

1.6. IMPORTANCIA DE LA VALIDACIÓN Y CUANDO ES NECESARIA LLEVARLA A CABO.

Millones de mediciones analíticas se realizan diariamente en miles de laboratorios alrededor del mundo. Hay innumerables razones para realizar mediciones, por ejemplo: como una forma de evaluar bienes para propósitos de comercio; como apoyo a la salud; para verificar la calidad del agua para consumo humano; el análisis de la composición elemental de una aleación, virtualmente cada aspecto de la sociedad está apoyada de algún modo por mediciones analíticas. (CENAM. 2005)

Con base en lo estipulado por (CENAM,2005) un método debe validarse cuando sea necesario verificar sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso en un problema analítica específico, ya sean en diversas situaciones como; un nuevo método desarrollado para un problema específico, un método ya establecido en el cual se le realizan mejoras o extenderlo, para demostrar equivalencia entre dos métodos. También debe realizarse una validación cuando se ha presentado algún cambio en la instrumentación o con los analistas.

Para una validación de método el laboratorio debe aplicar procedimientos para todos los ensayos o las calibraciones dentro de su alcance, estos incluyen el muestreo, manipulación, transporte y almacenamiento, así como las técnicas estadísticas aplicables a estos. El laboratorio es responsable de registrar los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración sobre la aptitud del método. (CENAM. 2005)

1.7. PARÁMETROS PARA ANALIZAR

Para la validación que se realizará en este trabajo son los siguientes parámetros:

1.7.1. Intervalo de trabajo

Este parámetro es obtenido a través de la medición de muestras con diferente concentración del analito y seleccionando el intervalo de concentración que proporcione un intervalo de respuesta lineal.

1.7.2. Límite de Detección de Instrumento (LDI)

La menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba.

1.7.3. Límite de Detección del Método (LDM)

Concentración mínima del analito que puede detectarse con un nivel de confianza predeterminado. Para efectos de este método, el nivel de confianza es del 99%. Este límite de detección generalmente se logra por analistas experimentados con equipo bien calibrado y bajo condiciones no rutinarias.

1.7.4. Límite de Cuantificación Instrumental (LCI)

Los límites de cuantificación son características de desempeño que marcan la habilidad de un proceso de medición química para “cuantificar” adecuadamente un analito.

1.7.5. Límite de Cuantificación Metodológico (LCM)

El límite de cuantificación metodológico es aquella concentración de un analito que puede determinarse con precisión y exactitud aceptable bajo las condiciones establecidas por el método.

1.7.6. Gráfico de control

Representación visual de los intervalos de confianza de una distribución gaussiana, este tiene la función de avisar rápidamente cuando la propiedad que se mide se desvía peligrosamente de un valor “objetivo” buscado.

1.7.7. Sesgo

La diferencia entre el valor esperado de los resultados de prueba y un valor de referencia aceptado.

1.8. APLICACIÓN DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y CUANTIFICACION DE COBRE Y MERCURIO.

En este trabajo se analizaron muestra de tierra, obtenidas de un vertedero de basura en los laboratorios de Absorción Atómica de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), con el objetivo de cuantificar metales pesados, para determinar su continuidad o se procede al saneamiento del vertedero.

La cuantificación de cobre se hace con dos propósitos: el primero es la cuantificación de niveles permisibles conforme a la normativa nacional e internacional, esto debido a que niveles altos de cobre en suelos, provoca la disminución de biomasa y la actividad metabólica bacteriana provocando un menor rendimiento de los procesos biogeoquímicos en los que las bacterias participan. Esto conlleva a una pérdida de la fertilidad de los suelos agrícolas y daños al ecosistema. El segundo es que usualmente dentro del ámbito de metodologías analíticas, los equipos de espectroscopia de absorción atómica se calibran con el metal cobre, esto debido a su naturaleza química y estabilidad.

La cuantificación de mercurio se realiza con el propósito de determinar sus niveles de aceptación, debido a que dosis elevadas de mercurio son tóxicos para flora, fauna y seres humanos, incluso dosis bajas pueden dar lugar a problemas graves de desarrollo neurológico, y se ha relacionado con posibles efectos nocivos para los sistemas cardiovascular, inmunológico y reproductor. Debido a su naturaleza química el mercurio resulta ser un contaminante persistente, que circula en diversas formas entre la atmosfera, el agua, sedimentos y el suelo.

Es de suma importancia mantener equipos y técnicas analíticas lo más actualizados posibles, esto con el fin de tener validez y trazabilidad, que asegure que los datos obtenidos sean precisos, confiables y representativos.

2.0. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Montar la metodología para la validar un análisis sistemático para la cuantificación de cobre y mercurio con espectroscopía de absorción atómica

2.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Determinar el intervalo de trabajo para cuantificar el metal, cobre y mercurio por la técnica de absorción atómica.
- Determinar el límite de detección de instrumento del metal, cobre y mercurio por la técnica de absorción atómica.

- Determinar el límite de detección del método del metal, cobre y mercurio por la técnica de absorción atómica.
- Determinar el límite de cuantificación instrumental del cobre por la técnica de absorción atómica.
- Determinar el límite de cuantificación metodológica del cobre y mercurio por la técnica de absorción atómica.
- Determinar el gráfico de control (% de recuperación) del metal, cobre y mercurio por la técnica de absorción atómica.
- Determinar el sesgo de la determinación de cobre y mercurio por la técnica de absorción atómica.

2.3. JUSTIFICACIÓN

La contaminación por metales pesados tiende a ser una problemática mundial, debido a las diversas industrias que existe, el empleo de metales pesados para su manufactura, transformación y deshecho .

Bajo la normativa internacional y nacional se procura tener una normativa competente, el cual las distintas industrias, procuren permanecer bajo niveles permisibles de los distintos metales, especialmente el metal cobre y mercurio, debido a su alto impacto en los ciclos biogeoquímicos, así como la relación con los seres vivos.

La validación de las técnicas analíticas proporciona un alto grado de confianza y seguridad en el método analítico y en la calidad de los resultados que se obtienen, lo que hace de este proceso una necesidad en todo laboratorio para garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos.

3.0. PROCEDIMIENTO:

El procedimiento empleado para la digestión de las muestras fue el del manual “DIGESTIÓN ÁCIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS”, con clave PROFEPA-PTC-01/07 correspondiente al área de absorción atómica.

Se hace el uso de estos procedimientos debido, a que están basados en procedimientos certificados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) la cual tienen validez internacional y nacional.

El procedimiento empleado para el análisis de cobre por absorción atómica para muestras de suelo fue del manual “PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL, PLATA, PLOMO Y ZINC POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA- FLAMA”, con clave PROFEPA-PTC-03/06 correspondiente al área de absorción atómica.

Se hace el uso de estos procedimientos debido, a que están basados en procedimientos certificados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) la cual tienen validez internacional y nacional. Así como indican los controles de calidad para las distintas muestras, conforme a lo establecido en la ley de la infraestructura de la calidad.

Conforme a lo establecido en la ley de infraestructura de la calidad, la curva de calibración realizada cumple con los requisitos de metrología y normalización establecidos en esta misma, el cual indica que se utilizó materiales de referencia certificados en cobre con el número de producto:100014-1-100, número de lote: 2201748-100.

El procedimiento empleado para el análisis de mercurio por absorción atómica para muestras de suelo fue del manual “PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA- GENERADOR DE HIDRUIROS”, con clave PROFEPA-PTC-07/06 correspondiente al área de absorción atómica.

Conforme a lo establecido en la ley de infraestructura de la calidad, la curva de calibración realizada cumple con los requisitos de metrología y normalización establecidos en esta misma, el cual indica que se utilizó materiales de referencia certificados en mercurio con el número de producto:100033-1-100, número de lote: 2130931-100.

3.1. TRATAMIENTO ESTADISTICO

Se procedió a realizar el tratamiento estadístico conforme a los procedimientos utilizados con clave PROFEPA-PTC-07/06 y PROFEPA-PTC-03/, con el fin de analizar los datos recopilados y que se encuentran dentro de los parámetros obtenidos, cumpliendo con el control de calidad.

4.0. RESULTADOS

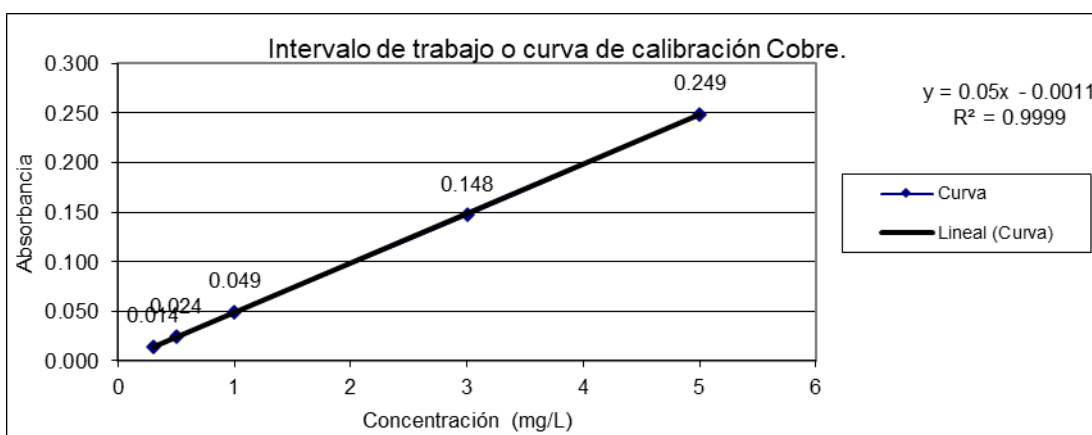
4.1. INTERVALO DE TRABAJO (COBRE).

Los resultados obtenidos se obtuvieron empleando el manual “PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL, PLATA, PLOMO Y ZINC POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA- FLAMA”, con clave PROFEPA-PTC-03/06 correspondiente al área de absorción atómica.

Enseguida se presenta los resultados obtenidos y su grafico para determinar el intervalo de trabajo.

Tabla 1: Curva de resultados cobre.

Concentración (mg/L)	Abs
0.3	0.014
0.5	0.024
1	0.049
3	0.148
5	0.249



Se realizó la regresión lineal obteniendo los siguientes datos:

Tabla 2: Parámetros para la regresión lineal del intervalo de trabajo.

	Concentración teórica (mg/L)	Absorbancia	x ²	y ²	xy
	0.3	0.014	0.09	0.000196	0.0042
	0.5	0.024	0.25	0.000576	0.012
	1	0.049	1	0.002401	0.049
	3	0.148	9	0.021904	0.444
	5	0.249	25	0.062001	1.245
Σ	9.8	0.484	35.34	0.087078	1.7542

Las fórmulas matemáticas que a continuación se presentan se emplearon para calcular los valores de la recta $y=mx+b$

$$m = \frac{t(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{t(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma y - m(\Sigma x)}{t}$$

Y para el coeficiente de correlación se hizo uso de la siguiente formula:

$$r = \left\{ \frac{[t(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[t(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2][t(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2]} \right\}^{1/2}$$

Utilizando estas fórmulas se obtienen los siguientes resultados:

m=0.0499487	b=0.0005	r= 0.99995058
-------------	----------	---------------

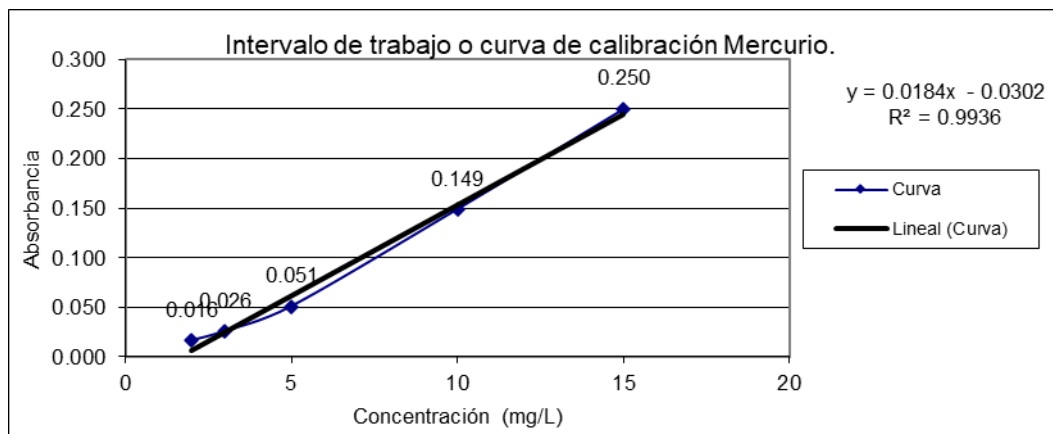
4.2. INTERVALO DE TRABAJO (MERCURIO).

Los resultados obtenidos se obtuvieron empleando el manual “PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA- GENERADOR DE HIDRUROS”, con clave PROFEPA-PTC-07/06 correspondiente al área de absorción atómica.

Enseguida se presenta los resultados obtenidos y su grafico para determinar el intervalo de trabajo.

Tabla 3: Curva de resultados Mercurio

Concentración (mg/L)	Abs
0.002	0.016
0.003	0.0256
0.005	0.0506
0.010	0.149
0.015	0.2503



Se realizó la regresión lineal obteniendo los siguientes datos:

Tabla 4: Parámetros para la regresión lineal del intervalo de trabajo.

	Concentración teórica (mg/L)	Absorbancia	x ²	y ²	xy
	0.002	0.016	0.000004	0.000256	0.000032
	0.003	0.025	0.000009	0.000625	0.000075
	0.005	0.05	0.000025	0.0025	0.00025
	0.010	0.149	0.0001	0.022201	0.00149
	0.015	0.24	0.000225	0.0576	0.0036
Σ	0.035	0.48	0.000363	0.083182	0.005447

Las fórmulas matemáticas que a continuación se presentan se emplearon para calcular los valores de la recta **y=mx+b**

$$m = \frac{t(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{t(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma y - m(\Sigma x)}{t}$$

Y para el coeficiente de correlación se hizo uso de la siguiente fórmula:

$$r = \left\{ \frac{[t(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[t(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2][t(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2]} \right\}^{1/2}$$

Utilizando estas fórmulas se obtienen los siguientes resultados:

m=18.354223	b=0.033179	r= 0.993786
-------------	------------	-------------

4.3. LÍMITE DE DETECCIÓN INSTRUMENTAL, LIMITE DE CUANTIFICACIÓN INSTRUMENTAL, LIMITE DE DETECCIÓN METODOLÓGICO Y LIMITE CUANTIFICACIÓN METODOLÓGICO. (COBRE).

Para expresar el menor contenido de analito que pueda medirse con una estadística certera y razonable se utilizaron los siguientes resultados.

Tabla 5: Curva de resultados Cobre.

Concentración (mg/L)	Abs
0.3	0.014
0.5	0.024
1	0.049
3	0.148
5	0.249

Para realizar el cálculo de L.D.I. se realizó la regresión lineal obteniendo los siguientes datos.

Tabla 6: Regresión lineal de la curva de calibración del L.D.I. y L.C.I.

	Concentración teórica (mg/L)	Absorbancia	x ²	y ²	xy
	0.3	0.014	0.00000	0.00026	0.00003
	0.5	0.024	0.00001	0.00066	0.00008
	1	0.049	0.00003	0.00256	0.00025
	3	0.148	0.00010	0.02220	0.00149
	5	0.249	0.00023	0.06265	0.00375
Σ	9.8	0.484	0.0004	0.0883	0.0056

Las fórmulas matemáticas que a continuación se presentan se emplearon para calcular los valores de la recta **y=mx+b**

$$m = \frac{t(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{t(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma y - m(\Sigma x)}{t}$$

Y para el coeficiente de correlación se hizo uso de la siguiente formula:

$$r = \left\{ \frac{[t(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[t(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2][t(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2]} \right\}^{1/2}$$

Con estos cálculos se obtienen los siguientes resultados:

m=0.0495487	b=0.0005	r= 0.99995058
-------------	----------	---------------

Con la información anterior se calcularon los valores obtenidos de x (concentraciones reales) para los blancos adicionados con el soporte de la fórmula $x = \frac{y-b}{m}$

Tabla 7: Blancos adicionados para determinar L.D.I. y L.C.I.

Sistema	Concentración Teórica (mg/L)	Absorbancia	Concentración Real (mg/L)	X ²
1	0.3	0.013	0.282	0.079
2	0.3	0.014	0.302	0.091
3	0.3	0.015	0.322	0.104
4	0.3	0.015	0.322	0.104
5	0.3	0.016	0.342	0.117
6	0.3	0.017	0.362	0.131
7	0.3	0.015	0.302	0.091
∑	-	-	2.23319	0.717

Para obtener la desviación estándar se utilizó la siguiente fórmula matemática:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Donde N representa el número de mediciones realizadas.

Dando como resultado $\sigma_{n-1} = 0.026938$

Conforme a las guías de validación del CENAM el límite de detección se determina multiplicando la desviación estándar por la t de student con un nivel de confianza del 99%, con un valor de 3.143. Dando como resultado el siguiente valor numérico.

$$L.D.I. = (\sigma_{n-1}) * (t_{n-1})$$

$$L.D.I. = 0.0812270 \text{ mg/L}$$

El Límite de Cuantificación Instrumental es la desviación estándar multiplicada por 3 por lo tanto su valor se expresa de la siguiente manera:

$$L.C.I. = (\sigma_{n-1}) (3)$$

$$L.C.I. = 0.243681106 \text{ mg/L}$$

El Límite de Detección Metodológico (LDM) se calcula utilizando el límite de detección instrumental ya calculado anteriormente y se sustenta en la siguiente formula:

$$LDM = \frac{LDI * Aforo}{g \text{ de muestra}}$$

Se utilizo un aforo a 100 mL y una muestra total de 5g de muestra.

$$LDM = 1.624 \text{ mg/kg}$$

Para calcular Limite de Cuantificación Metodológico (LCM) se utiliza la siguiente formula:

$$LCM = LDM * 3$$

$$LCM = 4.872 \text{ mg/Kg}$$

4.4. LÍMITE DE DETECCIÓN INSTRUMENTAL, LIMITE DE CUANTIFICACIÓN INSTRUMENTAL, LIMITE DE DETECCIÓN METODOLÓGICO Y LIMITE CUANTIFICACIÓN METODOLÓGICO. (MERCURIO).

Para expresar el menor contenido de analito que pueda medirse con una estadística certera y razonable se utilizaron los siguientes resultados.

Tabla 8: Curva resultados Mercurio.

Concentración (mg/L)	Abs
0.002	0.016
0.003	0.0256
0.005	0.0506
0.010	0.149
0.015	0.2503

Para realizar el cálculo de L.D.I. se realizó la regresión lineal obteniendo los siguientes datos.

Tabla 9: Regresión lineal de la curva de calibración del L.D.I. y L.C.I.

	Concentración teórica (mg/L)	Absorbancia	x ²	y ²	xy
	0.002	0.016	0.000004	0.000256	0.000032
	0.003	0.0256	0.000009	0.000655	0.000077
	0.005	0.0506	0.000025	0.002560	0.000253
	0.010	0.149	0.000100	0.022201	0.001490
	0.015	0.2503	0.000225	0.062650	0.003755
Σ	0.035	0.4915	0.000363	0.088323	0.005606

Las fórmulas matemáticas que a continuación se presentan se emplearon para calcular los valores de la recta $y=mx+b$

$$m = \frac{t(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{t(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma y - m(\Sigma x)}{t}$$

Y para el coeficiente de correlación se hizo uso de la siguiente formula:

$$r = \left\{ \frac{[t(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[t(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2][t(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2]} \right\}^{1/2}$$

Con estos cálculos se obtienen los siguientes resultados:

m=18.354237	b=-0.030179	r= 0.993786
-------------	-------------	-------------

Con la información anterior se calcularon los valores obtenidos de x (concentraciones reales) para los blancos adicionados con el soporte de la formula $x = \frac{y-b}{m}$

Tabla 10: Blancos adicionados para determinar L.D.I. y L.C.I.

Sistema	Concentración Teórica (mg/L)	Absorbancia	Concentración Real (mg/L)	X ²
1	0.002	0.031	0.00333	0.000011111
2	0.002	0.028	0.00317	0.000010048
3	0.002	0.033	0.00344	0.000011849
4	0.002	0.029	0.00322	0.000010396
5	0.002	0.026	0.00306	0.000009369
6	0.002	0.033	0.00344	0.000011849
7	0.002	0.034	0.00350	0.000012227
Σ	-	-	0.02317	0.000

Para obtener la desviación estándar se utilizó la siguiente fórmula matemática:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Donde N representa el número de mediciones realizadas.

Dando como resultado $\sigma_{n-1} = 0.00016302$

Conforme a las guías de validación del CENAM el límite de detección se determina multiplicando la desviación estándar por la t de student con un nivel de confianza del 99%, con un valor de 3. 143. Dando como resultado el siguiente valor numérico.

$$L.D.I. = (\hat{\sigma} \cdot n-1) \cdot (t \cdot n-1)$$

$$L.D.I. = 0.0005124 \text{ mg/L}$$

El Límite de Cuantificación Instrumental es la desviación estándar multiplicada por 3 por lo tanto su valor se expresa de la siguiente manera:

$$L.C.I. = (\hat{\sigma} \cdot n-1) \cdot 3$$

$$L.C.I. = 0.0015371 \text{ mg/L}$$

El Límite de Detección Metodológico (LDM) se calcula utilizando el límite de detección instrumental ya calculado anteriormente y se sustenta en la siguiente formula:

$$LDM = \frac{LDI \cdot Aforo}{g \text{ de muestra}}$$

Se utilizo un aforo a 100 mL y una muestra total de 5g de muestra.

$$LDM = 0.010248 \text{ mg/kg}$$

Para calcular Limite de Cuantificación Metodológico (LCM) se utiliza la siguiente formula:

$$LCM = LDM \cdot 3$$

$$LCM = 0.030744 \text{ mg/Kg}$$

4.5. GRÁFICO DE CONTROL INSTRUMENTAL Y SESGO (COBRE).

Tabla 11: Curva de calibración para el grafico de control instrumental.

Concentración (mg/L)	Abs
0.3	0.014
0.5	0.024
1	0.049
3	0.148
5	0.249

Para construir el grafico de control instrumental se realizó la regresión lineal de la curva de calibración

Tabla 12: Regresión lineal de la curva de calibración para el grafico de control instrumental.

	Concentración teórica (mg/L)	Absorbancia	x ²	y ²	xy
	0.3	0.014	0.00000	0.00026	0.00003
	0.5	0.024	0.00001	0.00066	0.00008
	1	0.049	0.00003	0.00256	0.00025
	3	0.148	0.00010	0.02220	0.00149
	5	0.249	0.00023	0.06265	0.00375
∑	9.8	0.484	0.0004	0.0883	0.0056

Las fórmulas matemáticas que a continuación se presentan se emplearon para calcular los valores de la recta **y=mx+b**

$$m = \frac{t(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{t(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma y - m(\Sigma x)}{t}$$

Y para el coeficiente de correlación se hizo uso de la siguiente formula:

$$r = \left\{ \frac{[t(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[t(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2][t(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2]} \right\}^{1/2}$$

Con estos cálculos se obtienen los siguientes resultados:

m=0.049548	b=0.0005	r= 0.996786
------------	----------	-------------

Con la información anterior se calcularon los valores de x (concentraciones reales) para los blancos adicionados con el soporte de la formula $x = \frac{y-b}{m}$

Tabla 13: Blancos adicionados para determinar el Grafico de Control Instrumental

Sistema	Concentración Teórica (mg/L)	Absorbancia	Concentración Real (mg/L)	X ²
1	2	0.099	1.9883	3.95
2	2	0.103	2.0690	4.28
3	2	0.098	1.9681	3.87
4	2	0.096	1.9277	3.72
5	2	0.095	1.9075	3.64
6	2	0.104	2.0892	4.36

7	2	0.100	2.0084	4.03
8	2	0.104	2.0892	4.36
Σ	-	-	16.05	32.22

Se calculo el promedio con la siguiente fórmula matemática:

$$X = \Sigma x / N$$

Siendo N el número de mediciones realizadas (8):

$$X = 2.0075$$

Posteriormente se calculó la desviación estándar:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{N \Sigma X^2 - (\Sigma X)^2}{N(N-1)}}$$

Obteniendo como resultado: $\sigma_{n-1} = 0.071099$

A partir de estos datos se calcularon los valores para Limite Superior de Control (LSC), Límite Inferior de Control (LIC), limite Superior de Alarma (LSA) y Límite Inferior de Alarma (LIA).

$$(LSC) = X + 3\sigma_{n-1}$$

$$LSC = 2.219212596$$

$$(LIC) = X - 3\sigma_{n-1}$$

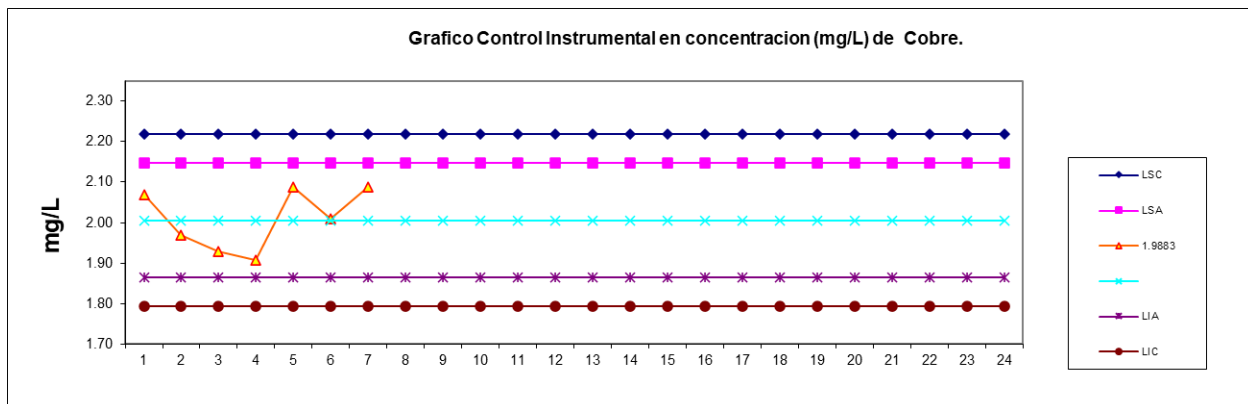
$$LIC = 1.792616209$$

$$(LSA) = X + 2\sigma_{n-1}$$

$$LSA = 2.148113198$$

$$(LIA) = X - 2\sigma_{n-1}$$

$$LIA = 1.863715607$$



De acuerdo con las concentraciones experimentales obtenidas se calculó el porcentaje de recuperación para cada muestra:

$$\% \text{Recuperación real} = \frac{\text{Concentración real}}{\text{Concentración teórica}} * 100$$

Tabla 14: Porcentaje de recuperación de blancos adicionados para el Grafico Control Instrumental.

Sistema	%Recuperación teórica	% Recuperación real	Y ²
1	100	99.41	9882.90
2	100	103.45	10701.73
3	100	98.40	9683.28
4	100	96.39	9290.15
5	100	95.38	9096.64
6	100	104.46	10911.53
7	100	100.42	10084.55
8	100	104.46	10911.53
Σ	-	802.36576	80562.316

Se calculo el promedio del % de recuperación real:

$$x = \Sigma y / N$$

Siendo N el número de mediciones realizadas (8):

$$X=100.30\%$$

Con los datos anteriores se calculó el sesgo del instrumento:

$$S.I. (\%) = \text{Recuperacion teórica} - \text{promedio del \% recuperacion real}$$

$$S.I. \% = 2.90\%$$

A continuación, se calculó la desviación estándar con la formula correspondiente:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{N \Sigma X^2 - (\Sigma X)^2}{N(N-1)}}$$

Obteniendo como resultado:

$$sn-1 = 0.0710994$$

El coeficiente de variación se calculó de la siguiente forma:

$$\%CV = \frac{\sigma_{n-1}}{R} * 100$$

$$\%C.V. = 3.54\%$$

A partir de estos datos se calcularon los valores para Limite Superior de Control (LSC), Límite Inferior de Control (LIC), limite Superior de Alarma (LSA) y Límite Inferior de Alarma (LIA).

$$(LSC) = \bar{X} + 3\sigma_{n-1}$$

$$(LIC) = \bar{X} - 3\sigma_{n-1}$$

$$(LSA) = \bar{X} + 2\sigma_{n-1}$$

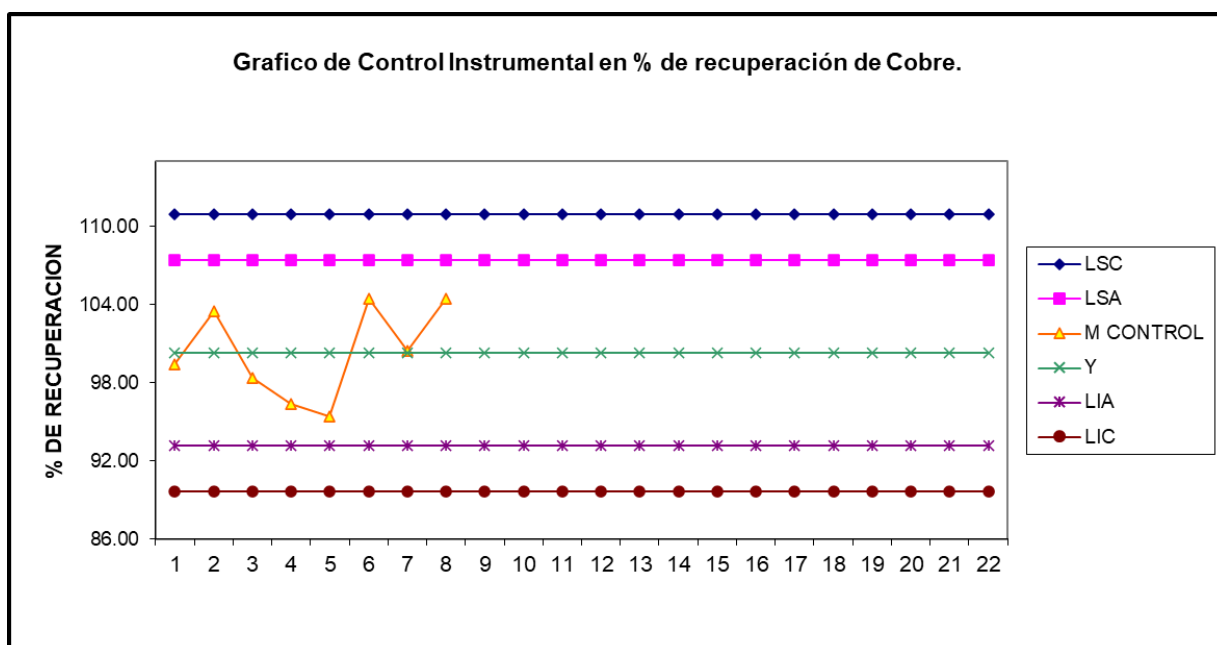
$$(LIA) = \bar{X} - 2\sigma_{n-1}$$

$$LSC = 110.9606298$$

$$LIC = 89.63081044$$

$$LSA = 107.4056599$$

$$LIA = 93.18578033$$



4.6. GRÁFICO DE CONTROL INSTRUMENTAL Y SESGO (MERCURIO).

Tabla 15: Curva de calibración para el gráfico de control instrumental.

Concentración (mg/L)	Abs
0.002	0.016
0.003	0.0256
0.005	0.0506
0.010	0.149
0.015	0.2503

Para construir el gráfico de control instrumental se realizó la regresión lineal de la curva de calibración

Tabla 16: Regresión lineal de la curva de calibración para el gráfico de control instrumental.

	Concentración teórica (mg/L)	Absorbancia	x ²	y ²	xy
	0.002	0.016	0.000004	0.000256	0.000032
	0.003	0.0256	0.000009	0.000655	0.000077
	0.005	0.0506	0.000025	0.002560	0.000253
	0.010	0.149	0.000100	0.022201	0.001490
	0.015	0.2503	0.000225	0.062650	0.003755
Σ	0.035	0.4915	0.000363	0.088323	0.005606

Las fórmulas matemáticas que a continuación se presentan se emplearon para calcular los valores de la recta **y=mx+b**

$$m = \frac{t(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{t(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma y - m(\Sigma x)}{t}$$

Y para el coeficiente de correlación se hizo uso de la siguiente fórmula:

$$r = \left\{ \frac{[t(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[t(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2][t(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2]} \right\}^{1/2}$$

Con estos cálculos se obtienen los siguientes resultados:

m=18.3542373	b=-0.03017966	r= 0.996786
--------------	---------------	-------------

Con la información anterior se calcularon los valores de x (concentraciones reales) para los blancos adicionados con el soporte de la fórmula $x = \frac{y-b}{m}$

Tabla 17: Blancos adicionados para determinar el Gráfico de Control Instrumental

Sistema	Concentración Teórica (mg/L)	Absorbancia	Concentración Real (mg/L)	X ²
1	0.002	0.031	0.00333	0.000011111
2	0.002	0.028	0.00317	0.000010048
3	0.002	0.033	0.00344	0.000011849
4	0.002	0.029	0.00322	0.000010396
5	0.002	0.026	0.00306	0.000009369
6	0.002	0.033	0.00344	0.000011849

7	0.002	0.034	0.00350	0.000012227
Σ	-	-	0.02317	0.000

Se calculo el promedio con la siguiente fórmula matemática:

$$X = \Sigma x / N$$

Siendo N el número de mediciones realizadas (8):

$$X = 0.003309922$$

Posteriormente se calculó la desviación estándar:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{N \Sigma X^2 - (\Sigma X)^2}{N(N-1)}}$$

Obteniendo como resultado: $\sigma_{n-1} = 0.00016302$

A partir de estos datos se calcularon los valores para Límite Superior de Control (LSC), Límite Inferior de Control (LIC), límite Superior de Alarma (LSA) y Límite Inferior de Alarma (LIA).

$$(LSC) = X + 3\sigma_{n-1}$$

$$LSC = 2.318416964$$

$$(LIC) = X - 3\sigma_{n-1}$$

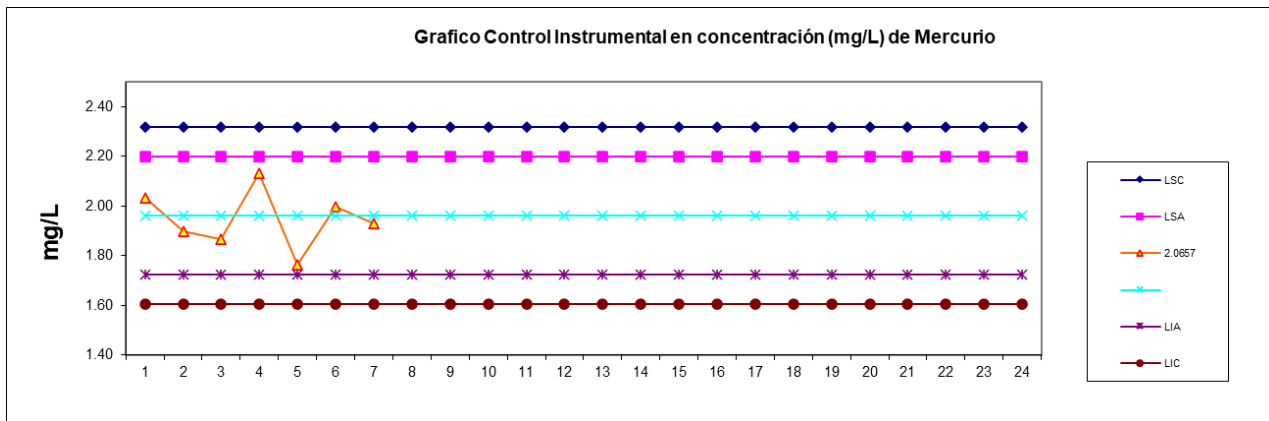
$$LIC = 1.604188827$$

$$(LSA) = X + 2\sigma_{n-1}$$

$$LSA = 2.199378941$$

$$(LIA) = X - 2\sigma_{n-1}$$

$$LIA = 1.72322685$$



De acuerdo con las concentraciones experimentales obtenidas se calculó el porcentaje de recuperación para cada muestra:

$$\%Recuperación\ real = \frac{Concentración\ real}{Concentración\ teórica} * 100$$

Tabla 18: Porcentaje de recuperación de blancos adicionados para el Grafico Control Instrumental.

Sistema	%Recuperación teórica	% Recuperación real	Y ²
1	100	103.29	10667.81
2	100	101.61	10325.55
3	100	94.93	9012.31
4	100	93.26	8697.95
5	100	106.63	11369.07
6	100	88.25	7788.36
7	100	99.94	9988.87
8	100	96.60	9332.25
Σ	-	784.52116	77182.157

Se calculo el promedio del % de recuperación real:

$$x = \Sigma y / N$$

Siendo N el número de mediciones realizadas (8):

$$X=98.065\%$$

Con los datos anteriores se calculó el sesgo del instrumento:

$$S.I. (\%) = Recuperacion\ teórica - promedio\ del\ \% recuperación\ real$$

$$S.I.\% = 4.81\%$$

A continuación, se calculó la desviación estándar con la formula correspondiente:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{N \Sigma X^2 - (\Sigma X)^2}{N(N-1)}}$$

Obteniendo como resultado:

$$\sigma_{n-1} = 0.0710994$$

El coeficiente de variación se calculó de la siguiente forma:

$$\%CV = \frac{\sigma_{n-1}}{X} * 100$$

$$\%C.V. = 6.06\%$$

A partir de estos datos se calcularon los valores para Limite Superior de Control (LSC), Límite Inferior de Control (LIC), limite Superior de Alarma (LSA) y Límite Inferior de Alarma (LIA).

$$(LSC) = X + 3\sigma_{n-1}$$

$$(LIC) = X - 3\sigma_{n-1}$$

$$(LSA) = X + 2\sigma_{n-1}$$

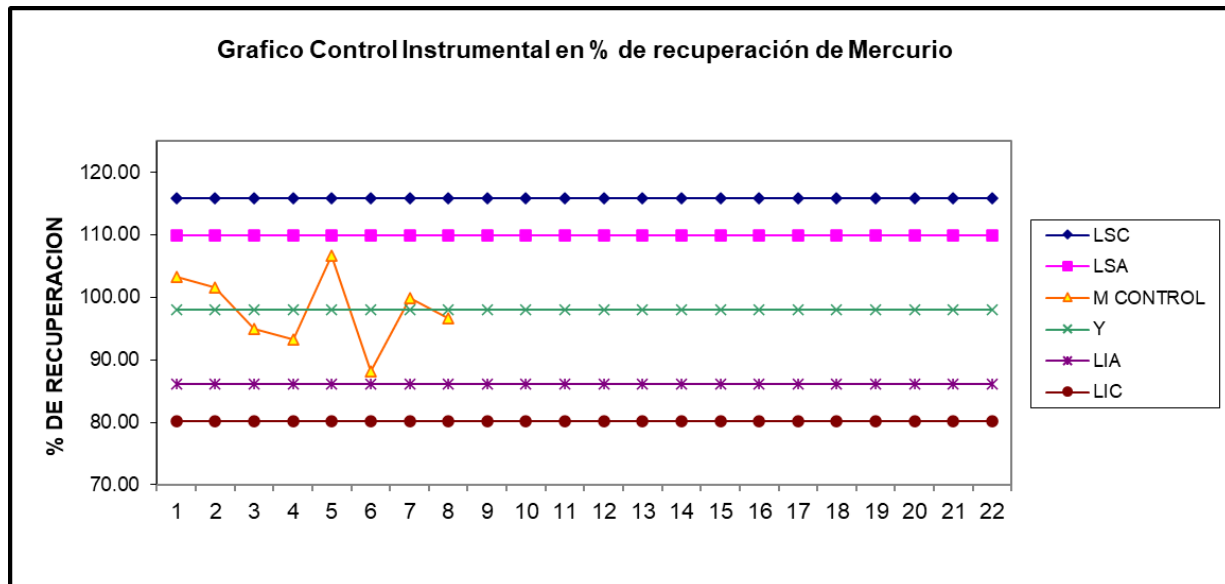
$$(LIA) = X - 2\sigma_{n-1}$$

$$LSC = 115.9208482$$

$$LIC = 80.20944134$$

$$LSA = 09.9689471$$

$$LIA = 86.16134248$$



5.0. RESULTADOS

5.1. INTERVALO DE TRABAJO

Intervalo de trabajo expone las concentraciones superior e inferior para que sea demostrado que el analito es cuantitativo con cierto grado de linealidad

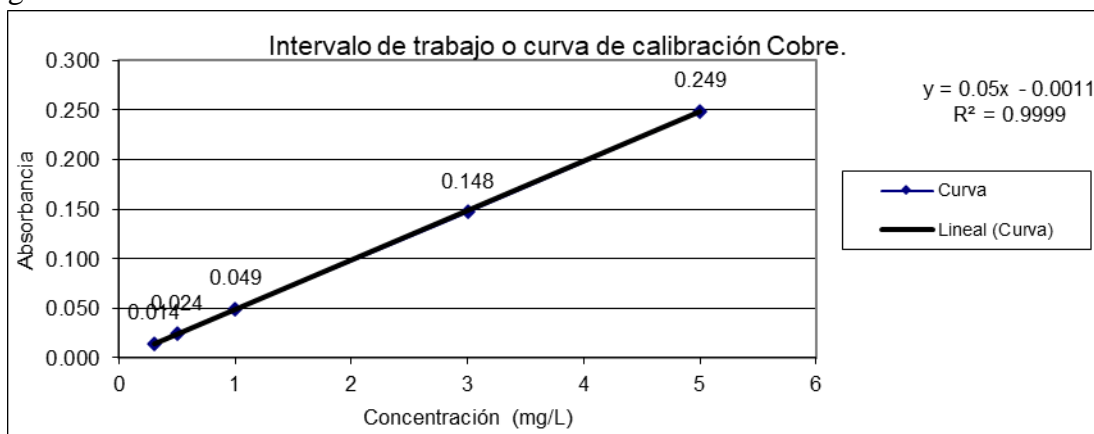
Para comprobar que se cumple la linealidad del proceso se realizó una regresión lineal a los datos obtenidos en la curva de calibración de cobre y mercurio.

Tabla 19: Intervalo de trabajo Instrumental Cobre

Concentración (mg/L)	Abs
0.3	0.014
0.5	0.024
1	0.049

3	0.148
5	0.249

Se graficaron los datos:



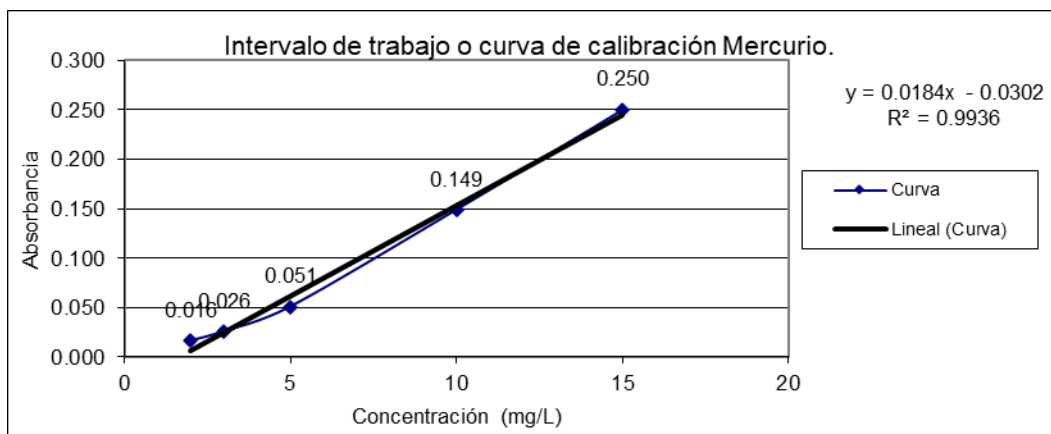
Realizando esta regresión lineal se puede estimar como se ajustan los datos experimentales a una línea recta, el coeficiente de correlación correspondiente a este gráfico indica que la relación absorbancia- concentración es lineal.

El coeficiente de correlación que se obtuvo de estos datos fue de $r=0.9999$

Tabla 20: Intervalo de trabajo Instrumental Mercurio

Concentración (mg/L)	Abs
0.002	0.016
0.003	0.0256
0.005	0.0506
0.010	0.149
0.015	0.2503

Se graficaron los datos:



Realizando esta regresión lineal se puede estimar como se ajustan los datos experimentales a una línea recta, el coeficiente de correlación correspondiente a este gráfico indica que no es completamente lineal la relación absorbancia-concentración.

El coeficiente de correlación que se obtuvo de estos datos fue de $r=0.9936$

5.2. LÍMITE DE DETECCIÓN

De acuerdo con el CENAM el límite de detección es la cantidad mínima de analito que se puede medir con certeza estadística y razonable en un procedimiento químico, expresado en unidades de concentración. Esta concentración no siempre puede ser cuantificable, pero si se necesita ser detectada en las condiciones establecidas de la prueba.

Citando los métodos EPA (Environmental Protection Agency) el criterio para calcular el límite de detección se reporta con un 99% de confianza siguiendo la siguiente fórmula:

$$L.D. = (\sigma_{n-1}) (3)$$

5.2.1. LÍMITE DE DETECCIÓN INSTRUMENTAL

El límite de detección instrumental es aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento, que será detectado y que puede ser identificado.

Tabla 21: Criterios de aceptación LDI.

L.D.I.	Cobre	Mercurio
mg/L	0.0812	0.0005124

5.2.2. LÍMITE DE DETECCIÓN METODOLÓGICO

El límite de detección del método es aquella concentración que proporciona una señal en el equipo que será detectado y puede ser identificado siguiendo el procedimiento y las condiciones que se realiza el método.

Tabla 22: Criterios de aceptación LDM

L.D.M.	Cobre	Mercurio
mg/Kg	1.624	0.010248

Cuando realizamos una comparación entre el Límite de Detección Metodológico y el Límite de Detección Instrumental podemos constatar que ambos son similares en los dos metales que se analizaron, eso nos indica que el analito de estudio puede ser detectado, pero no cuantificado, pero no cuantificado confiablemente.

5.3. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

El límite de Cuantificación es el límite inferior para medidas cuantitativas precisas como opuesto a la detección cuantitativa, es el contenido igual o mayor que el primer punto de concentración de la curva de calibración. Este es limite característico del desempeño que puede marcar la habilidad de un proceso de medición química para cuantificar adecuadamente un analito.

5.3.1. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN INSTRUMENTAL

El límite de cuantificación instrumental es aquella concentración de un analito que puede determinarse con precisión y exactitud aceptables, bajo condiciones adecuadas.

Tabla 23: Criterios de aceptación LCI

L.C.I.	Cobre	Mercurio
mg/L	0.2436	0.0015371

5.3.2. LÍMITE CUANTIFICACIÓN METODOLÓGICO

El límite de cuantificación metodológico es aquella concentración de un analito que puede determinarse con precisión y exactitud aceptables bajo condiciones establecidas.

Tabla 24: Criterios de aceptación LCM

L.C.M.	Cobre	Mercurio
mg/Kg	4.872	0.030744

El valor obtenido en ambas pruebas es aceptable, ya que cumple con la premisa de ser igual o mayor que el punto de concentración en las curvas de calibración de cobre y mercurio. Por lo tanto, estos resultados comparados exhiben que se llega a resultados similares en ambos metales.

5.4. GRAFICO DE CONTROL

Un gráfico de control es una representación visual de los intervalos de confianza de una distribución gaussiana, este tiene la función de indicar cuando una propiedad que se mide se desvía de un valor “objetivo” buscado.

Los gráficos de control presentan secuencialmente los resultados obtenidos para las muestras, por lo tanto, es un instrumento para demostrar el control estadístico y monitorear el control de calidad de un proceso de medida químico.

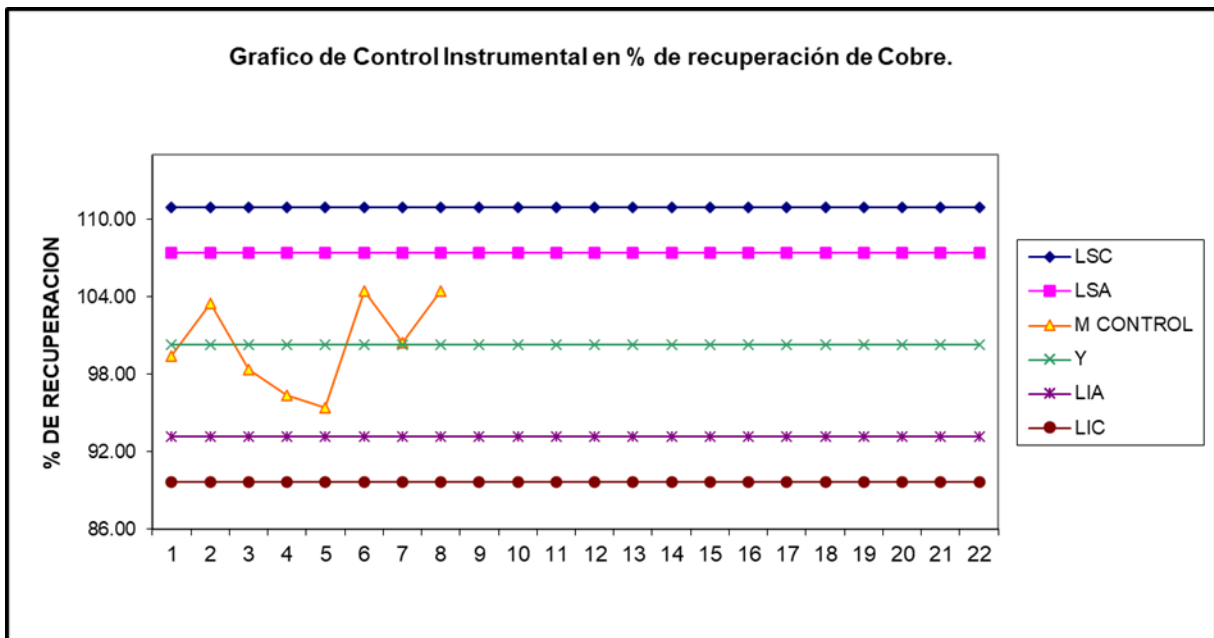
Cuando un gráfico de control presenta las siguientes anomalías, el proceso debe ser detenido para solucionar problemas:

- Único punto de observación fuera de los límites de control.
- Dos de cada tres medidas consecutivas se encuentran entre las líneas de alarma y control.
- Siete medidas consecutivas todas crecientes o todas decrecientes, independientes de donde estén.
- Catorce puntos consecutivos que varían de forma alternada hacia arriba hacia abajo, independientemente de donde se encuentren.
- Si se observa un comportamiento claramente no aleatorio.

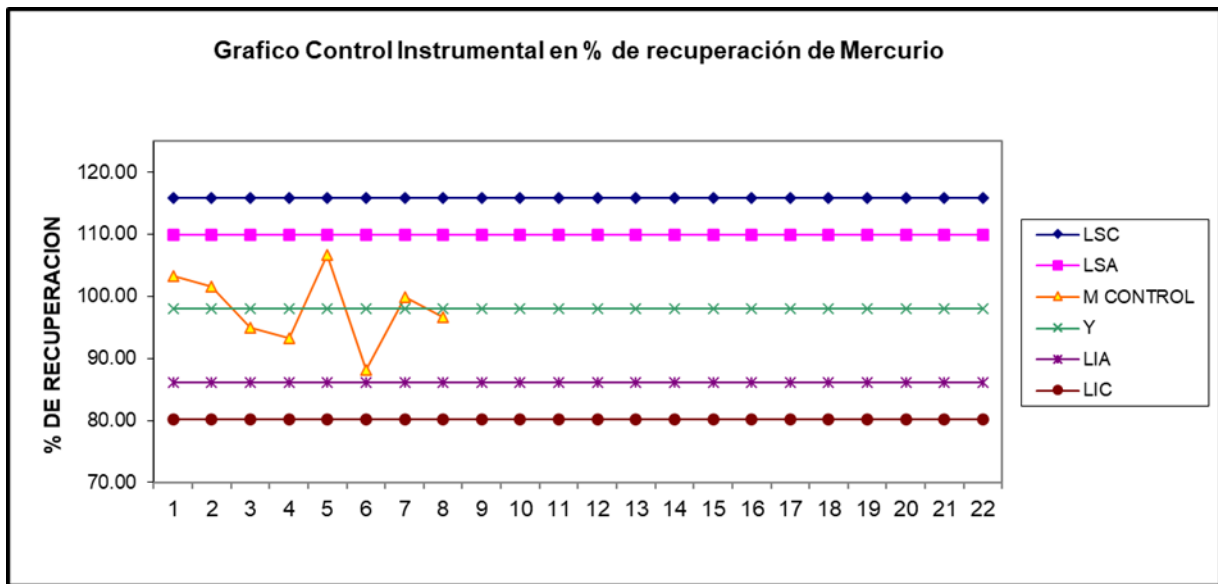
En estos gráficos se representan secuencialmente los resultados obtenidos para las muestras, por lo que constituyen un instrumento para demostrar el control estadístico y monitorizar el control de calidad del proceso de medida químico. Su principal función de un gráfico de control es su capacidad para detectar desviaciones respecto del estado de control estadístico, el interés para el analista reside en monitorizar la precisión y exactitud del proceso analítico.

Alrededor de esta línea se localizan los límites entre los que se pueden oscilar de acuerdo con la probabilidad. El límite de alarma está situado a una distancia de $\pm 2\sigma$ es decir dos desviaciones estándar respecto al valor central, la zona entre líneas incorpora aproximadamente el 95% de los resultados de acuerdo con un proceso aleatorio con una distribución Gaussiana.

El otro límite denominado límite de control está situado a una distancia de $\pm 3\sigma$ e incorpora aproximadamente el 99.8% de los resultados. El valor central y los límites deben ser fijados antes de iniciar el proceso de control de calidad.



Conforme lo indicado en este gráfico de control instrumental en % de recuperación de metal cobre, indica que el control de calidad es aceptable ya que los resultados obtenidos están dentro de los límites de alarma, lo que indica que las muestras que se analizaron son confiables.



Conforme lo indicado en este grafico de control instrumental en % de recuperación de metal mercurio, indica que el control de calidad es aceptable ya que los resultados obtenidos están dentro de los límites de alarma, lo que indica que las muestras que se analizaron son confiables.

5.5. SESGO

El sesgo es la diferencia entre el valor esperado de los resultados de prueba y un valor de referencia aceptado. El sesgo es un error sistemático y no un error aleatorio, puede haber uno o más componentes del error sistemático que contribuyen al sesgo.

Tabla 25: Criterios de aceptación sesgo.

Sesgo	Cobre	Mercurio
%	2.90	4.81

De acuerdo con la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA) el sesgo no debe de tener un valor mayor al 15% por lo tanto ambos valores, para cobre y mercurio, cumplen con este criterio. Los valores reportados de sesgo son pequeños lo cual indican que ambos procedimientos son exactos, basándonos en términos de sesgo.

5.6. PRECISIÓN

El CENAM Define a la precisión como la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas, depende solo de la distribución de los errores aleatorios y no se relacionan con el valor verdadero o valor especificado, esta medida generalmente se expresa en términos de imprecisión y se calcula como la desviación estándar relativa (coeficiente de variación) de los resultados de la prueba.

La precisión se expresa en condiciones de repetibilidad, donde se obtienen resultados independientes de una prueba, ya que son realizados bajo el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo analista, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempo cortos.

La Entidad Mexicana de Acreditación (ema) expresa la repetibilidad en términos de coeficiente de variación siendo ≤ 20 el criterio de aceptación.

Tabla 26: Criterio de aceptación para repetibilidad Cobre.

Criterio de Aceptación	%C.V.≤20.
Repetibilidad	%C.V.= 3.54

De acuerdo con lo dictado por la **ema** el valor experimental es menos a 20 por ciento, por lo tanto, cumple con expresar la precisión en condiciones de repetibilidad.

Tabla 27: Criterio de aceptación para repetibilidad Mercurio.

Criterio de Aceptación	%C.V.≤20.
Repetibilidad	%C.V.=6.06

De acuerdo con lo dictado por la **ema** el valor experimental es menos a 20 por ciento, por lo tanto, cumple con expresar la precisión en condiciones de repetibilidad.

6.0. ANALISIS DE RESULTADOS

La estabilidad de cobre y mercurio fue muy importante al realizar esta validación ya que la reacción química en estos dos metales es estable por días y no se ve afectada por las variaciones de la temperatura ambiental. El elemento mercurio debe ser ampliamente estudiado por sus características físico-químicas y sus implicaciones en la salud humana.

La validación parcial o prueba de desempeño inicial se llevó a cabo exitosamente de acuerdo con lo que el Centro Nacional de Metrología (CENAM) y la Entidad Mexicana de Acreditación (ema) citan en sus guías correspondientes.

Al realizar el intervalo lineal se comprobó experimentalmente, que el intervalo de trabajo en ambos metales cumple con el criterio de aceptación en función de la relación absorbancia-concentración, es lineal.

Para los parámetros Limite de Detección Instrumental y Metodológico concluimos en que se cumplen con las especificaciones a un nivel de confianza determinado y una certeza estadística razonable expresada en la desviación estándar en ambas metodologías. Ambos parámetros son indicativo del nivel al cual la detección puede ser comprobada de acuerdo con los métodos EPA.

Podemos concluir que los límites de Cuantificación Instrumental y Metodológico en ambas metodologías exponen la concentración más baja del analito puede ser determinada con un

nivel aceptable de precisión, cumpliendo con los cálculos y criterios de aceptación de guías internacionales y nacionales.

Los gráficos de control siendo una herramienta importante para verificar cuando nuestro método a analizar está en parámetros de control, concluimos que se obtiene información que nos permite tener un criterio de aceptación para los parámetros de exactitud y sesgo.

Afirma que la precisión en condición de coeficiente de variación (%C.V.) son aceptables en ambos métodos, de acuerdo con las guías en la que nos hemos basado.

La prueba de desempeño inicial es un elemento básico en los sistemas de gestión de la calidad de los laboratorios, garantiza que los resultados analíticos sean confiables y seguros. Proporciona información que permite cumplir con los límites permisibles que corresponden a cada metal que se encuentran en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004y con guías del CENAM- ema para obtener la aprobación de la entidad gubernamental.

Llegamos a la conclusión de que esta prueba inicial de desempeño para cobre y mercurio demostró por medio de parámetros estadísticos establecidos, que cumple con el control de calidad analítica en base a los criterios de aceptación antes mencionados.

7.0 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se cumplió con el objetivo general de montar una técnica analítica mediante el equipo de espectroscopia de absorción atómica, con los más altos estándares de trazabilidad metrológica, cumpliendo con los estándares de la ley de la infraestructura de la calidad vigente.

8.0 BIBLIOGRAFÍA

CNQFB. (2002). “Guía de Validación de Métodos Analíticos” Editorial Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México S.A. de C.V. Ciudad de México.

CENAM, (2005). Métodos Analíticos Adecuados a su propósito. – Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. Centro Nacional de Metrología. 2005. Querétaro.

Condori, W. (2016). Validación de un Método para la Determinación de Cobre, Cromo, Manganeso y Níquel en suelo por Absorción Atómica de Flama. Tesis para obtener el grado de licenciatura. Universidad Nacional Federico Villarreal. (Condori, 2016)

Francisco, B. Z. (1999). “Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados” (1.a ed., Vol. 1). Ediciones de la Universidad Autónoma de Yucatán.

Harris, D. (2016). “Análisis químico cuantitativo”. Editorial Reverte. Tercera Edición.

Hendrina, G. (2006, 16 octubre). “Análisis comparativo de dos técnicas de digestión para la determinación de metales pesados en lodos residuales”. Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal.
<https://www.redalyc.org/pdf/904/90460305.pdf>

Gholami M, Behkami S, Zain SM, Bakirdere S. 2016. “Un diseño simple para un recipiente de digestión asistido por microondas con bajo consumo de reactivo adecuado para alimentos y muestras ambientales”. 2016 17 de noviembre; 6:37186.

Skoog, D., F. Holler y T. Nieman. 2001. “Principios de Análisis Instrumental”. Mc Graw Hill/Interamericana de España, S.A.U, 5 edición

García, H; El Zauahre, M; Morán, H; Acosta, Y; Senior, A; Fernández, N. (2006) Análisis comparativo de dos técnicas de digestión para la determinación de metales pesados en lodos residuales. Multiciencias, vol. 6, núm. 3, pp. 234-243. Universidad del Zulia. Punto Fijo, Venezuela. (García et al., 2006)

SEMARNAT, (2007). Que establece criterios para determinar las concentraciones de mediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio Norma Oficial Mexicana n.º NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, 2 de marzo. Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación.

SEMARNAT, (2002). Protección ambiental-lodos y biosólidos. - Especificaciones y Límites Permisibles de Contaminantes para su Aprovechamiento y Disposición Final. NOM-004-SEMARNAT-2002. Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación.

PROFEPA, (1990). Procedimiento de operación del Generador de Hidruros MHS-10 de PERKIN ELMER (Empleo del paquete de control WINLAB). Perkin Elmer.

Walton, H; Reyes, J. (2005). “Análisis Químico e Instrumental Moderno”. Editorial Reverte S.A. de CV. Barcelona, España.

9.0 ANEXO TABLAS

Resultados Cobre

Límite de detección

Concentración (mg/L)	1° Lectura	2° Lectura	3° Lectura
0.3	0.013	0.013	0.013
0.3	0.014	0.014	0.014
0.3	0.015	0.016	0.015
0.3	0.015	0.015	0.015
0.3	0.016	0.017	0.017
0.3	0.017	0.017	0.017
0.3	0.015	0.015	0.015
Bco.	0.003	0.003	0.003

Gráfico control

Muestra	1° Lectura	2° Lectura	3° Lectura
Bco.	0.001	0.001	0.001
Bco.	0.000	0.001	0.001
Bco.	0.001	0.001	0.000
1	0.099	0.099	0.099
2	0.103	0.103	0.103
3	0.098	0.098	0.098
4	0.096	0.096	0.096
5	0.095	0.095	0.095
6	0.104	0.104	0.104
7	0.100	0.100	0.100
8	0.104	0.104	0.104

Curva de calibración

Concentración (mg/L)	1° Lectura	2° Lectura	3° Lectura
0.3	0.015	0.015	0.015
0.5	0.025	0.025	0.025
1	0.050	0.050	0.050
3	0.150	0.150	0.150
5	0.250	0.250	0.250

Primera curva de cobre (Cu)

Concentración (mg/L)	1° Lectura	2° Lectura	3° Lectura
0.3	0.016	0.016	0.016
0.5	0.026	0.026	0.026
1	0.049	0.049	0.049
3	0.148	0.148	0.148
5	0.249	0.249	0.249

Segunda curva de cobre (Cu)

Concentración (mg/L)	1° Lectura	2° Lectura	3° Lectura
0.3	0.015	0.015	0.015
0.5	0.024	0.024	0.024
1	0.051	0.051	0.051
3	0.149	0.149	0.149
5	0.251	0.251	0.251

Tercera curva de cobre (Cu)

Concentración (mg/L)	1° Lectura	2° Lectura	3° Lectura
0.3	0.015	0.015	0.015
0.5	0.024	0.024	0.024
1	0.051	0.051	0.051
3	0.149	0.149	0.149
5	0.251	0.251	0.251

Promedio curvas.

Concentración (mg/L)	Lectura promedio
0.3	0.0153
0.5	0.0246
1	0.0503
3	0.1486
5	0.2503

Resultados: Mercurio

Límite de detección

Concentración (mg/L)	1° Lectura	2° Lectura	3° Lectura
0.002	0.031	0.031	0.031
0.002	0.028	0.028	0.028
0.002	0.033	0.033	0.033
0.002	0.029	0.029	0.029
0.002	0.026	0.026	0.026
0.002	0.033	0.033	0.033
0.002	0.034	0.034	0.034
Bco	0.003	0.003	0.003

Gráfico de control

Muestra	1° Lectura	2° Lectura	3° Lectura
Bco	0.001	0.001	0.001
Bco	0.000	0.001	0.001
Bco	0.001	0.001	0.000
1	0.062	0.062	0.062
2	0.061	0.061	0.061
3	0.057	0.057	0.057
4	0.056	0.056	0.056
5	0.064	0.064	0.064
6	0.053	0.053	0.053
7	0.06	0.06	0.06
8	0.058	0.058	0.058

Curva de calibración mercurio (Hg)

Concentración (mg/L)	1° Lectura	2° Lectura	3° Lectura
0.002	0.015	0.015	0.015
0.003	0.025	0.025	0.025
0.005	0.050	0.050	0.050
0.010	0.150	0.150	0.150
0.015	0.250	0.250	0.250

Primera curva de mercurio (Hg)

Concentración (mg/L)	1° Lectura	2° Lectura	3° Lectura
0.002	0.016	0.016	0.016
0.003	0.026	0.026	0.026
0.005	0.049	0.049	0.049
0.010	0.148	0.148	0.148
0.015	0.249	0.249	0.249

Segunda curva de mercurio (Hg)

Concentración (mg/L)	1° Lectura	2° Lectura	3° Lectura
0.002	0.015	0.015	0.015
0.003	0.024	0.024	0.024
0.005	0.051	0.051	0.051
0.010	0.149	0.149	0.149
0.015	0.251	0.251	0.251

Tercera curva de mercurio (Hg)

Concentración (mg/L)	1° Lectura	2° Lectura	3° Lectura
0.002	0.017	0.017	0.017
0.003	0.027	0.027	0.027
0.005	0.052	0.052	0.052
0.010	0.150	0.150	0.150
0.015	0.251	0.251	0.251

Promedio curvas.

Concentración (mg/L)	Lectura promedio
0.002	0.016
0.003	0.0256
0.005	0.0506
0.010	0.149
0.015	0.2503



Título: DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-01/07
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 07	Página 1 de 14



CONTENIDO	
	Página
1.- Objetivo y Alcance	2
2.- Definiciones	2
3.- Referencias	3
4.- Interferencias	3
5.- Medidas de Seguridad	4
6.- Equipo y Materiales	5
7.- Reactivos y Materiales de Referencia	6
8.- Preservación y Almacenamiento de Muestras	7
9.- Control de Calidad	7
10.- Calibración	8
11.- Desarrollo	9
12.- Cálculos	12
13.- Desempeño del Método	13
14.- Prevención de la Contaminación	13
15.- Manejo de Residuos	13
16.- Tablas y Figuras	13
17.- Anexos	14

Fecha de elaboración: 25 de Febrero del 2015	Elaboró: Rafael Morales Alvarez	Firma:
Fecha de Revisión: 3 de Marzo del 2015	Revisó: Arturo Romero Soriano	Firma:
Fecha de entrada en vigor: 4 de Mayo del 2015	Aprobó: Jaime Eduardo García Sepúlveda	Firma:

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO, CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA



Título: DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS	
Área: Absorción Atómica	Clave: PROFEPA-PTC-01/07
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 07
Página 2 de 14	



1. Objetivo y Alcance.

1.1 Este procedimiento de digestión es usado para la preparación de muestras acuosas, extractos (PECT) para determinar la movilidad o residuos que contengan sólidos suspendidos para el análisis por espectroscopia de absorción atómica de flama, generación de hidruros o por espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo.

Este es un procedimiento general, por lo que si se requiere justificar información específica, se utilizarán los procedimientos o instructivos internos de cada laboratorio.

1.2 Las muestras preparadas por este método de digestión, pueden ser analizadas por espectroscopia de absorción atómica flama, generación de hidruros, o por espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo para los siguientes parámetros:

- | | |
|-----------|--------------|
| Aluminio | Magnesio |
| Antimonio | Manganeso |
| Arsénico | Mercurio |
| Bario | Molibdeno |
| Berilio | Níquel Plata |
| Boro | Plata |
| Cadmio | Plomo |
| Calcio | Potasio |
| Cobalto | Selenio |
| Cobre | Sodio |
| Cromo | Talio |
| Estroncio | Vanadio |
| Hierro | Zinc |

2. Definiciones.

2.1. Agua desionizada: El agua que no presenta interferencias en las determinaciones de los parámetros que se van analizar.

2.2. Blanco fortificado: Solución de agua desionizada a la cual se le agregan concentraciones conocidas de diversos elementos, que es procesada y analizada de la misma forma que la muestra.



Título: DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-01/07
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 07	Página 3 de 14



- 2.3. Duplicado de muestra: Una muestra duplicada es una muestra real hecha por la preparación de la muestra completa y procesos analíticos.
- 2.4. Muestra adicionada: Una muestra real a la cual se le agregan concentraciones conocidas de diversos elementos y que involucra la misma preparación de la muestra completa y procesos analíticos.
- 2.5. Solución Estándar con concentración conocida: Solución de agua desionizada a la cual se le agregan concentraciones conocidas de diversos elementos, que es procesada y analizada de la misma forma que la muestra digerida.

3. Referencias.

- SW-846 Method 3015A Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Sample and Extracts. U. S. Environmental Protection Agency. January 1998.
- Manual de operación del equipo CEM MARS 5. U.S.A. CEM Corporation. 600110 2da. Revisión. 12 de Diciembre de 1997.
- PROFEPA-PGC-09 "Gestión del Aseguramiento y Control de la Calidad en las Mediciones"
- PROFEPA-PGC-10 "Calculo de Incertidumbre".
- PROFEPA-PTC-03 "Procedimiento para Bario, Cadmio, Níquel, Plata y Plomo por EAA-F".
- PROFEPA-PTC-06 "Cuantificación de metales por AES-ICP en Extractos y suelos".
- PROFEPA-PTC-07 "Procedimiento para Mercurio, Arsénico y Selenio por EAA-GH".

4. Interferencias.

Algunas de las muestras que contengan compuestos orgánicos, tales como los extractos, resultaran con presiones más altas dentro del vaso, el cual tiene el potencial de causar desahogo en el interior de este. El desahogo puede ocasionar pérdida del analito y/o muestra, lo cual debe ser evitado. Se puede usar el tamaño de muestra más pequeña pero el volumen final de agua después de la adición del ácido nítrico tiene que permanecer en 45 mL. Este es regulado para mantener el calor del procedimiento de calibración. Los límites de cuantificación cambiarán con la cantidad de muestra (dilución) como con la instrumentación.



Título: DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS		
Área: Absorción Atomica	Clave: PROFEPA-PTC-01/07	
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: 07	Página 4 de 14



5 Medidas de Seguridad.

5.1 Toxicidad del ácido nítrico (HNO_3):

- a) Por inhalación, la nebulosa o vapores pueden causar la sensación de sofocamiento, quemaduras en la garganta, o causar tos, dolor en el pecho y dificultad para respirar. Estos síntomas pueden ser muy ligeros o puede ser retardado en varias horas.
- b) Por contacto en la piel, con soluciones diluida• causa irritación ligera y mancha la piel a un color amarillo o café. El ácido concentrado causa intenso dolor y quemadura en la piel. El área afectada puede llegar a ser ulcerada.
- c) El contacto con los ojos, puede causar irritación y rasgar los ojos. La niebla puede causar probablemente severa irritación y lesión si esta expuesta de manera prolongada. En contacto con el ácido concentrado causa de inmediato severo dono en el tejido resultando ceguera, el cual puede ser irreversible.
- d) Ingestión, puede causar severo dolor y quemadura corrosiva en la boca, garganta y estomago, dolor abdominal, nausea y vomito.

5.2 kido clorhídrico (HCl).

- a) Inhalación: el HCl es un ácido muy fuerte. Las soluciones pueden ser extremadamente corrosivas. La gravedad de los efectos depende de la concentración de la solución y la duración al contacto. En general, las soluciones de HCl y la neblina con un pH de 3 o menor es un asunto signficante de salud. Los vapores o neblinas de las soluciones concentradas pueden causar severa irritación nasal, garganta dolorosa, sofocamiento, dificultad para toser y respirar (50 a 100 mg/L). Exposiciones prolongadas pueden causar quemaduras y úlceras a la nariz y garganta. La exposición intensa (es decir de 1000 a 2000 mg/L), por algunos minutos, puede causar acumulación del fluido en el pulmón amenazando la vida (edema pulmonar). Síntomas de edema pulmonar tales como escasez de respiración que puede ser retrasado por varias horas después de la exposición.
- b) Contacto con la piel: puede causar severa irritación (enrojecimiento, inflamación y dolor) y daría la piel corrosiva con cicatrización permanente (o hasta la muerte). Las concentraciones altas de vapor o neblina pueden causar enrojecimiento, irritación y quemaduras en la piel si el contacto es prolongado. La piel cubierta por la humedad de la transpiración en la rapa puede también ser afectada.



Título: DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-01/07
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 07	Página 5 de 14



- c) Contacto con los ojos: a bajas concentraciones de vapor o neblina (10 a 35 mg/L) puede ser inmediatamente irritante, causando enrojecimiento. El vapor concentrado, la neblina o líquido salpicado puede causar severa irritación, quemaduras y ceguera permanente.
- d) Ingestión: las soluciones de HCl pueden causar quemaduras corrosivas en la boca, garganta, esófago y estómago. Los síntomas pueden incluir dificultad en tragar, sed intensa, náusea, vomito, diarrea y en severos casos, colapso y muerte. Pequeñas cantidades de ácido que entren al pulmón durante la ingestión o el vomito (aspiración) pueden causar serias heridas y la muerte.
- e) Efectos por la exposición de un periodo largo: **EROSIÓN DENTAL:** repetidas exposiciones a bajas concentraciones de neblina del HCl pueden causar decoloración parda y dañar el esmalte de los dientes. La erosión dental llega a ser más severa con exposiciones incrementadas.
- f) Efectos en la piel: exposiciones repetidas a bajas concentraciones de las soluciones del ácido, la neblina o vapor puede causar enrojecimiento, hinchazón y dolor (dermatitis).
- g) Efectos de inhalación: exposiciones repetidas a concentraciones bajas de la neblina o vapor del ácido pueden causar sangrado de la nariz y encías. La Bronquitis crónica y el dolor estomacal (gastritis) también han sido reportados.

El personal que realice este procedimiento debe usar guantes de látex, mascarilla contra vapores ácidos, bata de laboratorio, lentes de seguridad así como de trabajar dentro de una campana de extracción de gases.

6. Equipo y Materiales.

La operación de los equipos se llevará de acuerdo al documento de operación establecido en cada Laboratorio.

Horno de Microondas CEM MARS 5

Para el caso del Mars 5 la unidad de microondas proporciona energía programable de 0 - 1200 watts y puede ser programado a ± 50 watts. Una cavidad del microondas cubierto con fluoropolímero.

Un ventilador para extraer los gases generados y un tubo para conducir los mismos.



Título:
**DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE
MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y
EXTRACTOS**

Área: Absorción Atómica Clave: PROFEPA-PTC-01/07

Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad Revisión: No. 07 Página 6 de 14



Un sistema giratorio alternado.

Cerraduras de seguridad en la puerta y un sistema de monitoreo de cerrado para prevenir la emisión de microondas cuando la puerta esté abierta.

12 vasos de teflón con sus respectivas tapas, chaquetas membranas de ruptura y nueces de desfogue.

Un sensor de Temperatura.

Un sensor de presión.

6.2 Probetas graduadas de 50 a 100 mL de capacidad o pipetas volumétricas de 20,15 y 10 mL.

6.3 Dosificador de 2 a 10 mL. de capacidad o pipeta volumétrica de 5 a 10 mL de capacidad tipo A.

6.4 Embudos de filtración de polipropileno.

6.5 Matraz volumétrico de 50 mL clase A con verificación de calibración.

6.6 Botellas de polietileno de 125 mL con tapa.

6.7 Papel filtro cuantitativo, Whatman No. 41 o similar.

7. Reactivos y Materiales de Referencia.

7.1 Agua desionizada. El agua deberá estar libre de interferencias.

7.2 Ácido nítrico concentrado, HNO₃ grado reactivo analítico o para metales traza.

7.3 Ácido clorhídrico (concentrado) grado analítico o supra puro, ultra puro o para trazas.

7.4 Se utilizarán materiales de referencia certificados CENAM o materiales de referencia aprobados por la dirección general de normas de los diferentes elementos para la preparación de curvas de calibración.

8. Preservación y Almacenamiento de muestras.



Título: DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-01/07
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 07	Página 7 de 14



- 8.1 Las muestras acuosas deben ser acidificadas a un pH menor de 2 con ácido nítrico antes de realizar la digestión.
- 8.2 Las muestras son preservadas a temperatura de 4°C y con un tiempo máximo de seis meses para su análisis.
- 8.3 Las muestras deben ser almacenadas por un período máximo de seis meses.

9. Control de Calidad.

- 9.1 Por cada lote en cada proceso de digestión, blancos de reactivos analíticos serán llevados hasta la preparación de la muestra completamente y los procesos analíticos. Estos blancos serán analizados al igual que las muestras para verificar el si existe o no contaminación de las muestras digeridas, estos blancos deben encontrarse en concentraciones por debajo del límite de cuantificación de cada uno de los métodos de análisis que se realizan para la determinación de los diferentes elementos.
- 9.2 Blancos fortificados serán preparados de la misma manera que una muestra adicionando una concentración conocida.
- 9.3 Duplicados de las muestras serán procesadas sobre rutinas básicas. Una muestra duplicada es una muestra real hecha por la preparación de la muestra completa y procesos analíticos. El duplicado de la muestra será realizado en cada proceso de digestión a realizar, en el caso del horno de microondas MARS 5 se realizará cada 8 muestras, esto a fin de lograr determinar la precisión con la cual se efectuó la digestión de las muestras.
- 9.4 Determinar la precisión (por ciento de diferencia relativa) de las muestras duplicadas analizadas. El calculo de la precisión con dos muestras, es mediante la Diferencia Porcentual Relativa (DPR).

$$DRP = 100 \times \left[\frac{(X_1 - X_2)}{(X_1 + X_2)/2} \right]$$

Donde:

X₁ = Concentración o resultado de la muestra.

X₂ = Concentración o resultado del duplicado de la muestra

Título: DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS		
Área: Absorción Atómica	Clave: PROFEPA-PTC-01/07	
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 07	Página: 8 de 14



9.5 Muestras adicionadas (spike) serán empleados para determinar la exactitud. Una muestra adicionada será incluida en cada grupo de muestras procesadas (cada 8 muestras) y siempre que una nueva matriz de la muestra sea analizada.

9.6 Se debe determinar la exactitud (% de recuperación) de la muestra adicionada y verificar que se encuentre dentro de los límites de control establecidos en la Prueba Inicial de Desempeño o los generados en el sistema de control de calidad de los análisis. El cálculo del por ciento de recuperación (% R) se determina con la siguiente fórmula:

$$R = \left[\frac{\text{conc. Encontrada}}{\text{conc. Teórica (verdadera)}} \right] \times 100$$

9.7 Se realizará la digestión de blancos fortificados en cada proceso de digestión a realizar al cual se le deberá determinar la exactitud (% de recuperación) y verificar que se encuentre dentro de los límites de control establecidos en la Prueba Inicial de Desempeño o los generados en el sistema de control de calidad de los análisis.

9.8 Muestras adicionadas y adicionadas duplicadas.

10. Calibración.

10.1 Realizar la determinación % de por ciento de pérdida de muestra digerida, cada vez que realice una digestión por horno de microondas.

10.1.1 Determinación del % de pérdida de muestra.

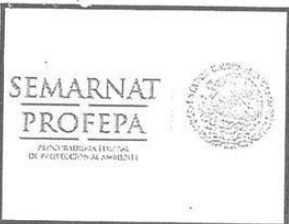
$$Pa - K = Pc$$

Donde:

Pa.- Peso del vaso de digestión con muestra antes de la digestión (en gramos)

K.- Peso del vaso de digestión con tapa sin muestra (en gramos) Pc.- Peso de la muestra antes de la digestión (en gramos)

$$Pd - K = Pe$$



Título: DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-01/07
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 07	Página 9 de 14



Donde:

Pd.- Peso del vaso de digestión con muestra después de la digestión (en gramos)

Pe.- Peso de la muestra después de la digestión (en gramos)

$Pe (100) / Pc = \% \text{ de recuperación}$

$100\% - \% \text{ de recuperación} = \% \text{ de pérdida de muestra}$

- 10.1.2 Registre los datos obtenidos en el formato de % de pérdida de muestra digerida.
- 10.1.3 Rechazar la digestión de muestra si se pierde el 10% de muestra digerida (Realizar únicamente la digestión de la muestra que se haya perdido).
- 10.1.4 En caso de haber realizado la digestión de las muestras y obtener un % de pérdida de muestra mayor al 10%, se debe de realizar una inspección de los vasos de digestión para determinar la causa que provoco esta pérdida ejemplo (falta de sellado de los vasos, ruptura de membrana, pérdida del control de la temperatura y presión durante el proceso de digestión, etc.).
- 10.1.5 Si al realizar nuevamente la digestión se siguen obteniendo pérdida de muestra mayores al 10%, se debe informar al jefe de laboratorio del problema que se esta presentando y determinar si existe algún problema con vasos dañados, membranas defectuosas o algún problema del equipo en sí que tenga que ser revisado por un ingeniero de servicio.

Nota: Este dato es un control interno del área y es opcional.

11. Desarrollo.

11.1 Desarrollo de digestión.

- 11.1.1 En balanza de precisión pesar los vasos de digestión con tapa antes de agregar la muestra.



Título: DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-01/07
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 07	Página 10 de 14



- 11.1.2 Con una probeta graduada de 50 mL o pipeta volumétrica, tome 25 mL de alícuota de la muestra. Vaciar dentro del vaso de digestión con el número del vaso registrado en la Bitácora.
- 11.1.3 Con una pipeta serológica de 10 mL o dosificador tome 5 mL de ácido nítrico concentrado y 5 mL de ácido clorhídrico concentrado para cada vaso que será utilizado.
- 11.1.4 Selle todos los vasos excepto el único que es usado para el control de presión.
- 11.1.5 Selle el vaso de control.
- 11.1.6 Se pesan los vasos de digestión con tapa, sin y con muestra antes de digerir a fin de obtener el peso inicial antes de la digestión.
- 11.1.7 Ponga los vasos en digestión en cada módulo de soporte y conectar las nueces de desfogue con nueva membrana de ruptura.
- 11.1.8 Instale el sensor de temperatura.
- 11.1.9 Coloque los módulos de soporte con los vasos dentro de la tornamesa.
- 11.1.10 Colocar la tornamesa dentro del sistema y conectar la línea de presión para el vaso de control.
- 11.1.11 Presione la tecla en panel de control del horno de microondas que tiene una flecha para verificar que la línea de presión no se enrede al comenzar el programa.
- 11.1.12 Cierre la puerta y cargue el programa del método PROFEPA 3015
- 11.2 Generar el método PROFEPA 3015 como se indica en el manual de operación con las siguientes condiciones instrumentales:

Para el horno de microondas modelo Mars 5

- Rampa para temperatura: 10:00 ± 5:00 min. a 140°C
- Tiempo de mantenimiento de 170 ± 5 °C por 10 min.
- Presión: 90 PSI
- Tiempo de enfriamiento: 10 min.



Título: DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-01/07
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 07	Página 11 de 14



11.2.1 El programa de digestión del método debe tener las siguientes condiciones:

Etapa	Potencia	% Poder	Tiempo (min.)	Presión (psi)	Temperatura (°C)	Hold (min.)
1	1200 W	100	7:00	90	140	0:00
2	1200 W	100	3:00	120	165- 175	10:00

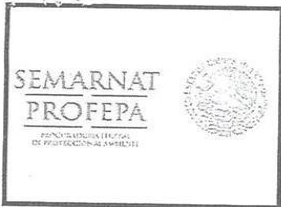
Este programa es para un número de 12 vasos, ver instructivo del instrumento MARS 5 para ver que potencia corresponde a otro número diferente de vasos.

Los datos generales que debe introducir en el programa de digestión del horno de microondas para el método PROFEPA 3015 son:

METODO: PROFEPA – 3015
 TIPO DE MUESTRA: Muestra acuosa
 TIPO DE VASO: XP-1500
 NUMERO DE VASOS: 2 a 12 (según el No. de muestras)
 VOLUMEN DE MUESTRA: 35 mL.

- 11.2.2 Inicie el programa de digestión presionando la tecla start del panel de control.
- 11.2.3 Después de terminar, saque el carrusel del horno de microondas y espere aproximadamente 2 horas para que las muestras digeridas se despresuricen y enfríen a temperatura ambiente.
- 11.2.4 Desfogue manualmente.
- 11.2.5 Quite los vasos de los módulos de soporte y vuélvalos a pesar con tapa para conocer el peso del vaso con muestra después de la digestión. (Rechazar la digestión si se pierde el 10% de muestra digerida y se vuelve a realizar la digestión).
- 11.2.6 Transfiera la muestra digerida a un matraz volumétrico de 50 mL clase A verificado, con una etapa de filtración si es necesario y aforar a 50 mL con agua desionizada. (Filtrar sólo si la muestra presenta material insoluble o materia que pueda obstruir el nebulizador).

Nota 1.- En caso de realizar filtración se recomienda emplear papel filtro Whatman # 41.



Título: DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-01/07
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 07	Página 12 de 14



Nota 2.- En caso de no contar con el censor de temperatura se trabajará a las mismas condiciones pero con rampa de presión.

Nota 3.- En caso de analizar Bario por absorción atómica (flama) se recomienda agregar 5 mL de KCl al 10 % a un volumen final de 50 mL para eliminar interferencias.

11.2.7 Se procede el análisis de muestras utilizando los procedimientos PROFEPA-PTC-03/07, PROFEPA-PTC-06/07 o PROFEPA-PTC-07/07 de acuerdo a la orden de trabajo.

12. Cálculos.

12.1 Por ejemplo, para la digestión de muestras líquidas y de extracto se toman 25 mL de muestra al iniciar la digestión y al final de la digestión se afora la muestra ya tratada a 50 mL, por lo que al final del análisis de la muestra debe tomarse en cuenta este factor de dilución al reportar el resultado de la muestra.

$$\frac{V1}{V2} = 1,25$$

V1.- Volumen de la muestra después del aforo = 50 mL.

V2.- Volumen de la muestra al inicio de la digestión = 40 mL.

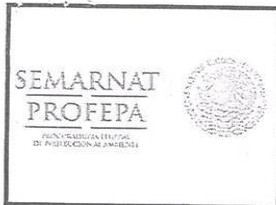
Esto es después de haber efectuado la cuantificación de un elemento, debe corregirse este factor de dilución al resultado final de la muestra.

Ejemplo.- Muestra 5550 con un resultado de 2,0 mg/L de plomo después del análisis, al realizar el ajuste del factor de dilución da un resultado en concentración de 2,5 mg/L.

$$2,0 \text{ mg/L (Factor de 1,25)} = 2,5 \text{ mg/L}$$

Que es lo mismo a realizar la conversión del resultado de la muestra por los volúmenes iniciales de la muestra.

$$\begin{array}{r} 2,0 \text{ mg/L} \text{ --- } 40 \text{ mL} \\ X \text{ --- } 50 \text{ mL} \end{array} = 2,5 \text{ mg/L}$$



Título: DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-01/07
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 07	Página 13 de 14



13. Desempeño del Método.

Para el desempeño del método se determinan precisión en la realización de muestras por duplicado ó muestras adicionadas por duplicado en cada proceso de digestión, así como se determina también la exactitud (% de recuperación) en las muestras adicionadas y blancos fortificados, de acuerdo a lo establecido en el procedimiento PROFEPA-PGC-09/07

14. Prevención de la contaminación.

- 14.1 Para evitar una contaminación de la muestra debe realizarse la preparación de muestra con soluciones de alta pureza, así como de utilizar material perfectamente lavado y enjuagado.
- 14.2 Se debe de efectuar el lavado de los vasos de digestión con un detergente ácido (extra), enjuagarse bien con agua destilada y colocarse después en un baño de agua acidulada al 10% con ácido clorhídrico durante 24 horas, después de esto se vuelven a enjuagar con agua destilada, se secan y se guardan en algún lugar libre de polvo.
- 14.3 Todos los recipientes de muestra deberán ser prelavados con detergentes ácido (EXTRAN), agua acidulada al 5% de HNO_3 y agua desionizada.

15. Manejo de Residuos.

- 15.1 El material sólido de desecho sobrante después de la filtración de las muestras digeridas (papel filtro) se deposita en un contenedor para residuos peligrosos sólidos.
- 15.2 Después de seis meses de haber sido almacenadas las muestras, estas se disponen en un contenedor para residuos peligrosos especial para sustancias ácidas y alcalinas.

16. Tablas y Figuras.

- 16.1 Registro de % de pérdida de muestra.



Título:
DIGESTIÓN ACIDA POR HORNO DE MICROONDAS PARA MUESTRAS ACUOSAS Y EXTRACTOS

Área: Absorción Atómica **Clave:** PROFEPA-PTC-01/07

Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad **Revisión:** No. 07 **Página** 14 de 14



REGISTRO DE % DE PÉRDIDA DE MUESTRA

Fecha	Lote	Código de Muestra control	Peso de muestra antes de digestión (g)	Peso de muestra después de digestión (g)	% de Perdida	Observaciones

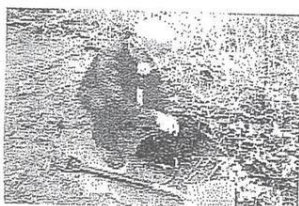
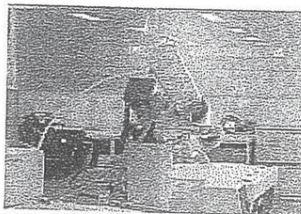
17. Anexos.

- SW-846 Method 3015A Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Sample and Extracts. U. S. Environmental Protection Agency. January 1998.

Anexo 2:

NOMBRE DEL PROCEDIMIENTO:
**PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO,
COBRE, CROMO, NÍQUEL, PLATA,
PLOMO Y ZINC POR EAA-F**

CLAVE DEL PROCEDIMIENTO:
PROFEPA-PTC-03/06



SISTEMA DE GESTIÓN

LABORATORIOS

**PROCURADURÍA DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE
SUBPROCURADURÍA DE PROTECCIÓN INDUSTRIAL
DIRECCIÓN GENERAL DE ASISTENCIA TÉCNICA INDUSTRIAL
DIRECCIÓN DE ASEGURAMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD**

**CAMINO AL AJUSCO 200, 5° PISO, ALA NORTE
COL. JARDINES EN LA MONTAÑA, DELEGACIÓN TLALPÁN
MÉXICO, D.F. TEL.: 5449-6300**



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 2 de 29



1. Objetivo y Alcance.

1.1 Objetivo

Este procedimiento establece el método para los siguientes metales: Bario, Cadmio, Cobre, Cromo, Níquel, Plata, Plomo y Zinc en residuos presuntamente peligrosos, ya sean sólidos, líquidos, extractos PECT, por la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama.

1.2 Alcance

Este procedimiento esta limitado a tener en solución los metales a determinar mediante el tratamiento químico de la muestra. Esta técnica es simple, rápida, confiable y aplicable a un amplio número de metales, algunos de los cuales están incluidos en la norma: NOM-052-SEMARNAT/2005.

Este es un procedimiento general, por lo que si se requiere justificar información específica, se utilizarán los procedimientos o instructivos internos de cada Laboratorio.

2. Definiciones y Notaciones.

2.1 Blanco de Campo

Alícuota de agua reactivo que es colocada en un envase para muestra en el laboratorio, empacada para el muestreo, y tratada como una muestra en todos los aspectos, incluyendo el contacto con los equipos de campo y expuesta a las condiciones del sitio de muestreo, almacenaje, preservación y todos los procedimientos analíticos, los cuales pueden incluir filtración. El propósito del blanco de campo es determinar cual procedimiento de campo o transporte de muestra y ambiente ha contaminado la muestra.

2.2 Blanco de Reactivos

Es una matriz libre de analitos a la cual se le agregan todos los reactivos en los mismos volúmenes o proporciones usados en el procesamiento de la muestra. El blanco de reactivos debe llevarse a través de la preparación de la muestra y el procedimiento analítico. El blanco de reactivos se usa para documentar la contaminación resultante del proceso analítico.

2.3 Bitácora

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO; CUALQUIER REPRODUCCION ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica	Clave: PROFEPA-PTC-03/06	
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 3 de 29



Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como todas las informaciones pertinentes y relevantes a su trabajo en el laboratorio.

~~Con este documento es posible reconstruir el proceso del análisis de una muestra después de que se llevo a cabo.~~

2.4 Calibración

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

2.5 Desempeño del Método

Conjunto de parámetros que determinan el alcance del método y la calidad de los resultados que deben obtenerse. Estos parámetros incluyen: límite de detección del método, límite práctico de cuantificación, rango de trabajo, precisión inicial del método, exactitud inicial del método, precisión continua del método y exactitud continua del método.

2.6 Desviación Estándar

Si se utiliza este estadístico en el presente método, se refiere a la desviación estándar de la muestra, calculada a partir de $n-1$, y no a la población lo cual se calcula a partir de n .

2.7 Disolución Estándar

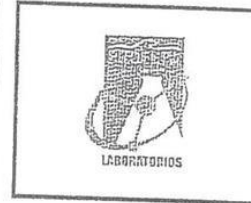
Disolución de concentración conocida preparada a partir de un material de referencia certificado.

2.8 Exactitud

Desviación de una lectura con respecto al valor nominal de un material de referencia.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 4 de 29



2.9 Material de Referencia

Material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a los materiales.

2.10 Material de Referencia Certificado

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

2.11 Matriz

Material predominante de que está compuesta la muestra que va ser analizada. Este concepto no es sinónimo de fase líquida o sólida.

2.12 Matriz Adicionada

Alícuota de una muestra (líquida o sólida) a la que se le adiciona una cantidad conocida del analito de interés y que se somete al mismo procedimiento analítico de la muestra con el fin de indicar la efectividad del método para dicha matriz, midiendo el % de recuperación.

2.13 Medición

Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

2.14 Mensurando

Magnitud particular sujeta a medición.

2.15 Metales Disueltos

Aquellos metales en disolución en muestras acidificadas o en estado coloidal que pasan a través de una membrana de poro de 0,45 micras.

2.16 Metales Lixiviados

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO; CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 5 de 29



Aquellos metales que son extraídos por arrastre o solubilización de una sustancia o material sólido o semisólido por la acción de un líquido en condiciones establecidas.

2.17 Metales Totales

Es la suma de las concentraciones de metales en todas las fracciones de una muestra, disueltas, suspendidas e insolubles. Estos pueden ser determinados en una muestra que ha sido previamente digerida vigorosamente con ácido fluorhídrico y nítrico para solubilizar completamente a los metales a determinar.

2.18 Límite de Detección del Método (LDM)

Concentración mínima del analito que puede detectarse con un nivel de confianza predeterminado. Para efectos de este método, el nivel de confianza es del 99%. Este límite de detección generalmente se logra por analistas experimentados con equipo bien calibrado y bajo condiciones no rutinarias.

2.19 Límite de Cuantificación (LC)

Concentración mínima del analito que puede determinarse con un nivel de confianza predeterminado en condiciones rutinarias de operación. Este límite puede establecerse entre cinco a diez veces el LDM.

2.20 Límite Máximo Permisible (LMP)

Valor o intervalo expresado en unidades de concentración, cantidad de materia o unidades específicas, asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en los residuos industriales. Estos valores están establecidos para los residuos presuntamente peligrosos en la Tabla 2 de la NOM-052-SEMARNAT/2005.

2.21 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la peligrosidad de un residuo.

2.22 Precisión

Es el grado de concordancia entre los resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en términos del intervalo de confianza o incertidumbre.

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO, CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 6 de 29



2.23 Trazabilidad

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

2.24 Verificación de la Calibración

Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

3. Referencias.

- Norma Oficial mexicana en materia de Protección Ambiental NOM-052-SEMARNAT/2005. (Establece las características de los residuos peligrosos; el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 23 de junio de 2006).
- Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC-2006. (Establece los requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración).
- Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry. Perkin-Elmer, Norwalk, Connecticut, U.S.A. rev. January 1982.
- Running the 3100 Atomic Absorptions Spectrometer, Perkin-Elmer Norwalk, Connecticut U.S.A. rev. August 1990.
- 7000 B Series Methods SW-846, "test methods for evaluating solid waste", metals atomic absorption methods, environmental protection agency, office of solid waste and emergency response, washington, D.C. January 1998:Revision 2.
- PROFEPA-PGC-09.- "Métodos de Ensaye, Prueba Inicial de Desempeño y Validación".
- PROFEPA-PGC-10.- "Aseguramiento y Control de Calidad en los Análisis".
- PROFEPA-PTC-01.- "Digestión Ácida por Horno de Microondas para Muestras Acuosas y Extractos".
- PROFEPA-PTC-04.- "Digestión Ácida por Horno de Microondas para Matriz de Sílice".
- PROFEPA-PTC-05.- "Digestión Ácida por Horno de Microondas para Muestras de Suelo".

4. Interferencias.

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO, CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Alómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 7 de 29



- 4.1 Interferencias de Matriz: Esta interferencia se debe a diferencias fisicoquímicas de la matriz de solución que contiene al analito (disolvente), estas diferencias son de tipo macroscópico, por ejemplo la viscosidad. Al existir este problema, se altera fácilmente la aspiración y transporte de la solución a la flama; es decir, si tenemos dos soluciones de igual concentración de un metal, pero con diferentes cantidades de otros materiales extraños, las lecturas obtenidas en el equipo pueden ser diferentes.

Para evitar este tipo de interferencia, se puede aplicar lo siguiente:

Emplear una misma solución matriz para la muestra, el estándar y el blanco, es decir que tienen el mismo procedimiento de preparación.

Emplear para la determinación del analito el Método de las Adiciones.

- 4.2 Interferencias por Ruido de Fondo: Esta interferencia se manifiesta por la absorción molecular debido a que cuando las especies de la matriz se evaporan junto con los átomos por analizar, ocasionando con ello la absorción de una porción de la línea espectral del analito. Esta interferencia se debe también por la presencia de luz "parásita" en las partículas de sales refractarias no evaporadas que quedan después de la desolvatación en la flama.

La corrección de esta interferencia se logra midiendo la señal total de absorción y sustrayendo de ella la porción no atómica. Esto es factible debido a que las bandas de absorción molecular son anchas y los átomos solo absorben longitudes de onda específicas.

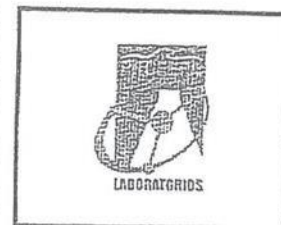
La corrección se lleva a cabo a la misma longitud de onda que el elemento de interés, manteniendo la configuración óptica de uno o dos canales. Se emplea como fuente de radiación continua una lámpara de deuterio y/o tungsteno, de cátodo hueco, pues la geometría y la señal espectral concuerdan muy bien con la de una lámpara de metales. En presencia de calcio, ocurre absorción de fondo en la línea 553,6 nm.

- 4.3 Interferencias por Ionización. Este tipo de interferencia ocurre cuando la temperatura de la flama (Acetileno - Oxido Nitroso) es lo suficientemente alta como para generar la remoción de un electrón de su átomo neutral, dando un ion con carga positiva, esto sucede generalmente en los metales alcalinos, ya que estos se ionizan considerablemente, produciendo una disminución de átomos neutros tanto normales como excitados, reduciéndose la sensibilidad de detección.

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO, CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: * Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 8 de 29



Para evitar dicho problema, se agrega un exceso de algún elemento que se ionice más fácilmente, como el potasio, cesio sodio, rubidio o estroncio. Este elemento actúa como supresor de la ionización tanto en la solución muestra como en los estándares y blanco.

En la flama de acetileno-óxido nitroso el Bario sufre una ionización significativa con lo cual se presenta una disminución en la sensibilidad. Por esta razón todas las muestras y los estándares empleados en la calibración del método deben contener un supresor de ionización. Esta ionización puede ser controlada por la adición de una sal de álcali (se recomienda 0,1% de potasio como cloruro) a todas las muestras, estándares y blancos.

- 4.4 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, como en el caso de la interferencia de fosfatos en la determinación de magnesio, aluminio y bario o porque el átomo disociado es oxidado inmediatamente a un compuesto que no se disociara a la temperatura de la flama.

La manera de corregir esta interferencia es mediante el empleo de una flama de alta temperatura como la de Acetileno-Oxido Nitroso, o bien, empleando agentes liberadores, que son cationes (lantano o estroncio) que reaccionan con los aniones que impiden la volatilidad del analito.

- 4.5 Interferencias Espectrales. Esta interferencia se presenta cuando la línea espectral de interés no puede separarse de la línea de otro elemento o de una banda molecular, ya sea porque se superponen o aparece muy cerca una de la otra. Este tipo de interferencia está ligado estrechamente con el poder de resolución del monocromador.

La mejor forma de evitar esta interferencia es seleccionando una línea alterna.

- 4.6 Interferencia de Emisión. Si tenemos una concentración muy elevada de analito, y este es susceptible de generar una señal de emisión junto con la banda espectral usada para el análisis por absorción atómica. La precisión analítica disminuye considerablemente, formando así esta interferencia.

Para poder compensar esta interferencia, se pueden realizar las siguientes acciones:

- 4.6.1 Disminuir el tamaño de ranura de entrada y salida del haz de luz de la lámpara (Slit).
- 4.6.2 Incrementar la corriente de la lámpara.

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO; CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica	Clave: PROFEPA-PTC-03/06	
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 9 de 29



- 4.6.3 Diluir la muestra.
- 4.6.4 Usar una flama más fría.

5. Medidas de Seguridad.

- 5.1 El personal que trabaje con esta técnica debe tomar en consideración que en este ensayo ~~se requiere 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.~~
- 5.2 No se ha determinado la carcinogenicidad de todos los reactivos, 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.
- 5.3 El acetileno es un gas flamable, por lo cual deben tomarse las precauciones adecuadas cuando se use, este gas es normalmente disuelto en acetona, cuando la presión del tanque decae, la cantidad de acetona arrastrada se incrementa causando resultados erráticos.

Particularmente para elementos tales como Calcio, Estaño, Cromo, Molibdeno y otros cuya sensibilidad es altamente dependiente de la relación Combustible/oxidante. Debido a que la caída de presión del acetileno no es lineal a medida que se descarga el gas, una presión de 85 psig indica que el cilindro está cercano a vaciarse, asumiendo que se tiene temperatura ambiente de laboratorio, esta es una razón para vigilar la presión del cilindro, cuidando de que esta no baje nunca de 85 psig, esto ocasionaría un arrastre alto de acetona a las líneas y consecuentemente dañaría las válvulas de control y el sistema de gases interno del instrumento.

El acetileno nunca debe manejarse a más de 15 psig, de salida, ya que a más alta presión puede descomponerse o explotar espontáneamente. Es razonable manejarlo a 12 psig.

El acetileno puede reaccionar con cobre para formar un compuesto potencialmente explosivo, las tuberías y conexiones de cobre en la línea de este gas deben ser estrictamente prohibidas

- 5.4 Cuando se utiliza óxido nítrico debe evitarse que pase a través de líneas que contengan residuos de aceites o grasas, ya que puede causar una explosión.

6. Equipo y Materiales.

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO, CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 10 de 29



La operación de los equipos se llevará de acuerdo al documento de operación establecido en cada Laboratorio.

- ✓ Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA)
- ✓ Sistema de Computo
- ✓ Lámparas de cátodo hueco de: cobre, bario, cadmio, cromo, níquel, plata, plomo
- ✓ Balanza-Analítica
- ✓ Micropipetas certificadas con rango de 10 a 100 y de 100 a 1000 μ l
- ✓ Puntas plásticas desechables para micropipeta de 10 a 100 y de 100 a 1000 μ l
- ✓ Matraz de vidrio aforado de 10, 25, 50, 100, 250, 500, y 1000 mL clase A, línea roja
- ✓ Frascos de polipropileno de 125 mL
- ✓ Pipetas volumétricas de 1, 5, 10, 20 mL clase A línea roja
- ✓ Pipetas serológicas de 1, 5, 10 mL
- ✓ Vasos de precipitado de 10, 25, 50, 100, 250, 400, 600 mL
- ✓ Quemador de 10 y 5 cm.

Nota: solo se menciona lo más relevante

7. Reactivos y Materiales de Referencia.

- ✓ Agua Destilada grado reactivo
- ✓ Aire comprimido libre de agua y aceite
- ✓ Acetileno grado absorción atómica
- ✓ Oxido nitroso grado absorción atómica
- ✓ Oxido de lantano
- ✓ Ácido nítrico concentrado
- ✓ Cloruro de potasio al 10 %. Pesar 10 g de KCl grado reactivo y pasarlo a un vaso de precipitado de 250 mL el cual contiene agua desionizada, agitar hasta disolver totalmente, pasar a un matraz volumétrico de 100 mL y aforar hasta la marca.
- ✓ Solución Estándar Certificada Trazable a CENAM de 1000 mg/L para: Ag
- ✓ Solución Estándar Certificada Trazable a CENAM de 1000 mg/L para: Ba
- ✓ Solución Estándar Certificada Trazable a CENAM de 1000 mg/L para: Cd
- ✓ Solución Estándar Certificada Trazable a CENAM de 1000 mg/L para: Ni
- ✓ Solución Estándar Certificada Trazable a CENAM de 1000 mg/L para: Pb
- ✓ Solución Estándar Certificada Trazable a CENAM de 1000 mg/L para: Cr
- ✓ Solución Estándar Certificada Trazable a CENAM de 1000 mg/L para: Cu
- ✓ Solución Estándar Certificada Trazable a CENAM de 1000 mg/L para: Zn

Nota: los reactivos deben ser grado reactivo analítico (ACS) y los materiales de referencia trazables a CENAM pueden contener otra concentración y además pueden ser mezclas autorizadas por la DGN.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica	Clave: PROFEPA-PTC-03/06	
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 11 de 29



8. Preservación y Almacenamiento de Muestras.

La toma de muestras es uno de los pasos fundamentales en el proceso del análisis debido a que en esta etapa se pueden introducir errores muy serios que afectaran la precisión de los resultados finales en detrimento del trabajo general, es por eso que no se deben escatimar esfuerzos para conservar las características originales de la muestra, en aras de lograr altos índices de confiabilidad y validez en los resultados. Se debe tener mucho cuidado en la identificación de la muestra, y tratarla según el o los elementos a analizar.

Condiciones para Conservación de Algunos Elementos de Interés en las Muestras

Tipo de Muestra	Elemento a Analizar	Tratamiento para Preservación	Recipiente de Muestreo	Tiempo Máximo Almacenamiento antes del Análisis
LIQUIDA	Ag, Ba, Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn	ACIDO NÍTRICO pH < 2	PLASTICO O VIDRIO	6 MESES
SÓLIDA	Ag, Ba, Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn	4 ± 2°C	PLÁSTICO O VIDRIO	6 MESES

9. Control de Calidad.

El control de calidad se llevará a cabo de acuerdo a lo indicado en el procedimiento PROFEPA-PGC-10 "Aseguramiento y Control de Calidad en los Análisis".

10. Calibración.

Para efectuar la calibración del equipo hay que tomar en cuenta que se debe optimizar su funcionamiento, considerando las siguientes condiciones en la operación:

10.1 En la Generación de Luz, Transmisión y Detección.

- 10.1.1 Seleccionar la lámpara.
- 10.1.2 Fijar la corriente de la lámpara y calentar mínimo 15 min.
- 10.1.3 Fijar el slit y longitud de onda.
- 10.1.4 Alinear la lámpara.
- 10.1.5 Ajustar el corrector de fondo.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NIQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 12 de 29



10.2 En la Producción de Átomos.

- 10.2.1 Tipo de flama.
- 10.2.2 Proporción de combustible/oxidante.
- 10.2.3 Altura del quemador (a).
- 10.2.4 Profundidad del quemador (p).
- 10.2.5 Rotación del quemador (r).
- 10.2.6 Encender la flama y permita un calentamiento por 10 min.
- 10.2.7 Aspirar el estándar.
- 10.2.8 Ajustar el quemador (a, p, r).
- 10.2.9 Ajustar el nebulizador.
- 10.2.10 Determinar la concentración característica.

10.3 En los Requerimientos Instrumentales.

- 10.3.1 Aire-acetileno 2300°C.
- 10.3.2 Oxido nitroso-acetileno 3000°C.
- 10.3.3 Tiempo de integración.
- 10.3.4 Escala de expansión.
- 10.3.5 Curva de calibración.
- 10.3.6 Intervalo analítico de trabajo.
- 10.3.7 Unidades de concentración mg/L.

10.4 En la Concentración Característica.

- 10.4.1 Se empleara la lámpara de cobre.
- 10.4.2 Fijar la corriente de la lámpara.
- 10.4.3 Fijar el slit y longitud de onda.
- 10.4.4 Alinear la lámpara.
- 10.4.5 Encienda la flama y permita un calentamiento de 10 min.
- 10.4.6 Introduzca el capilar en un estándar de 4 mg/L, tome 10 lecturas y registre.
- 10.4.7 Sustituya el valor promedio en la formula:

$$cc = \frac{\text{conc. del estándar (4 mg/L)} \times 0,0044}{\text{absorbancia de estándar (4 mg/L)}}$$

10.5 Criterio de aceptación de la c.c.

- 10.5.1 Tomado de tablas 0,077 mg/L con \pm 20%
- 10.5.2 Valor máximo 0,0924
- 10.5.3 Valor mínimo 0,0616

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO: CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 13 de 29



10.6 Recomendaciones.

- 10.6.1 Determinar la cc antes de cualquier análisis.
- 10.6.2 Con los datos obtenidos mínimo 20, prepare carta control graficando % de recuperación.

11. Desarrollo.

Las muestras son preparadas previamente de acuerdo a los procedimientos PROFEPA-PTC-01, PROFEPA-PTC-04, PROFEPA-PTC-05.

11.1 Condiciones Estándar de Operación para Bario.

Longitud de Onda λ	553,6 nm
Slit	0,7 nm HIGH
Flama:	Acetileno-Oxido Nitroso Llama Oxidante (Rojiza)
Impactor:	"Flow Spoiler"
Tipo de lámpara	Cátodo Hueco
Corriente	15 mA.
Tiempo de Integración:	1 - 3 seg.
No. de Réplicas	3
Tipo de Curva de Calibración:	Lineal (LINEAR (2))
Técnica:	Flama (FLAME (1))
Ruido Relativo	1
Sensibilidad	0,46 mg/L
Comprobar Sensibilidad	20,0 mg/L (opcional)
Rango Lineal	20,0 mg/L
Concentración de Estándares (mg/L):	Estándar 1 (STD1): 3,0 Estándar 2 (STD2): 6,0 Estándar 3 (STD3): 10,0 Estándar 4 (STD4): 14,0 Estándar 5 (STD5): 18,0
Concentración del Estándar de Reajuste de Curva (RSLP):	Estándar 3 (RSLP): 10,0

Nota 1: Se utiliza el quemador de 5 cm.

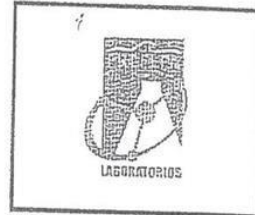
Nota 2: La curva de calibración podrá ser modificada.

Preparación de Disoluciones Estándar de Bario.

En la preparación de las disoluciones estándar, hay que tener siempre en cuenta a la disolución matriz con que se lleva a cabo la preparación de la muestra y blanco



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NIQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 14 de 29



de reactivos, ya que esta misma disolución matriz debe ser el solvente base para los estándares.

1. Identificar 5 matraces aforados de 100 mL grado A línea roja para cada estándar.
2. Agregar medio volumen (50 mL) de disolvente (HNO₃ al 2% V/V).
3. Medir 300-, 600-, 1000-, 1400- y 1800-µL de Material de Referencia Certificado de Bario de 1000 mg/L con una micropipeta certificada, y verterlos en los matraces identificados para los Estándares 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Agitar.
4. Agregar 10 mL de solución de KCl al 10% a cada matraz. Agitar.
5. Aforar a 100 mL con el disolvente. Agitar.
6. Leer la curva de calibración y las muestras de acuerdo al punto 11.9

Nota: En el caso de que los lotes consten de un número pequeño de muestras a analizar, en los puntos número 3, 4 y 5 se tomarán la mitad de los volúmenes en ellos citados y así reducir gastos de Reactivos y M.R.C.

11.2 Condiciones Estándar de Operación de Cadmio.

Longitud de Onda λ	228,8 nm
Slit	0,7 nm HIGH
Flama:	Acetileno-Aire Llama Oxidante (Azul)
Impactor:	"Flow Spoiler"
Tipo de lámpara	Cátodo Hueco
Corriente	4 mA.
Tiempo de Integración:	1 - 3 seg.
No. de Réplicas	3
Tipo de Curva de Calibración:	Lineal (LINEAR (2))
Técnica:	Flama (FLAME (1))
Ruido Relativo	1
Sensibilidad	0,028 mg/L
Comprobar Sensibilidad	1,50 mg/L (opcional)
Rango Lineal	2,0 mg/L
Concentración de Estándares (mg/L):	Estándar 1 (STD1): 0,30 Estándar 2 (STD2): 0,60 Estándar 3 (STD3): 1,00 Estándar 4 (STD4): 1,40 Estándar 5 (STD5): 1,80
Concentración del Estándar de Reajuste de Curva (RSLP):	Estándar 3 (RSLP): 1,00

Nota: La curva de calibración podrá ser modificada



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 15 de 29



Preparación de Disoluciones Estándar de Cadmio

En la preparación de las disoluciones estándar, hay que tener siempre en cuenta a la disolución matriz con que se lleva a cabo la preparación de la muestra y blanco de reactivos, ya que esta misma disolución matriz debe ser el solvente base para los estándares.

1. Identificar 5 matraces aforados de 100 mL grado A línea roja para cada estándar.
2. Agregar medio volumen (50 mL) de disolvente (HNO_3 al 2% V/V).
3. Medir 30, 60, 100, 140 y 180 μL de Material de Referencia Certificado de Cadmio de 1000 mg/L con una micropipeta certificada, y verterlos en los matraces identificados para los Estándares 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Agitar.
4. Aforar a 100 mL con el disolvente. Agitar.
5. Leer la curva de calibración y las muestras de acuerdo al punto 11.9

Nota: En el caso de que los lotes consten de un número pequeño de muestras a analizar, en los puntos número 3, 4 y 5 se tomarán la mitad de los volúmenes en ellos citados y así reducir gastos de Reactivos y M.R.C.

11.3. Condiciones Estándar de Operación de Cobre.

Longitud de Onda λ	324,8 nm
Slit	0,7 nm HIGH
Flama:	Acetileno-Aire Llama Oxidante (Azul)
Impactor:	"Flow Spoiler"
Tipo de lámpara	Cátodo Hueco
Corriente	15 mA.
Tiempo de Integración:	1 - 3 seg.
No. de Réplicas	3
Tipo de Curva de Calibración:	Lineal (LINEAR (2))
Técnica:	Flama (FLAME (1))
Ruido Relativo	1
Sensibilidad	0,077 mg/L
Comprobar Sensibilidad	4,0 mg/L (opcional)
Rango Lineal	5,0 mg/L
Concentración de Estándares (mg/L):	Estándar 1 (STD1): 0,50 Estándar 2 (STD2): 1,00 Estándar 3 (STD3): 1,50 Estándar 4 (STD4): 2,00 Estándar 5 (STD5): 3,00

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO. CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 16 de 29



Concentración del Estándar de Reajuste de Curva (RSLP):	Estándar.3 (RSLP): 1,50
---	-------------------------

Nota: La curva de calibración podrá ser modificada

Preparación de Disoluciones Estándar de Cobre

En la preparación de las disoluciones estándar, hay que tener siempre en cuenta a la disolución matriz con que se lleva a cabo la preparación de la muestra y blanco de reactivos, ya que esta misma disolución matriz debe ser el solvente base para los estándares.

1. Identificar 5 matraces aforados de 50 mL grado A línea roja para cada estándar.
2. Agregar medio volumen (50 mL) de disolvente (HNO_3 al 2% V/V).
3. Medir 25, 50, 75, 100 y 150 μL de Material de Referencia Certificado de Cobre de 1000 mg/L con una micropipeta certificada, y verterlos en los matraces identificados para los Estándares 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Agitar o en todo caso Medir 1250, 2500, 3750, 5000 y 7500 μL de Material de Referencia Certificado de Cobre (Estandar Multielemental) de 20 mg/L con una micropipeta verificada, y verterlos en los matraces identificados para los Estándares 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Agitar.
4. Aforar a 50 mL con el disolvente. Agitar.
5. Leer la curva de calibración y las muestras de acuerdo al punto 11.9

Nota: En el caso de que los lotes consten de un número pequeño de muestras a analizar, en los puntos número 3, 4 y 5 se tomarán la mitad de los volúmenes en ellos citados y así reducir gastos de Reactivos y M.R.C.

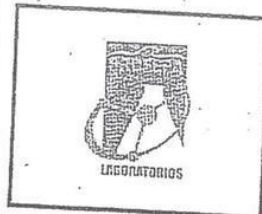
11.4 Condiciones Estándar de Operación de Níquel.

Longitud de Onda λ	341,5 nm
Slit	0,2 nm HIGH
Flama:	Acetileno-Aire Llama Oxidante (Azul)
Impactor:	"Esfera de Impacto"
Tipo de lámpara	Cátodo Hueco
Corriente	25 mA.
Tiempo de Integración:	1 - 3 seg.
No. de Réplicas	3
Tipo de Curva de Calibración:	Lineal (LINEAR (2))
Técnica:	Flama (FLAME (1))
Ruido Relativo	0,55
Sensibilidad	0,17 mg/L

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO. CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 17 de 29



Comprobar Sensibilidad	8,0 mg/L (opcional)
Rango Lineal	10,0 mg/L
Concentración de Estándares (mg/L):	Estándar 1 (STD1): 1,0 Estándar 2 (STD2): 3,0 Estándar 3 (STD3): 5,0 Estándar 4 (STD4): 7,0 Estándar 5 (STD5): 9,0
Concentración del Estándar de Reajuste de Curva (RSLP):	Estándar 3 (RSLP): 5,0

Nota: La curva de calibración podrá ser modificada al igual que la longitud de onda y otros parámetros.

Preparación de Disoluciones Estándar de Níquel.

En la preparación de las disoluciones estándar, hay que tener siempre en cuenta a la disolución matriz con que se lleva a cabo la preparación de la muestra y blanco de reactivos, ya que esta misma disolución matriz debe ser el solvente base para los estándares.

1. Identificar 5 matraces aforados de 50 mL grado A línea roja para cada estándar.
2. Agregar medio volumen (50 mL) de disolvente (HNO_3 al 2% V/V).
3. Medir 25, 50, 75, 100 y 150 μL de disolvente (HNO₃ al 2% V/V) con una micropipeta certificada, y verterlos en los matraces identificados para los Estándares 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Agitar o en todo caso Medir 1250, 2500, 3750, 5000 y 7500 μL de Material de Referencia Certificado de Níquel (Estandar Multielemental) de 20 mg/L con una micropipeta verificada, y verterlos en los matraces identificados para los Estándares 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Agitar.
4. Aforar a 50 mL con el disolvente. Agitar.
5. Leer la curva de calibración y las muestras de acuerdo al punto 11.9

Nota: En el caso de que los lotes consten de un número pequeño de muestras a analizar, en los puntos número 3, 4 y 5 se tomarán la mitad de los volúmenes en ellos citados y así reducir gastos de Reactivos y M.R.C.

11.5 Condiciones Estándar de Operación de Plata.

Longitud de Onda λ	338,3 nm
Slit	0,7 nm HIGH
Flama:	Acetileno-Aire
Impactor:	Llama Oxidante (Azul) "Flow Spoiler"

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO. CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 18 de 29



Tipo de lámpara	Cátodo Hueco
Corriente	10 mA.
Tiempo de Integración:	1 - 3 seg.
No. de Réplicas	3
Tipo de Curva de Calibración:	Lineal (LINEAR (2))
Técnica:	Flama (FLAME (1))
Ruido Relativo	1
Sensibilidad	0,11 mg/L
Comprobar Sensibilidad	5,0 mg/L (opcional)
Rango Lineal	10,0 mg/L
Concentración de Estándares (mg/L)	Estándar 1 (STD1): 1,0 Estándar 2 (STD2): 3,0 Estándar 3 (STD3): 5,0 Estándar 4 (STD4): 7,0 Estándar 5 (STD5): 9,0
Concentración del Estándar de Reajuste de Curva (RSLP):	Estándar 3 (RSLP): 5,0

Nota: La curva de calibración y la longitud de onda podrán ser modificadas de acuerdo al método fuente.

Preparación de Disoluciones Estándar de Plata

En la preparación de las disoluciones estándar, hay que tener siempre en cuenta a la disolución matriz con que se lleva a cabo la preparación de la muestra y blanco, ya que esta misma disolución matriz debe ser el solvente base para los estándares.

1. Identificar 5 matraces aforados de 100 mL grado A línea roja para cada estándar.
2. Agregar medio volumen (50 mL) de disolvente (HNO_3 al 2% V/V).
3. Medir 100, 300, 500, 700 y 900 μL de Material de Referencia Certificado de Plata de 1000 mg/L con una micropipeta certificada, y verterlos en los matraces identificados para los Estándares 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Agitar.
4. Aforar a 100 mL con el disolvente. Agitar.
5. Leer la curva de calibración y las muestras de acuerdo al punto 11.9

Nota: En el caso de que los lotes consten de un número pequeño de muestras a analizar, en los puntos número 3, 4 y 5 se tomarán la mitad de los volúmenes en ellos citados y así reducir gastos de Reactivos y M.R.C.

11.6 Condiciones Estándar de Operación de Plomo.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica	Clave: PROFEPA-PTC-03/06	
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 19 de 29



Longitud de Onda λ	283,3 nm
Slit	0,7 nm HIGH
Flama:	Acetileno-Aire Llama Oxidante (Rojiza)
Impactor:	Flow Spoiler
Tipo de lámpara	Cátodo Hueco
Corriente	10 mA.
Tiempo de Integración:	1 seg.
No. de Réplicas	3
Tipo de Curva de Calibración:	Lineal (LINEAR (2))
Técnica:	Flama (FLAME (1))
Ruido Relativo	0,43
Sensibilidad	0,45 mg/L
Comprobar Sensibilidad	20,0 mg/L (opcional)
Rango Lineal	20,0 mg/L
Concentración de Estándares (mg/L)	Estándar 1 (STD1): 1,0 Estándar 2 (STD2): 3,0 Estándar 3 (STD3): 5,0 Estándar 4 (STD4): 7,0 Estándar 5 (STD5): 9,0
Concentración del Estándar de Reajuste de Curva (RSLP):	Estándar 3 (RSLP): 5,0

Nota: La curva de calibración, el impactor y la longitud de onda podrán ser modificadas de acuerdo al método fuente.

Preparación de Disoluciones Estándar de Plomo

En la preparación de las disoluciones estándar, hay que tener siempre en cuenta a la disolución matriz con que se lleva a cabo la preparación de la muestra y blanco, ya que esta misma disolución matriz debe ser el solvente base para los estándares.

1. Identificar 5 matraces aforados de 100 mL grado A línea roja para cada estándar.
2. Agregar medio volumen (50 mL) de disolvente (HNO_3 al 2% V/V).
3. Medir 100, 300, 500, 700 y 900 μl de Material de Referencia Certificado de Plomo de 1000 mg/L con una micropipeta certificada, y verterlos en los matraces identificados para los Estándares 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Agitar.
4. Aforar a 100 mL con el disolvente. Agitar.
5. Leer la curva de calibración y las muestras de acuerdo al punto 11.9



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 20 de 29



Nota: En el caso de que los lotes consten de un número pequeño de muestras a analizar, en los puntos número 3, 4 y 5 se tomarán la mitad de los volúmenes en ellos citados y así reducir gastos de Reactivos y M.R.C.

11.7 Condiciones Estándar de Operación de Cromo.

Longitud de Onda λ	357,9 nm
Slit	0,7 nm HIGH
Flama:	Acetileno-Aire Llama Reluctante (Amarilla)
Impactor:	"Flow Spoiler"
Tipo de lámpara	Cátodo Hueco
Corriente	25 mA.
Tiempo de Integración:	1 - 3 seg.
No. de Réplicas	3
Tipo de Curva de Calibración:	Lineal (LINEAR (2))
Técnica:	Flama (FLAME (1))
Ruido Relativo	1
Sensibilidad	0,078 mg/L
Comprobar Sensibilidad	4,0 mg/L (opcional)
Rango Lineal	5,0 mg/L
Concentración de Estándares (mg/L)	Estándar 1 (STD1): 0,5 Estándar 2 (STD2): 1,0 Estándar 3 (STD3): 1,5 Estándar 4 (STD4): 2,0 Estándar 5 (STD5): 3,0
Concentración del Estándar de Reajuste de Curva (RSLP):	Estándar 3 (RSLP): 1,5

Nota: La curva de calibración y la longitud de onda podrán ser modificadas de acuerdo al método fuente.

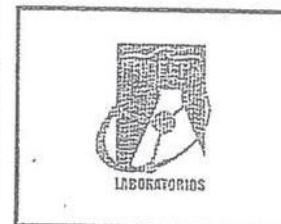
Preparación de Disoluciones Estándar de Cromo

En la preparación de las disoluciones estándar, hay que tener siempre en cuenta a la disolución matriz con que se lleva a cabo la preparación de la muestra y blanco, ya que esta misma disolución matriz debe ser el solvente base para los estándares.

1. Identificar 5 matraces aforados de 100 mL grado A línea roja para cada estándar.
2. Agregar medio volumen (50 mL) de disolvente (HNO_3 al 2% V/V).
3. Medir 50, 100, 150, 200 y 300 μL de Material de Referencia Certificado de Cromo de 1000 mg/L con una micropipeta certificada, y verterlos en los matraces identificados para los Estándares 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Agitar o en todo



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/05
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 21 de 29



caso Medir 1250, 2500, 3750, 5000 y 7500 μL de Material de Referencia Certificado de Cromo (Estandar Multielemental) de 20 mg/L con una micropipeta verificada, y verterlos en los matraces identificados para los Estándares 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Agitar.

4. Aforar a 100 mL con el disolvente. Agitar.
5. Leer la curva de calibración y las muestras de acuerdo al punto 11.9

Nota: En el caso de que los lotes consten de un numero pequeño de muestras a analizar, en los puntos numero 3, 4 y 5 se tomara la mitad de los volúmenes en ellos citados y así reducir gastos de Reactivos y Reactivos y M.R.C.

11.8 Condiciones Estándar de Operación de Zinc.

Longitud de Onda λ	213,9,9 nm
Slit	0,7 nm HIGH
Flama:	Acetileno-Aire Llama Reluctante (Azul)
Impactor:	"Flow Spoiler"
Tipo de lámpara	Cátodo Hueco
Corriente	10 mA.
Tiempo de Integración:	1 - 3 seg.
No. de Réplicas	3
Tipo de Curva de Calibración:	Lineal (LINEAR (2))
Técnica:	Flama (FLAME (1))
Ruido Relativo	1
Sensibilidad	0,018 mg/L
Comprobar Sensibilidad	1,0 mg/L (opcional)
Rango Lineal	2,0 mg/L
Concentración de Estándares (mg/L)	Estándar 1 (STD1): 0,05 Estándar 2 (STD2): 0,10 Estándar 3 (STD3): 0,50 Estándar 4 (STD4): 1,00 Estándar 5 (STD5): 1,50
Concentración del Estándar de Reajuste de Curva (RSLP):	Estándar 3 (RSLP): 0,50

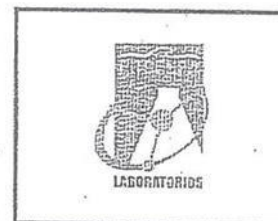
Nota: La curva de calibración y la longitud de onda podrán ser modificadas de acuerdo al método fuente.

Preparación de Disoluciones Estándar de Zinc

En la preparación de las disoluciones estándar, hay que tener siempre en cuenta a la disolución matriz con que se lleva a cabo la preparación de la muestra y blanco,



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F.		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 22 de 29



ya que esta misma disolución matriz debe ser el solvente base para los estándares.

1. Identificar 5 matraces aforados de 100 mL grado A línea roja para cada estándar.
2. Agregar medio volumen (50 mL) de disolvente (HNO_3 al 2% V/V).
3. Medir 50, 100, 150, 200 y 300 μL de Material de Referencia Certificado de Zinc de 1000 mg/L con una micropipeta certificada, y verterlos en los matraces identificados para los Estándares 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Agitar o en todo caso Medir 1250, 2500, 3750, 5000 y 7500 μL de Material de Referencia Certificado de Zinc (Estandar Multielemental) de 20 mg/L con una micropipeta verificada, y verterlos en los matraces identificados para los Estándares 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Agitar.
4. Aforar a 100 mL con el disolvente. Agitar.
5. Leer la curva de calibración y las muestras de acuerdo al punto 11.9

Nota: En el caso de que los lotes consten de un número pequeño de muestras a analizar, en los puntos número 3, 4 y 5 se tomarán la mitad de los volúmenes en ellos citados y así reducir gastos de Reactivos y Reactivos y M.R.C.

- 11.9 Construir la Curva de Calibración correspondiente, siguiendo el Procedimiento para el Análisis de Muestras por la Técnica de la Flama (ver instructivo de operación del equipo o instructivo con software).
- 11.10 Leer los valores obtenidos en cada solución estándar y muestras durante el Procedimiento de análisis y registrarlos en su respectiva bitácora o bitácora electrónica, y realizar los cálculos correspondientes.
- 11.11 Para el análisis de Bario se toma 5 mL de muestra y agregar 500 μL de KCl al 10 %, esto se realiza para el caso de muestras que no hayan sido adiciones con KCl al 10% desde la preparación.

12. Cálculos.

Haga una gráfica con los valores de la curva de calibración y obtenga el Coeficiente de Correlación, el cual debe ser mayor a 0,997.

Calcule la concentración de la muestra por interpolación de la gráfica de la curva de calibración y obtenga la ecuación de la recta empleando la siguiente ecuación:



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 23 de 29



$$y = mX + b$$

Donde:

y = absorbancia
 m = pendiente
 b = ordenada al origen
 x = concentración de la muestra

Datos: (Ejemplo)

Solución	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Coefficiente de Correlación	Pendiente m	Ordenada al Origen b
Blanco de lote	0,0	0,0	0,9972	0,35167	0,00733
Estándar 1	0,047	0,1			
Estándar 2	0,120	0,3			
Estándar 3	0,214	0,6			
Muestra 1	0,027	0,056			
Muestra 2	0,054	0,133			

$$X = (Y - b)/m$$

$$C = (A - b)/m$$

$$\text{Concentración} = [\text{Absorbancia} - \text{Ordenada al Origen (b)}] / \text{Pendiente (m)}$$

Una vez que se ha realizado instrumentalmente el análisis de un conjunto de muestras, se procede a la realización de los cálculos correspondientes a la determinación de concentración de la alícuota utilizada y en consecuencia la concentración real de constituyentes presentes en las muestras como se indica a continuación.

12.1 Cálculo para la determinación de la concentración real de constituyentes en muestras sólidas.

Estos cálculos son correspondientes para las muestras sólidas que se analizan para su determinación fisicoquímica de constituyentes inorgánicos, digeridas con asistencia de horno de microondas.

Datos:

Conc. Alic.: Concentración de la alícuota leída en el equipo; en mg/L.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NIQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica	Clave: PROFEPA-PTC-03/06	
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 24 de 29



Vol. Aforo: Volumen de aforo en que se diluyó la muestra para ser analizada; en mL.

Peso de Muestra: Cantidad de muestra pesada que se diluyó en la digestión por microondas; en g.

Conc. Muestra: Concentración real del constituyente inorgánico presente en la muestra; en mg/Kg.

$$\text{Conc. Muestra} = \frac{\text{Conc. Alic.} \times \text{Vol. Aforo}}{\text{Peso de Muestra}}$$

12.2 Cálculo para la determinación de la concentración real de constituyentes en muestras líquidas.

Estos cálculos son correspondientes para las muestras líquidas que se analizan para su determinación fisicoquímica de constituyentes inorgánicos y para Extractos PECT, digeridas con asistencia de horno de microondas.

Datos:

Conc. Alic: Concentración de la alícuota leída en el equipo; en mg/L.

Vol. Aforo: Volumen de aforo en que se diluyó la muestra para ser analizada; en mL.

Vol. de Muestra: Cantidad de muestra medida volumétricamente que se diluyó en la digestión por microondas; en mL.

Conc. Muestra: Concentración real del constituyente inorgánico presente en la muestra en mg/L.

$$\text{Conc. Muestra} = \frac{\text{Conc. Alic.} \times \text{Vol. Aforo}}{\text{Vol. de Muestra}}$$

Nota: Se recomienda el uso de Excel pero verificarlo con calculadora científica con función de regresión lineal.

12.3 Sensibilidad o Concentración Característica.



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-03/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 25 de 29



Los valores de este parámetro definen la señal que puede ser esperada por un elemento usando las condiciones experimentales recomendadas en el método, proporcionando un diagnóstico que determina si un instrumento esta propiamente ajustado y optimizado.

La masa o concentración característica es la cantidad de material que absorberá el 1 % de la luz procedente de una lámpara de cátodo hueco o de descarga sin electrodos.

Una absorción del 1% (ó 99% de transmitancia) es equivalente a 0,0044 unidades de absorbancia calculadas de la siguiente manera:

$$A = \log 1/(T) = \log 1/(0,99) = 4,3648 \times 10^{-3} = 0,0044$$

Esta herramienta es muy importante y fácil de aplicar, ya que con ella se puede corroborar que el equipo detecta y registra los valores de absorbancia y concentración correctamente; y se emplea de la siguiente manera:

Preparar una solución estándar de concentración conocida del elemento metálico al cual se le va determinar la sensibilidad. Esta solución debe estar comprendida dentro del rango lineal establecido en el manual de Métodos Analíticos de Espectrofotometría de Absorción Atómica de Perkin Elmer (Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry) "Cookbook", en la sección "Standard Conditions".

Aspirar la solución en el equipo y registrar la absorbancia detectada por el este.

Realizar los cálculos de acuerdo a las siguientes relaciones, y comparar los resultados con los datos proporcionados en el "Cookbook" en la sección "Standard Conditions".

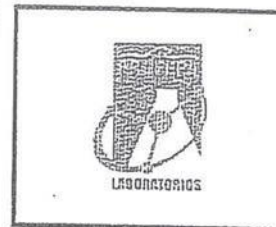
El valor experimental obtenido debe tener una diferencia < 20% con respecto al valor de referencia señalado en las condiciones estándar de operación.

$$\frac{\text{Conc. Std.}}{\text{Absorbancia Medida}} = \frac{\text{Sensibilidad}}{0,0044}$$

Despejando la Sensibilidad de la relación anterior, tenemos la ecuación a emplear para tal efecto:



Título: PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLATA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F		
Área: Absorción Atómica	Clave: PROFEPA-PTC-03/06	
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 26 de 29



$$\text{Sensibilidad} = \frac{\text{Conc. Std.} \times 0,0044}{\text{Absorbancia Medida}}$$

Donde:

Conc. Std: es la concentración de la solución estándar empleada para checar la sensibilidad.

Absorbancia Medida: es el valor de la señal de absorbancia registrada por el equipo para la solución estándar empleada.

Sensibilidad: es la concentración del elemento metálico, que se requiere para una señal de absorbancia de 0,0044.

La ecuación anteriormente descrita también puede se empleada para hacer la revisión de señales de absorbancia leídas por el equipo durante la construcción de curvas de calibración, como a continuación se indica:

$$\text{Absorbancia Medida} = \frac{\text{Conc. Std.} \times 0,0044}{\text{Sensibilidad}}$$

Al construir en el equipo una curva de calibración, este mide la absorbancia producida por el estándar y la hace corresponder con la concentración que le indicamos, pero si por alguna razón se preparó mal el estándar o este ya caducó, es importante revisar que la absorbancia registrada por el equipo corresponda realmente a la que se indica teóricamente.

El procedimiento es igualmente sencillo, y se muestra a continuación con un ejemplo para el método de prueba de determinación de plomo.

De la sección de Condiciones de Estándares (Standard Conditions) del Cookbook, y de las condiciones de trabajo para el método PFPA-AA-Pb, se obtienen los siguientes datos:

Longitud de Onda λ (nm):	283,3
Slit (nm):	0,7
Impactor:	Esfera de Impacto
Concentración de Estándares:	Estándar 1 (STD1): 0,80 Estándar 2 (STD2): 2,50 Estándar 3 (STD3): 5,00
Concentración del Estándar de Reajuste de Curva (RSLP):	Estándar 2 (RSLP): 2,50
Sensibilidad (Sensitivity)	0,19 mg/L

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO. CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.



Título:
PROCEDIMIENTO PARA BARIO, CADMIO, COBRE, CROMO, NÍQUEL PLÁTA, PLOMO Y ZINC POR EAA-F

Área: Absorción Atómica **Clave:** PROFEPA-PTC-03/06

Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad **Revisión:** No. 06 **Página** 27 de 29



Para la Solución Estándar 1 de 0,80 mg/L, espera una señal de absorbancia de:

$$\text{Abs} = \frac{0,80 \text{ mg/L} \times 0,0044}{0,19 \text{ mg/L}} = 0,0185$$

Para la Solución Estándar 2 de 2,50 mg/L, espera una señal de absorbancia de:

$$\text{Abs} = \frac{2,50 \text{ mg/L} \times 0,0044}{0,19 \text{ mg/L}} = 0,0579$$

Para la Solución Estándar 1 de 5,00 mg/L, espera una señal de absorbancia de:

$$\text{Abs} = \frac{5,00 \text{ mg/L} \times 0,0044}{0,19 \text{ mg/L}} = 0,1158$$

13. Desempeño del Método.

Se realizará conforme a lo establecido en el procedimiento PROFEPA-PGC-09 "Métodos de Ensaye, Prueba Inicial de Desempeño y Validación".

LIMITES DE ACEPTACIÓN PARA MUESTRAS DUPLICADAS Y ADICIONES CONOCIDAS.

ANÁLISIS	RECUPERACION DE ADICIONES CONOCIDAS %	PRECISION DE DUPLICADOS DE BAJO NIVEL %	PRECISION DE DUPLICADOS DE ALTO NIVEL %
METALES	80-120	75-125	90-110



14. Prevención de la Contaminación.

En el tiempo porque la dinámica de los procesos biológicos, los cambios físico químicos en el medio ambiente, la dilución en el aire y en el agua y otras muchas posibilidades de transformación, prescriben que una muestra tomada en un determinado tiempo puede ser sustancialmente diferente a otra de igual naturaleza, tomada a pocas horas de diferencia.

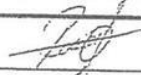
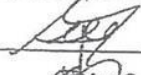

En el espacio porque la distribución de los tóxicos puede no ser homogénea en medios tales como agua, aire, suelo, vegetales, etc; motivos que condicionan la selección de las muestras por analizar y su consecuente representatividad.

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO. CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.

Anexo 3:

 <p>SEMARNAT SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES</p>	Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		 <p>LABORATORIOS</p>
	Área: Absorción Atómica	Clave: PROFEPA-PTC-07/06	
	Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	

CONTENIDO	
	Página
1.- Objetivo y Alcance	2
2.- Definiciones	2
3.- Referencias	3
4.- Interferencias	4
5.- Medidas de Seguridad	4
6.- Equipo y Materiales	5
7.- Reactivos y Materiales de Referencia	6
8.- Preservación y Almacenamiento de Muestras	8
9.- Control de Calidad	8
10.- Calibración	10
11.- Desarrollo	14
12.- Cálculos	16
13.- Desempeño del Método	18
14.- Prevención de la Contaminación	18
15.- Manejo de Residuos	19
16.- Tablas y Figuras	19
17.- Anexos	19

Fecha de elaboración: 23 de agosto del 2010.	Elaboró: Rafael Morales Álvarez	Firma: 
Fecha de Revisión: 24 de agosto del 2010	Revisó: Adrián Díaz Ramos	Firma: 
Fecha de entrada en vigor: 6 de septiembre del 2010.	Aprobó: Guillermo Javier Rivera Salazar	Firma: 

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO. CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 2 de 20



1. Objetivo y Alcance.

1.1 Objetivo

Determinar Mercurio, Arsénico, y Selenio en concentraciones de trazas en muestras sólidos y acuosas por medio de la técnica en Absorción Atómica por generador de hidruros

1.2 Alcance

Este es un procedimiento de absorción atómica para determinar concentraciones en rangos de trazas en residuos, extractos de procesos de movilidad (extractos PECT), suelos y aguas subterráneas.

Este es un procedimiento general, por lo que si se requiere justificar información específica, se utilizarán los procedimientos o instructivos internos de cada Laboratorio.

Este método es apropiado para nuestras matrices que contienen hasta un total de 1000 g/L de Co, Cu, Fe, Hg, y Ni. Una muestra sólida puede contener hasta el 10% en peso de interferentes antes de excederse en 1000 mg/L en una muestra digerida.

2. Definiciones.

Agua desionizada: El agua que no presenta interferencias en las determinaciones de los parámetros que se van analizar.

Blanco reactivo: Agua desionizada que no presenta interferencias y que involucra la misma preparación de la muestra completa y procesos analíticos.

Duplicado de muestra: Una muestra duplicada es una muestra real hecha por la preparación de la muestra completa y procesos analíticos.

Muestra adicionada: Una muestra real a la cual se le agregan concentraciones conocidas de diversos elementos y que involucra la misma preparación de la muestra completa y procesos analíticos.

Blanco fortificado: Solución de agua desionizada a la cual se le agregan concentraciones conocidas de diversos elementos, que es procesada y analizada de la misma forma que la muestra.



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 3 de 20



3. Referencias.

- Analytical methods for atomic absorption spectrometry using the MHS mercury / hydride systems 1987 Bodenseewerk Perkin Elmer.
- USEPA Method 7062 Antimony and Arsenic (Atomic Absorption, Borohydride Reduction) U.S. Environmental Protection Agency. September 1994.
- USEPA Method 7742 Selenium (Atomic Absorption, Borohydride Reduction) U.S. Environmental Protection Agency. September 1994.
- USEPA Method 7470A. Mercury in liquid Waste (Manual Cold-Vapor Technique) U.S. Environmental Protection Agency. September 1994.
- USEPA Method 7471B. Mercury in solid or semisolid waste (Manual Cold Vapor Technique) U.S. Environmental Protection Agency. January 1998.
- USEPA Method 7000B. Flama Atomic Absorption Spectrophotometry U.S. Environmental Protection Agency. January 1998.
- PROFEPA-PGC-09 "Métodos de Ensaye, Prueba Inicial de Desempeño y Validación".
- PROFEPA-PTC-01.- "Digestión Ácida por Horno de Microondas para Muestras Acuosas y Extractos".
- PROFEPA-PTC-04.- "Digestión Ácida por Horno de Microondas para Matriz de Sílice".
- PROFEPA-PTC-05.- "Digestión Ácida por Horno de Microondas para Muestras de Suelo".
- PROFEPA-PTC-19.- "Extracto PECT para Determinación de Tóxicos Metálicos, Compuestos Volátiles y Semivolátiles".



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 4 de 20



4. Interferencias.

- 4.1 Si la línea de transferencia entre la celda fría y el atomizador no está bien caliente, puede condensarse el vapor de agua en la línea, esta condensación puede interferir con la determinación del hidruro. Para evitar este problema la celda debe estar lo suficientemente caliente, generalmente se deja calentar entre 10 minutos y quince minutos o hasta que alcance 900°C.
- 4.2 El cobalto, cobre, hierro, mercurio o níquel con altas concentraciones en la muestra, pueden causar interferencias por la precipitación de los metales reducidos y bloquear la línea de transferencia y demás conexiones.

En la determinación de arsénico, la evolución del hidruro se ve afectado por la presencia de cobalto, níquel, mercurio, plata, platino, cobre, cromo, molibdeno y antimonio. El sulfuro de hidrógeno y otros sulfuros, son removidos con acetato de plomo antes de la evolución del hidruro y durante la digestión.

Después de cada digestión ácida, componentes orgánicos pueden quedar en la muestra, por lo que deberá utilizarse un corrector de fondo para evitar que estos compuestos orgánicos absorban longitud de onda durante el análisis y evitar así un error en la lectura de las muestras.

5. Medidas de Seguridad.

- 5.1 El borohidruro de sodio libera hidrógeno en contacto con los ácidos. Debe ser almacenado y manejado de acuerdo con las recomendaciones del fabricante.
- 5.2 El área de operación debe ser provista de una ventilación adecuada.
- 5.3 No sobrellene el recipiente del reductor.
- 5.4 No sobrellene el matraz de reacción. El volumen máximo es de 50 mL.
- 5.5 Después de conectar el matraz de reacción al analizador, espere por 15 segundos para la estabilización de la línea base y para permitir que el aire sea purgado del sistema antes de activar el pulsador cuando la flama esté encendida.
- 5.6 Una vez que la reacción ha iniciado, no quite y ponga el matraz de reacción del analizador. El aire que entra al matraz puede llevar a la formación de mezclas explosivas de aire/hidrógeno. Si se hace necesario quitar el matraz de reacción antes de que la determinación se complete, por ejemplo la formación de excesiva



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica	Clave: PROFEPA-PTC-07/06	
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 5 de 20



espuma, póngalo en una campana de extracción hasta que se detenga la liberación de hidrógeno. La prueba debe repetirse con muestra fresca.

- 5.7 Al término de la determinación, espere unos segundos para permitir la purga de hidrógeno del sistema antes de remover el matraz de reacción.
- 5.8 No vierta el matraz de reacción directamente en el drenaje del laboratorio, puede haber un exceso de borohidruro de sodio en el matraz.
- 5.9 No opere el sistema sin los aros enfriadores de grafito de las terminales de la celda.
- 5.10 Asegúrese que el arrestador de retrogresión de flama no este bloqueado.
- 5.11 Nunca active el pulsador cuando el tubo de inmersión no tenga por debajo al matraz de reacción u otro vaso.
- 5.12 Al final de un día de trabajo, purgue el sistema con agua desionizada para remover cualquier residuo de borohidruro de sodio.
- 5.13 El personal que realice este procedimiento debe usar guantes de látex, bata de laboratorio, lentes de seguridad.

6. Equipo y Materiales.

La operación de los equipos se llevará de acuerdo al documento de operación establecido en cada Laboratorio.

Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

Sistema de cómputo.

Generador de hidruros MHS-10.

Vasos de Reacción de polipropileno.

Dosificador de 2 a 10 mL. de capacidad o pipeta volumétrica de 5 a 10 mL de capacidad tipo A.

Matraces volumétricos de 100 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre.



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 6 de 20



Botella de polietileno de 500 mL para solución de Borohidruro de sodio al 3%.

Celda de cuarzo para generador de hidruros MHS-10.

Matraces volumétricos de 500 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre.

Balanza Analítica con capacidad de pesada de 0,0010 g.

Micropipeta de 1 a 10 μ L.

Micropipeta de 5 a 50 μ L.

Micropipeta de 50 a 250 μ L.

Micropipeta de 100 a 1000 μ L.

Puntillas para micropipeta de rangos (1 a 10 μ L), (5 a 50 μ L), (50 a 250 μ L), (100 a 1000 μ L).

Matraces volumétricos de 10 ó 25 ó 50 ó 100 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre.

Tubos de ensaye de 40 cc con tapa de rosca.

Recipiente de plástico grande para lavado de celda de cuarzo.

Lámparas de Descarga sin electrodos de Arsénico, Selenio y Mercurio.

Compresor de aire sin aceite y con filtro humedad.

Quemador de 10 cm con portacelda.

Pipetas volumétricas de 5 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre.

7. Reactivos y Materiales de Referencia.

7.1 Agua desionizada. El agua deberá estar libre de interferencias.



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Alómica		Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 7 de 20



- 7.2 Ácido nítrico concentrado, HNO_3 grado reactivo.
- 7.3 Ácido clorhídrico (concentrado) grado reactivo.
- 7.4 Se utilizarán materiales de referencia certificados CENAM o materiales de referencia aprobados por la dirección general de normas de Arsénico, Selenio y Mercurio para la preparación de curvas de calibración.
- 7.5 Permanganato de Potasio al 5% (p/v). Se pesan 5 g de Permanganato de potasio grado reactivo en balanza analítica con capacidad de pesada de 0,0010 g, se vacía en matraz volumétrico de 100 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre y se afora a 100 mL con agua desionizada. Se almacena en un recipiente de plástico.
- 7.6 Yoduro de Potasio al 10% (p/v). Se pesan 10 g de Yoduro de Potasio grado reactivo en balanza analítica con capacidad de pesada de 0,0010 g, se vacía en matraz volumétrico de 100 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre y se afora a 100 mL con agua desionizada. Se almacena en un recipiente de plástico.
- 7.7 Hidróxido de Sodio al 1% (p/v). Se pesan 5 g de Hidróxido de sodio grado reactivo en balanza analítica con capacidad de pesada de 0,0010 g, se vacía en matraz volumétrico de 500 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre y se afora a 500 mL con agua desionizada. Se almacena en un recipiente de plástico.
- 7.8 Borohidruro de Sodio al 3% (p/v). Se pesan 15 g de Borohidruro de Sodio grado reactivo en balanza analítica con capacidad de pesada de 0,0010 g, se vacía en matraz volumétrico de 500 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre y se afora a 500 mL con solución de Hidróxido de sodio al 1%. Se almacena en un recipiente de plástico.
- 7.9 Ácido Clorhídrico al 1,5% (v/v). Se toman con pipeta serológica 15 mL de Ácido Clorhídrico concentrado grado metales traza y se vacían en matraz volumétrico de 1000 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre aforando con agua desionizada a 1000 mL.
- 7.10 Ácido Fluorhídrico al 5% (v/v). Se toman 50 mL de ácido fluorhídrico concentrado grado metales traza y se vacían en matraz volumétrico de 1000 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre aforando con agua desionizada a 1000 mL.



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 8 de 20



7.11 Gas acetileno grado Absorción atómica ó Alta pureza.

7.12 Gas Argón grado Absorción atómica ó alta pureza.

7.13 Aire comprimido limpio y seco (sin humedad).

8. Preservación y Almacenamiento de Muestras.

8.1 Las muestras acuosas deben ser acidificadas a un pH menor de 2 con ácido nítrico antes de realizar la digestión.

8.2 Las muestras son preservadas a temperatura de 4°C y con un tiempo máximo de seis meses para su análisis, excepto mercurio que tiene un tiempo máximo de 30 días para su análisis.

8.3 Las muestras digeridas deben ser almacenadas por un período máximo de seis meses.

9. Control de Calidad.

9.1 Todos los datos y resultados de control de calidad deben permanecer disponibles para una fácil referencia e inspección.

9.2 Una curva de calibración debe ser preparada cada día con un mínimo de un blanco de calibración y cinco estándares. Después de la calibración, la curva de calibración deberá ser verificada con un blanco de calibración y un estándar de calibración (hecho de un material de referencia) cercano al rango medio de la curva de calibración. La referencia de calibración será si el estándar de calibración es medido y presenta una variación menor del 10% del valor original se considera como una curva de calibración válida.

9.3 Si más de 10 muestras son analizadas por día, el estándar de calibración medio de la curva es medido cada 10 muestras. El valor del estándar de calibración medio de la curva deberá presentar una variación menor de 20% para ser válida, cuando hubiera una variación mayor del 20% se debe volver a preparar la curva de calibración.

9.4 Al menos una muestra fortificada y un duplicado de la muestra fortificada deberá ser incluida en cada lote analítico. Una muestra de control de calidad deberá ser procesada por cada lote analítico que se prepare.

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO. CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 9 de 20



9.5 Cuando la muestra presente una viscosidad compleja, tensión superficial y compuestos que no contienen los estándares de calibración debe realizarse la lectura de muestras mediante el método de adición estándar.

9.6 Pruebas de Interferencia

9.6.1 Para cada lote analítico debe seleccionarse una muestra para verificar que no existen interferencias en este. Se selecciona una muestra que presente una concentración de al menos 25 veces el límite de detección del parámetro analizado. Se determina la concentración de muestra, luego a esta muestra se le hace una dilución de al menos (1:4) y se determina la concentración de esta. Si la variación del valor entre la muestra original y la muestra diluida (ya con su conversión de factor de dilución) es menor al 10% se considera que no se presentan interferencias.

9.6.2 En caso de que la variación sea mayor del 10% se considera la presencia de alguna interferencia. En este caso se debe tomar la muestra y hacerle una adición estándar de 2 a 5 veces el valor dado por la muestra y analizar. Se debe calcular la recuperación de la adición estándar preparada de la siguiente manera:

$$\%R = [\text{conc. Encontrada} / \text{conc. Teórica (verdadera)}] * 100$$

En caso de que la recuperación encontrada se encuentre fuera de 85 y 115% deberá realizarse la lectura de muestras en base al método de adición estándar.

9.7 Método de Adición Estándar. El método de adición estándar involucra cantidades conocidas de estándar adicionadas a una ó más alícuotas de muestras preparadas. Esta técnica compensa los constituyentes de una muestra que interfieren con la señal del analito. Este método puede ser usado para todos los extractos.

9.7.1 La versión más simple de la técnica es la adición. En el cual dos alícuotas idénticas de la misma muestra y el mismo volumen son tomadas. A la primera Alícuota (A) se le agrega un volumen conocido del estándar (C). A la segunda alícuota (B) se le agrega el mismo volumen de solvente (V) Las señales analíticas de A y B son medidas y corregidas de señales sin analito. Entonces se calcula la concentración de muestra desconocida.

$$C_x = S_B V_S C_S / (S_A - S_B) V_x$$



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 10 de 20



Donde:

S_A y S_B = son las señales analíticas (corregidas por el blanco) de soluciones A y B.

V_S y C_S = deben ser los volúmenes del estándar y el solvente.

S_B = es el promedio de las señales analíticas A y B.

V_X = es el volumen tomado de la muestra.

- 9.8 Duplicados de las muestras serán procesadas sobre rutinas básicas. Una muestra duplicada es una muestra real hecha por la preparación de la muestra completa y procesos analíticos.

Determinar la precisión (por ciento de diferencia relativa) de las muestras duplicadas analizadas. El cálculo de la precisión con dos muestras, es mediante la Diferencia Porcentual Relativa (DPR).

$$DRP = 100 [(X_1 - X_2) / [(X_1 + X_2) / 2]]$$

Donde:

X_1 = Concentración o resultado de la muestra.

X_2 = Concentración o resultado del duplicado de la muestra

Muestras adicionadas (spike) serán empleados para determinar la exactitud. Una muestra adicionada será incluida en cada grupo de muestras procesadas-

- 9.9 Se debe determinar la exactitud (% de recuperación) de la muestra adicionada y verificar que se encuentre dentro de los límites de control establecidos en la Prueba Inicial de Desempeño o los generados en el sistema de control de calidad de los análisis. El cálculo del por ciento de recuperación (% R) se determina con la siguiente formula:

$$\%R = [\text{conc. Encontrada} / \text{conc. Teórica (verdadera)}] * 100$$

10. Calibración.

- 10.1 Operación de Rutina.



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica	Clave: PROFEPA-PTC-07/06	
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 11 de 20



El analista debe seguir las instrucciones de operación marcadas por el fabricante para poder realizar la calibración del equipo y comenzar así con el método de lectura, esto se realizará siguiendo los pasos que se especifican en los instructivos de operación del instrumento Perkin Elmer 3100 y MHS-10.

Tabla 1.- Condiciones de operación para Arsénico, Selenio y Mercurio

Elemento	Longitud de onda	SLIT	Lámpara	Energía	Gases	Flujos	Gas acarreador	Tiempo de purga	Tiempo de integración	No. de Replicas	Tipo de curva
Arsénico	193,7	0,7 low	EDL	400 Mod.	Aire/ Acetileno	40:10	Argón	30	10 SEG.	3	LINEAL
Selenio	196,0	0,7 low	EDL	280 Mod.	Aire/ Acetileno	40:10	Argón	30	8 SEG.	3	LINEAL
Mercurio	253,7	0,7 low	EDL	210 Mod.	N/A	N/A	Argón	30	10 SEG.	3	LINEAL

*Todas las mediciones de los espectros se hacen en pico de Altura (Peak Height)

10.2 Curvas de calibración para Arsénico, Selenio y Mercurio.

10.2.1 Arsénico

- Estándar 1 — 0,0010 mg/L
- Estándar 2 — 0,0020 mg/L
- Estándar 3 — 0,0030 mg/L
- Estándar 4 — 0,0040 mg/L
- Estándar 5 — 0,0050 mg/L

Nota: La curva de calibración puede ser modificada de acuerdo a la sensibilidad del equipo, y que el analista seleccione la cantidad de puntos de la curva de acuerdo a su criterio.

10.2.1.1 Preparar una solución madre de 0,1 mg/L. Pipetear con una micropipeta 10 µL de material de referencia de Arsénico de 1000 mg/L aprobado por la dirección general de normas en un matraz volumétrico de 100 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre, agregar 1 mL de Yoduro de potasio al 10% y aforar con HCl al 1,5% hasta la marca.

10.2.1.2 Blanco de reactivo.- Se vierten 1,0 mL de blanco reactivo, más 9,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción y se coloca en el generador de hidruros para su análisis.

10.2.1.3 Estándar 1: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 100 µL de solución madre de 0,1 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 12 de 20



- 10.2.1.4 Estándar 2: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 200 μ L de solución madre de 0,1 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.1.5 Estándar 3: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 300 μ L de solución madre de 0,1 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.1.6 Estándar 4: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 400 μ L de solución madre de 0,1 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.1.7 Estándar 5: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 500 μ L de solución madre de 0,1 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.1.8 A través de la realización de la curva de calibración el mismo software del equipo se encarga de determinar el coeficiente de correlación, slope (pendiente) y ordenada al origen, así como de imprimir todos los datos. En este momento el equipo se encuentra listo para comenzar con la determinación del parámetro en las muestras.

Leer los valores obtenidos en cada solución estándar durante el Procedimiento y registrarlos en su respectiva bitácora, y realizar los cálculos correspondientes.

10.2.2 Selenio

Estándar 1	—	0,0010 mg/L
Estándar 2	—	0,0020 mg/L
Estándar 3	—	0,0030 mg/L
Estándar 4	—	0,0040 mg/L
Estándar 5	—	0,0050 mg/L

Nota: La curva de calibración puede ser modificada de acuerdo a la sensibilidad del equipo, y que el analista seleccione la cantidad de puntos de la curva de acuerdo a su criterio.

- 10.2.2.1 Preparar una solución madre de 0,1 mg/L. Pipetear con una micropipeta 10 μ L de material de referencia trazable a CENAM de Selenio de 1000 mg/L en un matraz volumétrico de 100 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre y aforar con HCl al 1,5% hasta la marca.
- 10.2.2.2 Blanco de reactivo.- Se vierten 1,0 mL de blanco reactivo, más 9,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción y se coloca en el generador de hidruros para su análisis.



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 13 de 20



- 10.2.2.3 Estándar 1: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 100 µL de solución madre de 0,1 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.2.4 Estándar 2: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 200 µL de solución madre de 0,1 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.2.5 Estándar 3: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 300 µL de solución madre de 0,1 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.2.6 Estándar 4: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 400 µL de solución madre de 0,1 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.2.7 Estándar 5: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 500 µL de solución madre de 0,1 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.2.8 Después de haber efectuado la curva de calibración el mismo software del equipo se encarga de determinar el coeficiente de correlación, slope (pendiente) y ordenada al origen, así como de imprimir todos los datos. En este momento el equipo se encuentra listo para comenzar con la determinación del parámetro en las muestras.

Leer los valores obtenidos en cada solución estándar durante el Procedimiento y registrarlos en su respectiva bitácora.

10.2.3 Mercurio

Estándar 1	0,010 mg/L
Estándar 2	0,020 mg/L
Estándar 3	0,030 mg/L
Estándar 4	0,040 mg/L
Estándar 5	0,050 mg/L

Nota: La curva de calibración puede ser modificada de acuerdo a la sensibilidad del equipo, y que el analista seleccione la cantidad de puntos de la curva de acuerdo a su criterio.

- 10.2.3.1 Preparar una solución madre de 1,0 mg/L. Pipetear con una micropipeta 100 µL material de referencia trazable a CENAM de Mercurio de 1000 mg/L en un matraz volumétrico de 100 mL clase A con verificación de calibración y rango de incertidumbre, agregar 2 gotas de Permanganato de Potasio al 5% y aforar con HCl al 1,5% hasta la marca.



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 14 de 20



- 10.2.3.2 Blanco de Calibración.- Se vierten 10 mL de HCl 1,5%, agregar 1 gota de permanganato de potasio al 5% en el vaso de reacción y se coloca en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.3.3 Estándar 1: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 100 µL de solución madre de 1,0 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.3.4 Estándar 2: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 200 µL de solución madre de 1,0 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.3.5 Estándar 3: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 300 µL de solución madre de 1,0 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.3.6 Estándar 3: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 400 µL de solución madre de 1,0 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.3.7 Estándar 3: Se vierten 10,0 mL de HCl 1,5% en el vaso de reacción, adicionarle 500 µL de solución madre de 1,0 mg/L con micropipeta, agitar y colocar en el generador de hidruros para su análisis.
- 10.2.3.8 Después de haber efectuado la curva de calibración el mismo software del equipo se encarga de determinar el coeficiente de correlación, slope y ordenada al origen, así como de imprimir todos los datos. En este momento el equipo se encuentra listo para comenzar con la determinación del parámetro en las muestras.
- 10.2.3.9 Leer los valores obtenidos en cada solución estándar durante el Procedimiento y registrarlos en su respectiva bitácora, y realizar los cálculos correspondientes.

11. Desarrollo.

Las muestras son preparadas previamente de acuerdo a los procedimientos PROFEPA-PTC-01, PROFEPA-PTC-04, PROFEPA-PTC-05 o el documento (procedimiento o instructivo) que el Laboratorio Regional tenga como alternativa para la preparación de la muestra.

Antes de efectuar la lectura y determinación de los diferentes parámetros a las muestras estas deben ser preparadas de la siguiente manera:

11.1 Preparación de muestras para Arsénico.

- 11.1.1 En el caso de muestra digerida de extracto PECT o muestra líquida, se toman de 1 a 5 mL de la muestra digerida con micropipeta de 1 a 5 mL o



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área: Absorción Atómica		Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 15 de 20



- pipeta volumétrica de 1 a 5 mL y se vacían en tubo de ensaye de 40 mL, se agrega 1 mL de solución de yoduro de potasio al 10% y los mililitros restantes de ácido clorhídrico al 1,5% hasta tener un volumen total de 10 mL, se agita y se procede a su cuantificación.
- 11.1.2 En el caso de muestra digerida sólida o de suelo, se toman de 0,5 a 1 mL de muestra digerida con micropipeta de 0,5 a 1 mL o pipeta volumétrica de 0,5 a 1 mL y se vacían en tubo de ensaye de 40 mL, se agrega 1 mL de solución de yoduro de potasio al 10% y los mililitros restantes de ácido clorhídrico al 1,5% hasta obtener un volumen total de 10 mL, se agita y se procede a su cuantificación.

11.2 Preparación de muestras para Selenio.

- 11.2.1 En el caso de muestra digerida de extracto PECT o líquida, se toman de 1 a 5 mL de la muestra digerida con micropipeta de 1 a 5 mL o pipeta volumétrica de 1 a 5 mL y se vacían en tubo de ensaye de 40 mL, se agregan 1,0 mL de ácido clorhídrico concentrado y los mililitros restantes de ácido clorhídrico al 1,5% hasta obtener un volumen total de 10 mL, se agita y se procede a su cuantificación.
- 11.2.2 En el caso de muestra digerida sólida o de suelo, se toman 0,5 a 1 mL de muestra digerida con micropipeta de 0,5 a 1 mL o pipeta volumétrica de 0,5 a 1 mL y se vacían en tubo de ensaye de 40 mL, se agrega 1 mL de ácido clorhídrico concentrado y los mililitros restantes de ácido clorhídrico al 1,5% hasta obtener un volumen total de 10 mL, se agita y se procede a su cuantificación.

11.3 Preparación de muestras para Mercurio.

- 11.3.1 Se toman de 1 a 5 mL de muestra digerida (extracto PECT o líquida) y se vacían con micropipeta de 1 a 5 mL o pipeta volumétrica de 1 a 5 mL en vaso de reacción, se agregan los mililitros restantes de ácido clorhídrico al 1,5% hasta obtener un volumen final de 10 mL y se agregan 2 gotas de Permanganato de potasio al 5%, se agita y se procede a su cuantificación.
- 11.3.2 En el caso de muestra digerida sólida o de suelo, se toman 0,5 a 1 mL de muestra digerida con micropipeta de 0,5 a 1 mL o pipeta volumétrica de 0,5 a 1 mL y se vacían en el vaso de reacción, se agrega los mililitros restantes de ácido clorhídrico al 1,5% hasta obtener un volumen total de 10 mL y se agregan 2 gotas de Permanganato de potasio al 5%, se agita y se procede a su cuantificación.
- 11.4 Después de haber realizado la curva de calibración y de haber obtenido un coeficiente de correlación por arriba de 0,9950 se procede a introducir las muestras para su determinación.

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO; CUAL QUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.



Título: PROCEDIMIENTO PARA MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO POR EAA-GH		
Área:	Absorción Atómica	Clave: PROFEPA-PTC-07/06
Tipo: Procedimiento Técnico de Calidad	Revisión: No. 06	Página 16 de 20



- 11.5 Las muestras para Arsénico y para Selenio se traspasan de los tubos de ensaye a los vasos de reacción para su cuantificación y las muestras para mercurio se preparan directamente en los vasos de reacción.
- 11.6 El proceso de determinación de muestra viene descrito en los instructivos de operación de equipos Perkin Elmer 3100 y MHS-10.
- 11.7 En caso de obtener concentraciones de las muestras por encima del punto más alto de la curva deben realizarse diluciones más grandes de la muestra a fin de obtener una concentración de la muestra que pueda ser determinada dentro del límite de cuantificación más bajo y el límite de cuantificación más alto de la curva de calibración.
- 11.8 Una vez obtenidos los valores de las muestras deben ser registrados en la bitácora personal del analista a fin de registrarlos y realizar los cálculos correspondientes.

12. Cálculos.

Una vez que se ha realizado instrumentalmente el análisis de un conjunto de muestras, se procede a la realización de los cálculos correspondientes a la determinación de concentración de la alícuota utilizada y en consecuencia la concentración real de constituyentes presentes en las muestras como se indica a continuación.

- 12.1 En el caso de las concentraciones obtenidas para Arsénico, Selenio y Mercurio, debe tenerse en cuenta que deben realizarse los cálculos para obtener las concentraciones reales de los elementos presentes en las alícuotas que se cuantificaron, esto es por ejemplo las muestras analizadas para mercurio llevan una dilución 1:2 respecto a la muestra digerida, las muestras de arsénico para muestras líquidas y extractos llevan una dilución de 1:2 en tanto que las muestras de arsénico para muestras sólidas llevan una dilución primaria de 1:10.
- 12.2 Cálculo para la determinación de la concentración real de constituyentes en muestras sólidas.

Los cálculos correspondientes a las muestras sólidas que se analizan para su determinación fisicoquímica de constituyentes inorgánicos, digeridas con asistencia de horno de microondas se llevan a cabo de acuerdo a la siguiente fórmula:

ESTE DOCUMENTO ES CONTROLADO. CUALQUIER REPRODUCCIÓN ES RESPONSABILIDAD DE LA PERSONA ENCARGADA DE SU CUSTODIA.