



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

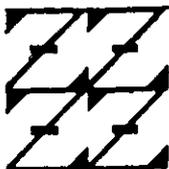
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

DESARROLLO Y VALIDACION DEL METODO CUANTITATIVO PARA MERCURIO Y ARSENICO EN AGUA POTABLE, RESIDUAL Y RESIDUAL TRATADA POR ABSORCION ATOMICA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERO QUIMICO PRESENTAN: ANDRADE SALCEDO RUBEN REYES MENDEZ MARTIN

UNAM FES ZARAGOZA



LO HUMANO ES DE NUESTRA REFLEXION

DIRECTOR DE TESIS: M. En C. LOURDES A. CASTILLO GRANADA

MEXCO, D.F.,

JUNIO 2000

2000.2



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES
ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/001/2000.

ALUMNO: ANDRADE SALCEDO RUBEN
Presente.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	M. en A. Teresa Guerra Dávila
Vocal:	M. en C. Lourdes Castillo Granada
Secretario:	Biol. Eloisa Adriana Guerra Hernández
Suplente:	I.Q. Gonzalo Rafael Coello García
Suplente:	I.Q. Martha Flores Becerril

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 4 de Enero del 2000.

ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
JEFE DE LA CARRERA



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES
*ZARAGOZA***

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/002/2000.

ALUMNO: REYES MENDEZ MARTIN

P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente: M. en A. Teresa Guerra Dávila
Vocal: M. en C. Lourdes Castillo Granada
Secretario: Biol. Eloisa Adriana Guerra Hernández
Suplente: I.Q. Gonzalo Rafael Coello García
Suplente: I.Q. Martha Flores Becerril

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 4 de Enero del 2000.

ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
JEFE DE LA CARRERA

AGRADECIMIENTOS

A Dios:

Por darme la oportunidad de existir y por haber permitido terminar con satisfacción mi carrera profesional ya que sin el no hubiera sido posible.

A mis Padres:

Ramón y Basilia

Por darme lo mas preciado que pueda existir en el mundo, la vida.
Porque gracias a su cariño, guía y apoyo
he llegado a realizar uno de los anhelos
mas grandes de mi vida, fruto de inmenso apoyo, amor y
confianza que en mi se deposito y con los cuales
he logrado terminar mis estudios profesionales que
constituyen el legado mas grande que
pudiera recibir y por lo cual les viviré eternamente agradecido
Con cariño y respeto.

A mi abuela:

Ma. Trinidad

Porque siempre ha estado al pendiente de mí.

A mis Hermanos:

Roberto, Pedro, Isabel, Ramón, Carlos, Eva y Concepción.

Por el apoyo incondicional tan importante que me han brindado ya que sin su ayuda simplemente no hubiera sido posible terminar mi carrera.

Por la paciencia que me han tenido durante todo este tiempo, espero no defraudarlos. Sabiendo que no existe preferencia en especial ya que a todos los quiero por igual, porque ni en sueños se encuentran personas como ustedes.

¡ Siempre juntos !

A mis sobrinos:

Simplemente porque los quiero.

A mis cuñados:

Isabel, Ma. del Refugio, Manuel, Elisa, Ignacio y Cesar.

Por su valioso apoyo, atenciones y comprensión que han tenido hacia mí, durante mi formación profesional.

A mis Tíos:

Especialmente a **Jesús y Amalia** por su gran apoyo, atenciones y facilidades que me brindaron durante mi estancia en la escuela.

A todos mis primos, en especial a Enrique por los grandes momentos que hemos compartido.

A Celia Mejía:

A quien admiro y respeto mucho por su forma de ser, por sus virtudes y por su ayuda en la realización de este trabajo.

A Mary Carmen Tapia:

Por sus palabras de apoyo que me brindo, por ser una persona a quien respeto mucho, simplemente ¡ Gracias por brindarme tu amistad !.

A Bertha Aguilar:

Simplemente por ser mi amiga.

A Martín Reyes:

Por ser un gran compañero, por su gran colaboración en la realización de este trabajo, ya que sin el no hubiera sido posible.

A mis Amigos:

A quienes no nombro por miedo a olvidarme de alguien ya que todos son especiales para mí. Gracias por estar conmigo en los buenos y malos momentos, por brindarme su amistad, ojalá siempre estemos cerca.

Rubén Andrade Salcedo.

AGRADECIMIENTOS

A Dios:

Por dejarme existir y concederme serenidad para aceptar lo que no puede ser cambiado, valor para cambiar lo que puede ser cambiado y sabiduría para discernir lo uno de lo otro

A mi madre:

Trinidad

Como un testimonio de cariño y eterno agradecimiento por mi existencia,
Valores morales y formación profesional.

Porque sin escatimar esfuerzo alguno ha sacrificado gran parte de su vida para formarme y porque nunca podré pagar todos sus desvelos ni aun con las riquezas más grandes del mundo.

Por lo que soy y por todo el trabajo que le robe pensando en mí.... Gracias.
Con amor y respeto.

A mi padre:

Silvino Guadalupe

Por su apoyo de toda la vida y dedicación que siempre me tuvo,

Por enseñarme a decir la verdad, a ser honesto y sincero,

Por enseñarme que la vida solo puede ser comprendida mirando al pasado y sin embargo, debe ser vivida caminando hacia delante.

A mis Hermanos:

Yolanda, Juan, Felipe, Fabiola, Jesús y Arely.

A quienes hago partícipes y comparto junto con ellos también este pequeño logro alcanzado, porque sin su ayuda y comprensión no lo hubiera logrado.

A Jesús y Alexis:

Dedico especialmente este trabajo a mi hermano Jesús y a mi cuñado Aléxis deseándoles que se encuentren bien y tengan un pronto regreso. ¡ Suerte !

A mi familia:

Por que de alguna forma estuvieron presentes en los triunfos y fracasos, en especial a mis tíos Adelfo, Víctor, a mi primo Paulino, a mis abuelos y a mis dos sobrinas: Athziri y Sheidi

A mis cuñados:

Alexis, Mireya y Aidé.

Por el simple hecho de conocerlos y saber que me responderán, cuando sea necesario demostrándome su apoyo y amistad.

A Ana León:

Un agradecimiento especial por demostrarme su cariño y amistad, porque con ella aprendí que para quien tiene un amigo, no existe la soledad.

A Ana Fierros:

Por el simple hecho de demostrarme que la amistad es una planta que crece con lentitud y debe aguantar las sacudidas de la adversidad antes de merecer su nombre.

A Gaby:

Simplemente por darme la oportunidad de conocerla.

A Rubén Andrade:

Por su amistad incondicional, su apoyo moral, y por todos esos momentos que convivimos dentro y fuera de la escuela, en especial por la cooperación tan valiosa en este trabajo

A mis Amigos:

En general a todos ellos con los que compartí parte de mi vida en la escuela, a todos aquellos que de alguna forma siempre estuvieron conmigo en las buenas y en las malas.

Martín Reyes Méndez

AGRADECIMIENTOS

A nuestra asesora:

A la Profesora Lourdes Castillo Granada por su valioso tiempo dedicado al asesoramiento, por sus acertados comentarios en el desarrollo de este trabajo, y por la paciencia que tuvo hacia nosotros en cada una de las revisiones.

Al H. Jurado:

Por ser parte fundamental en el mejoramiento de este trabajo ya que sus comentarios y correcciones enriquecieron este trabajo.

Al Laboratorio Central:

En especial a la I.Q.I Martha E. Lara, Ma. de los Angeles G., y a todo el personal que labora en el área de Análisis de Metales por su valioso apoyo y asesoría brindada durante la realización de este trabajo

A los profesores:

En general a todos los profesores de la carrera de Ingeniería Química los cuales sin recibir nada a cambio han compartido un valioso tesoro:
" conocimientos y sabiduría"

A la U.N.A.M. " F.E.S. ZARAGOZA ":

Por permitirnos crecer profesionalmente, al compartir una pequeña parte de su inmenso nivel académico.

Al centro de computo de fundación U.N.A.M.:

Al personal que ahí labora, en especial a Roberto y Laura por las facilidades, apoyo y tiempo en la asesoría brindadas en la captura de datos e impresión final

Ruben A. y Martín R.

¡ Gracias !

INDICE

I	RESUMEN	1
II	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
III	OBJETIVOS	3
IV	HIPOTESIS DE TRABAJO	4
V	INTRODUCCIÓN	5
CAPITULO 1		
1.1.	Generalidades	9
1.2.	Importancia de la calidad del agua	10
1.3.	Propiedades del agua	10
1.4.	Daños ambientales y a la salud	11
1.5.	Características de arsénico y mercurio	13
1.5.1.	Arsénico	13
	Propiedades física y químicas	14
	Aplicaciones	15
1.5.2.	Mercurio	16
	Propiedades físicas y químicas	16
	Aplicaciones	19
CAPITULO 2: LEGISLACIÓN		
2.1.	Antecedentes	20
2.2.	Constitución política de los Estados Unidos Mexicanos	22
2.3.	Comisión Nacional del Agua "Ley de Aguas Nacionales"	23

2.4.	Ley general del equilibrio ecológico y la protección al ambiente	24
2.5.	Normas que aplican a la calidad del agua potable	27
2.5.1.	Normas que establecen límites permisibles en cuanto a sus características químicas	27
2.5.1.1.	Límites permisibles de características químicas, Físicas y Bacteriológicas	28
2.5.2.	Norma que establece los métodos de prueba para la determinación de arsénico y mercurio por Espectrofotometría de Absorción Atómica	29
2.6.	Normas Oficiales de calidad para agua residual y residual tratada	30
2.6.1.	Normas que establecen límites permisibles en cuanto a sus características químicas	30
2.6.2.	Normas oficiales que establecen los límites máximos permisibles de contaminantes de las descargas de agua residual provenientes de las industrias	33
2.6.3.	Norma oficial que establece el método de prueba para la determinación de arsénico y mercurio por Espectrofotometría de Absorción Atómica	36

CAPITULO 3: ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

3.1.	Introducción	37
3.2.	Fundamento teórico de Espectroscopia de Absorción Atómica	38
3.3.	Análisis cuantitativo por Absorción Atómica	42
3.3.1	Ley de Lambert y Beer	42
3.4.	Instrumentación en Absorción Atómica	43
3.4.1.	Fuentes de radiación	44
3.4.2.	Celda para la muestra	48
3.4.3.	Quemador de flujo laminar	48

3.4.4	Sistema óptico	50
3.5	Control de interferencias analíticas	52
3.5.1	Interferencias químicas	52
3.5.2	Interferencias físicas o de matriz	52
3.5.3	Interferencias por ionización	53
3.5.4	Interferencias por absorción de fondo	53
3.5.5	Interferencias espectrales	53
3.6	Absorción Atómica de alta sensibilidad	54
3.6.1	Absorción Atómica por vapor frío	54
3.6.2	Absorción Atómica por generación de hidruros	54
3.6.3	Formación de hidruros	55
3.7	Métodos matemáticos para la cuantificación de Mercurio y Arsénico	56
3.7.1	Método del factor	56
3.7.2	Método utilizando curva de calibración estándar	56
3.7.3	Método de adición de patrón	57

CAPITULO 4: SISTEMA MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE ARSENICO Y MERCURIO POR ABSORCIÓN ATÓMICA CON GENERACIÓN DE HIDRUCOS Y VAPOR FRIO.

4.1	Generalidades	58
4.2	Sistema de generación de hidruros y vapor frío	59
4.2.1	Sistema manual (de lote)	59

4.2.2	Sistema de flujo continuo	60
4.2.3	Sistema de inyección de flujo electrónico (FIAS)	61

CAPITULO 5: VALIDACIÓN DE METODOS ANALITICOS.

5.1.	Definiciones	63
5.1.1.	Linealidad del sistema	63
5.1.2.	Precisión	64
5.1.3.	Reproducibilidad	65
5.1.4.	Linealidad del Método	65
5.1.5.	Exactitud	66
5.1.6.	Repetibilidad	66
5.1.7.	Estabilidad de la muestra analítica	67
5.1.8.	Límite de detección (LD)	67
5.1.9.	Límite de cuantificación (LC)	67
5.2.	Determinaciones	68
5.2.1.	Linealidad del sistema	68
5.2.2.	Precisión del sistema	68
5.2.3.	Linealidad del Método	68
5.2.4.	Exactitud y Repetibilidad al 100%	69
5.2.5.	Precisión (Reproducibilidad)	69
5.2.6.	Estabilidad de la muestra	69

5 2.7.	Límite de detección	70
5 2.8.	Límite de cuantificación	70

VI. FASE EXPERIMENTAL.

6.1.	Antecedentes	71
6.2.	Desarrollo de experimento	72
6.3.	Calibración del instrumento empleado	77
6.3.1	Metodología. Determinación de metales en agua potable, residual y residual tratada	77
6.3.2.	Espectrofotometría de absorción atómica por generación de hidruros (As)	77
6.3.3.	Espectrofotometría de absorción atómica por vapor frío para cuantificación de mercurio (Hg).	78
6.4.	Optimización de las condiciones de operación	80
6.5.	Material e instrumentos de trabajo	82
6.6.	Preparación de estándares y reactivos	83
6.7.	Preparación de blancos de reactivo y curva de calibración	84
6.8.	Tratamiento de muestras	85
6.8.1.	Muestras residuales y residual tratada	87

VII. ANALISIS DE RESULTADOS.

7.1.	Determinación de mercurio en agua potable, residual y residual tratada empleando el método de generación de hidruros y vapor frío	90
------	--	----

7.1.1. Linealidad del sistema	90
7.1.2. Precisión del sistema	91
7.1.3. Linealidad del Método	92
7.1.4. Exactitud y Repetibilidad al 100%	95
7.1.5. Precisión (Reproducibilidad)	97
7.1.6. Límite de detección y cuantificación	99
7.2. Determinación de arsénico en agua potable, residual y residual tratada	100
7.2.1. Linealidad del sistema	100
7.2.2. Precisión del sistema	101
7.2.3. Linealidad del Método	102
7.2.4. Exactitud y Repetibilidad al 100%	104
7.2.5. Precisión (Reproducibilidad)	107
7.2.6. Límite de detección y cuantificación	109
7.2.7. Muestras reales de agua residual y residual tratada	110
7.2.8. Muestras reales de agua potable	113
VIII. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	119
IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	120
X. CONCLUSIONES	122
XI. ANEXO	124
XII. BIBLIOGRAFÍA	137

I. RESUMEN.

En los últimos años la generación y el volumen de los residuos peligrosos se ha incrementado notablemente, lo anterior se debe en gran parte al crecimiento poblacional e industrial que cada vez generan más cantidades considerables de subproductos y desechos que resultan de sus diferentes procesos (urbano o industrial), mismos que en muchas ocasiones debido a su composición y características se vuelven difíciles de manejar ya que no pueden ser liberados de manera directa al drenaje o a corrientes de agua por su grado de peligrosidad, es decir, atenta contra el equilibrio ecológico.

Aunado a lo anterior se encuentra la falta de infraestructura y más aún el burocratismo en los tramites que imponen las autoridades para su disposición final.

Por lo tanto en el presente trabajo se pretende optimizar y validar un método cuantitativo para la determinación de metales pesados (Mercurio y Arsénico) en agua potable, residual y residual tratada que cumpla con las disposiciones de las Normas Oficiales Mexicanas.

Debido a lo anterior el desarrollo experimental esta basado en un método analítico utilizando curva de calibración con sistema manual (de lote) por Absorción Atómica para la generación de hidruros y vapor frío, así como también se hace referencia a otros diferentes sistemas disponibles para el mismo fin.

Inicialmente se tratan los aspectos sobre generalidades, propiedades y características del agua, daños ambientales y a la salud; así como algunos usos y aplicaciones del mercurio y arsénico en la industria. Una vez establecido lo anterior, se trata el tema en un panorama general de la estructura del sistema legal con respecto a la legislación ambiental en México, también se hace referencia a la normatividad vigente aplicable a los rubros estudiados (calidad del agua potable, residual y residual tratada); así como al método espectrofotométrico por Absorción Atómica.

A continuación se presentan los elementos relacionados a la teoría de la espectrofotometría de Absorción Atómica. En el siguiente apartado se proporcionan los diferentes métodos de los sistemas de generación de hidruros y vapor frío; así como sus ventajas y desventajas.

Una vez establecido en forma general la parte teórica se inicia la conceptualización de las definiciones básicas aplicables a la validación de métodos analíticos. Con base a lo anterior se desarrolla una metodología de trabajo a seguir que constituye esencialmente la realización de la fase experimental.

Por ultimo se proporciona el reporte de resultados finales obtenidos en la optimización y validación del método cuantitativo para mercurio y arsénico en agua potable, residual y residual tratada por Absorción Atómica y se establecen las conclusiones del trabajo, destacándose la importancia de detectar a tiempo posibles contaminantes en los diferentes tipos de aguas tratadas en este trabajo

· II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido al crecimiento poblacional en el Distrito Federal se hace necesario abastecer de agua para uso y consumo humano con calidad adecuada para prevenir y evitar la transmisión de enfermedades y daños a la salud; vigilar así mismo la concentración de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano y municipal.

En el presente desarrollo experimental se pretende optimizar y validar un método que sea reproducible y repetible independientemente el día y/o analista que lo desarrolle, el cual nos permita evaluar la calidad del agua potable, residual y residual tratada y dar una posible solución al grave problema de contaminación del agua. Básicamente la técnica se enfoca a detectar y cuantificar metales pesados (Arsénico y Mercurio) provenientes de aguas residuales de las descargas de las industrias en general, con el fin de hacer que las industrias contaminantes cumplan con las Normas Oficiales Mexicanas, las cuales establecen límites máximos permisibles de contaminantes.

Así como también vigilar la calidad del agua potable que es suministrada a los habitantes del Distrito Federal.

La técnica de generación de hidruros y vapor frío establece límites de detección y límites de cuantificación en el orden de $\mu\text{g/L}$. Debido a que los límites de detección dependen de la sensibilidad del instrumento y de cada elemento se hace necesario determinarlos en forma experimental, así mismo es necesario validar la técnica analítica que más convenga para dicho fin.

III. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Establecer mediante Generación de Hidruros (Arsénico) y Vapor Frío (Mercurio) por Absorción Atómica el procedimiento que permita evaluar la calidad del agua potable, residual y residual tratada; así como comprobar por medio de la validación estadística para métodos espectrofotométricos que el método validado cumple con los requisitos estadísticos de precisión (reproducibilidad y repetibilidad) y exactitud (% de recobro) para lo que fue diseñado.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Establecer límites de detección a nivel traza (ppb) en el método analítico desarrollado utilizando el equipo Analyst-300 Perkin-Elmer acoplado a un Generador de Hidruros MHS-10.
- Establecer límites de cuantificación en el método analítico desarrollado utilizando el equipo Analyst-300 Perkin-Elmer acoplado a un Generador de Hidruros MHS-10.
- Comprobar la Exactitud y precisión del método mediante el análisis de controles de calidad preparados a partir de estándares certificados; así como comprobar con muestras reales de agua potable, agua residual y agua residual tratada de algunos sitios característicos seleccionados del Distrito Federal la reproducibilidad, repetibilidad y % de recobro de los datos obtenidos.
- Comprobar el nivel de concentración promedio de arsénico en agua potable, residual y residual tratada empleando la técnica de Absorción Atómica con generación de hidruros para muestras reales analizadas en dos diferentes días.
- Comprobar el nivel de concentración promedio de mercurio en agua potable, residual y residual tratada empleando la técnica de Absorción Atómica con vapor frío para algunas muestras reales analizadas en dos diferentes días.

IV. HIPOTESIS DE TRABAJO

Como consecuencia de la contaminación del Agua potable, residual y residual tratada es necesario evaluar el grado de contaminación a través de técnicas capaces de cuantificar las concentraciones de metales pesados presentes en muestras de sitios característicos del Distrito Federal las cuales pueden ser determinadas a través del método de generación de hidruros y vapor frío empleando la técnica de Absorción Atómica, obteniendo para este método límites de detección y de cuantificación mas apropiados, los cuales deben de obtenerse de un procedimiento de validación de métodos analíticos que nos permitan calcular con exactitud y precisión aceptables la concentración real de algunas muestras seleccionadas, para verificar la confiabilidad y aceptación del método que se desea validar.

Una forma de asegurar que los resultados obtenidos son confiables en el proceso de validación se debe proceder a un análisis de las muestras sintéticas y reales en dos días y/o analistas diferentes, se debe establecer un análisis estadístico para comprobar que no existe variación entre día y/o analista diferente de los datos obtenidos de muestras adicionadas conocidas (sintéticas) los cuales deben cumplir con los criterios de aceptación establecidos para validación de métodos analíticos.

V. INTRODUCCION

El agua ha sido para el ser humano fuente de alimento, medio de transporte y sanidad, esto explica porque desde tiempos remotos las civilizaciones se desarrollaron donde predominaba el agua ^[1].

Su disponibilidad inmediata hace posible crear un ambiente higiénico que evita o limita la propagación de diferentes enfermedades en el hombre y animales. Además habitar a orillas de un cuerpo de agua, facilita su utilización para el riego agrícola y para transportar los residuos que son vertidos por la población ^[2].

El crecimiento poblacional acentuado, la mayor demanda de agua para los nuevos campos agrícolas, el gran desarrollo industrial, han provocado que los recursos naturales sean insuficientes, tanto para abastecer al núcleo poblacional como para recibir los residuos sin modificar la flora y fauna de los ríos y mares ^[3].

El problema de la contaminación del agua en México es palpable ya que al ser un país que presenta diferentes características geográficas y climatológicas ha ocasionado que sus recursos naturales estén concentrados en áreas definidas; esto aunado al crecimiento económico y social hace que se agraven y multipliquen los problemas derivados de la contaminación del agua que, junto con la creciente escasez y el desperdicio tienen como consecuencias diversos problemas de abastecimiento, por lo cual los mantos freáticos son sometidos a una sobre explotación, principalmente en la época de estiaje, por otro lado, la falta de apoyo económico para aumentar y administrar los recursos hídricos hacen de esta situación un problema crítico ^[4].

En una ciudad tan poblada como la ciudad de México, no es posible lograr un abasto eficiente de agua, sobre todo si se tiene en cuenta que la cuenca de México ocupa solo el 0.03% de la superficie total del país y en esta superficie habita el 22% de la población ^[5]; población que al ir creciendo requiere mayor cantidad de agua. Actualmente la zona metropolitana de la Cd. de México consume por día de 57 a 63 m³/seg, 80% proviene del subsuelo y solamente 20% de cuerpos superficiales. Datos que podrían variar de persistir el ritmo de crecimiento de la población. De ser así el consumo de agua aumentaría a 240.1 m³/seg. en el año 2000 ^[6].

A nivel nacional se extraen anualmente 185 Km³ de aguas superficiales y subterráneas para los diversos usos, lo cual representa 43% del volumen total anual de agua renovable ^[7].

Tabla 1. Extracción, consumo, descarga anual a nivel nacional y volumen total de agua renovable.

USO	EXTRACCIÓN (Km ³)	Consumo (Km ³)	DESCARGA (Km ³)	Volumen total de agua renovable (%)
Agrícola	55.5	46.6	8.9	30
Industrial	9.3	6.7	5.6	5
Urbano	7.4	3.5	3.9	4
Hidroeléctrico	-128.8	-----	-----	61
Total	185	53	19.2	100

Fuente: Comisión Nacional del Agua, SARH, 1993

Las extracciones para uso agrícola se concentran en las entidades del norte y noroeste del país y en el bajo. De las extracciones para uso urbano 49% corresponden a las tres principales áreas metropolitanas del país, algunas ciudades del centro y ciudades de la frontera norte.

La cantidad de agua que no retorna a las corrientes una vez utilizada, es de 53 Km³ anuales, 88% de este volumen corresponde al sector agrícola, 7% al sector industrial y 5% a las poblaciones.

El agua residual que retorna a las corrientes con menor o mayor grado de carga contaminante suma menos de 20 Km³ al año. El sector agrícola genera 46% de este volumen y sus contaminantes son residuos agroquímicos y restos de suelos debido a la erosión. La industria genera 28% con una amplia gama de compuestos muchos de ellos contaminantes. El restante 26% se vierte a través de las descargas municipales con contenido de materia orgánica y bacteriológica, así como algunos tóxicos que provienen de las descargas industriales conectadas a las redes municipales de alcantarillado^[7].

La composición de las aguas residuales varía en cantidad y calidad según sea su origen (urbano o industrial). Estas aguas contienen gran cantidad de elementos contaminantes.

La EPA (Environmental Protection Agency) ha identificado aproximadamente 129 contaminantes de alto riesgo, orgánicos e inorgánicos que han sido clasificados en 65 clases. La selección se ha hecho con base en su conocida o supuesta acción cancerígena, mutagénica y tóxica. Algunos de ellos son arsénico, selenio, bario, cadmio, cromo, mercurio, plomo, plata, benceno, etil-benceno, compuestos halogenados, pesticidas, herbicidas e insecticidas.

Debido a la gran diversidad de contaminantes presentes en las aguas residuales es necesario realizar una caracterización física, química y biológica ya que esto permite determinar la mejor alternativa para reducir la concentración de los contaminantes y seleccionar un diseño apropiado de colección, tratamiento, reutilización o desecho de estas aguas^[8].

Los recursos acuíferos dulces se han sometido a una presión ambiental grave que se acrecienta cada vez más. A nivel mundial, alrededor de dos tercios de las extracciones se utilizan para la

agricultura y cerca de un cuarto para la industria. Hacia finales del siglo, las extracciones para la agricultura aumentaron levemente y las correspondientes a la industria es probable que se duplique, el desarrollo industrial y el crecimiento demográfico incrementarían la descarga de agentes contaminantes de agua dulce, a menos que los gobiernos intensifiquen sus esfuerzos para tratar las aguas residuales o prevenir su contaminación.

La protección del agua en lo que se refiere a calidad y cantidad es prioritaria y es por ello que para el bienestar de la población las aguas subterráneas, superficiales, de manantiales, etc. que sirven para cubrir las necesidades de agua potable deben ser protegidas de la mejor forma posible de impurezas y deterioro en su calidad ^[9].

Por la problemática que representa el abastecimiento de agua potable así como por la generación de una gran cantidad de aguas residuales, es necesario evaluar los niveles de concentración en estas dos clases de agua y hacer un seguimiento. Para lograr tal objetivo es necesario organizar programas de monitoreo que estén orientados a lograr el bienestar y salud del hombre, además de la protección al ambiente ^[10]. Por ello es necesario mantener una vigilancia extrema y continua para certificar la calidad del agua potable que abastece la población; así como el agua residual y residual tratada con el objeto de evaluar su cumplimiento con la Normatividad Mexicana.

Parte de esta vigilancia corresponde al análisis químico y físico de muestras que representan sitios característicos en la red hidráulica. Existen algunos metales los cuales son comunes y no es dañino encontrarlos en el agua, como es el caso del sodio, potasio, magnesio, calcio y silicio, pero existen otros que se conocen con el nombre de metales tóxicos, pertenecientes al grupo de metales pesados como mercurio, arsénico, zinc, níquel cobre entre otros.

Los efectos por la presencia de estos metales pesados considerados como contaminantes en el agua son a mediano plazo, sin embargo su toxicidad a nivel crónico consideran efectos carcinógenos y de morbilidad fundamentalmente, por lo que la adecuada, rápida y eficiente determinación de la concentración de estos elementos presentes en las aguas se hace estrictamente necesaria.

Por esto es de gran importancia en el presente trabajo la cuantificación de Arsénico y Mercurio en agua (**potable, residual y residual tratada**) mediante técnicas de Espectrofotometría de Absorción Atómica la cual nos permite conocer los niveles de concentración presentes en una muestra específica como puede ser de pozos, tanques, rebombes, manantiales, lumbreras, canales colectores, Plantas de tratamiento, plantas de bombeo, etc.

La cuantificación de metales se realiza por espectrofotometría de absorción Atómica. Las muestras analizadas por esta técnica reciben una preparación previa, pueden o no requerir de una digestión. Y se efectúan a nivel traza en valores de $\mu\text{g/L}$.

Recientemente la técnica de Absorción Atómica para el análisis de metales ha ganado preferencia debido a su relativa facilidad, exactitud y especificidad. La precisión y exactitud obtenidas para el método realizado han demostrado que los resultados obtenidos por Absorción Atómica son más confiables que los obtenidos por métodos colorimétricos.

La técnica se fundamenta en los principios de Espectrofotometría de Absorción Atómica con generación de hidruros para la determinación de Arsénico y de vapor frío para la determinación de Mercurio.

CAPITULO 1.

1.1 GENERALIDADES.

No hace mucho, el análisis del agua consistía casi únicamente en identificar los elementos naturales y en determinar ciertas características de la contaminación orgánica. Después, debido al aumento de la contaminación, se determinaban los elementos tóxicos de origen mineral, el aumento de la utilización de compuestos orgánicos en la industria y agricultura vino a complicar el problema. Por ello es necesario desarrollar métodos analíticos cada vez más específicos, límites de detección del orden de ppm ó ppb. Simultáneamente se está creando toda una tecnología instrumental con la que se obtienen cada vez mejores resultados.

Cada etapa del abastecimiento, cada problema de contaminación, requieren de un mejor conocimiento de los componentes normales o accidentales del agua, y además paralelamente constituye un factor de desarrollo analítico. Hace casi treinta años que aparecía la primera edición de " El análisis del agua ". En aquella época a los problemas del medio ambiente no se les daba atención y el control del agua no era un tema interesante para los proyectistas del futuro. El número de laboratorios especializados en hidrología era reducido y los medios tanto en material como en personal muy limitados. Corresponde a esta época del estudio del agua, la puesta al día de numerosas técnicas analíticas. Estas debían contribuir al establecimiento del inventario de los recursos de aguas de alimentación, permitiendo al mismo tiempo la previsión de su elección en función de sus calidades respectivas.

Así al cabo de los años se han perfeccionado y extendido las técnicas que permiten el control de los elementos orgánicos y minerales tanto en lo que concierne a las aguas naturales como a las aguas residuales, y en particular para los elementos tóxicos y microcontaminantes orgánicos.

La evolución de los métodos de investigación analítica y el desarrollo de los materiales de análisis han llevado a dedicar un capítulo especial a los métodos instrumentales: espectrometría, absorción atómica, cromatografía de gases, polarografía, activación neutónica, etc. que reemplazan poco a poco a los métodos volumétricos y gravimétricos en excelentes condiciones de precisión y rapidez ^[11].

1.2 IMPORTANCIA DE LA CALIDAD DEL AGUA.

La importancia del agua en la economía humana esta en aumento constante. El abastecimiento de agua dulce se hace cada vez más difícil, tanto en razón del crecimiento de la población y de su nivel de vida como del desarrollo acelerado de las industrias modernas. Bajo la presión de las considerables necesidades de la civilización moderna, se está pasando del empleo de las aguas de manantiales y acuíferos, a una utilización cada vez más intensa de las aguas superficiales.

Paralelamente se desarrollan las investigaciones sobre las aguas subterráneas, los métodos de recuperación, y existe una preocupación cada vez mayor por la desalinización del agua del mar. Simultáneamente, las causas de la contaminación son muy extensas; ésta se hace más masiva, más variada, más perjudicial, por lo que se ha escrito que “el tiempo de los ríos ha acabado, el de las alcantarillas comienza” .

La contaminación permanente está ligada a los desechos industriales, a las aguas residuales de origen urbano, el empleo en la agricultura de pesticidas y abonos; se añade además la contaminación ocasional debida a los vertidos intermitentes o a los accidentes de transporte. Prácticamente, cuando más disminuye la cantidad del agua más indispensable es la necesidad de proceder a frecuentes y extensos controles.

1.3 PROPIEDADES DEL AGUA.

De común acuerdo con lo adoptado por los ingenieros sanitarios y por otros miembros de la comunidad científica, la palabra agua se utiliza como sinónimo de la solución / suspensión acuosa diluida de compuestos orgánicos e inorgánicos que constituyen los diversos tipos de sistemas acuáticos. El american Heritage Dictionary of the English Language* hace una distinción precisa respecto a la palabra agua en sus tres primeras acepciones:

AGUA. 1. Líquido incoloro, casi inodoro e insípido, H₂O, esencial para la vida animal y vegetal y el más empleado de los disolventes. Punto de fusión 0°C (32°F), punto de ebullición 100°C (212°F), gravedad específica (4°C) 1.0000, peso por galón (15°C) 8.337 libras. 2. Cualquiera de las diversas formas de agua como la lluvia. 3. Cualquier cuerpo o depósito de agua como el mar, un lago, río o corriente¹¹¹ .

1.4 DAÑOS AMBIENTALES Y A LA SALUD.

El agua representa uno de nuestros más preciados recursos, pues, además de ser indispensable para todos los seres vivos y de formar parte de la materia viva, es utilizada en casi todas las actividades humanas.

Los usos que el hombre ha dado al agua son múltiples, sea como medio de transporte o como base para los alimentos; para riego o para beber; para su aseo en general, o para la industria; para la generación de energía o para fines recreativos.

De esta manera, para poder utilizar el agua es preciso que tenga una calidad aceptable para el uso a que se destina. Desafortunadamente, el hombre ha abusado de las aguas del planeta utilizándolas como vehículo de sus desechos, en forma tal que sus actividades, particularmente durante los últimos tiempos han ido degradando paulatinamente el medio ambiente acuático.

Las grandes ciudades son, por supuesto, una de las principales fuentes de contaminación de las aguas, a causa de la extremada concentración de personas, por unidad de área, que requieren y disponen de una gran cantidad de este recurso; luego de usarlo es evacuado en forma de aguas negras que se mezclan con las corrientes naturales y llegan finalmente a los grandes depósitos marinos.

Consecuentemente los contaminantes que llegan a las aguas continentales son muy diversos y pueden alterar las características físicas, químicas o biológicas de los acuíferos receptores aparte de ser común que se presenten casos de sinergia o de antagonismo, al concurrir varios contaminantes. Es cierto que existen algunos de efecto limitado y de poco alcance, como algunas partículas sedimentables o ciertos colores, y que otros tienen un efecto perjudicial transitorio, aunque muy severo; tales como la temperatura y la materia orgánica putrecible. Esta última responsable de la disminución del contenido de oxígeno, es evaluada por medio de la DBO, que ocasiona graves daños sobre la flora y la fauna, pero a la larga va a ser descompuesta, desapareciendo de esta manera los daños causados al medio. En cambio, hay otros que representan prácticamente la destrucción del ecosistema acuático, y entrañan graves peligros para las personas que pudieran consumir esas aguas o sus productos, puesto que en ocasiones persisten en el medio por largo tiempo; tal es el caso de los metales pesados, ciertos plaguicidas, los cianuros, hidrocarburos y el fenol.

Los metales pesados entre los que destacan el plomo, cadmio, mercurio y arsénico tienen como características comunes la elevada toxicidad de sus sales solubles que pueden ser acumuladas por los organismos que los han absorbido. Estos a su vez, pueden entrar a la cadena alimenticia que termina en el aparato digestivo del hombre, con sus trágicas secuelas de ceguera, amnesia, raquitismo ^[12].

El mercurio ha acaparado la atención en los últimos años debido a que ha sido causa de tragedias como la de bahía de Minamata, en donde hasta 1967 se reportaron 111 casos de envenenamiento con 41 muertos.

Se ha observado que el mercurio es sumamente tóxico cuando alcanza ciertas concentraciones que se presentan en las últimas etapas de la cadena alimenticia, es decir, en los peces y en el hombre; a los primeros ocasiona desde alteraciones en los epitelios branquial y dérmico, hasta la muerte; al segundo alteraciones de la mucosa intestinal e inhibición de ciertas enzimas; en mujeres embarazadas puede causar trastornos teratogénicos graves, provoca daños celulares que se piensa pueden ocasionar alteraciones genéticas, algunas severas lesiones renales y del sistema nervioso central y aun la muerte. Este metal es vertido en afluentes de varias industrias químicas de producción de cloro, fábricas de ciertos fungicidas y de pintura a prueba de hongos, fábricas de determinados plásticos, refinerías, minas de cinabrio y en la extracción de oro y plata por amalgama.

Otro elemento conocido desde la antigüedad como veneno, y que fue utilizado por muchas personas a través de la historia para deshacerse de algunos prójimos, es el arsénico, el cual se encuentra presente en las aguas residuales de fábricas de vidrio, de pinturas de anilinas, de ciertos productos farmacéuticos, de papel, etc. También es componente de algunos insecticidas y herbicidas que al llegar a las aguas las contaminan. Es sumamente tóxico

para todas las formas de vida pues se combina con los grupos sulfhidrilos de las enzimas e interviene en el metabolismo celular. En el hombre produce lesiones digestivas, en vegetales en pequeñas cantidades, estimula su crecimiento, pero el exceso agudiza la reducción de productividad ^[12].

Arsénico. El carácter altamente tóxico (carcinógeno y mutágeno) de los compuestos arsenicales exige precauciones especiales para preservar la salud de las personas que trabajan en las fábricas que producen o tratan tales compuestos (para la exposición de los trabajadores es de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire). Además, el peligro de envenenamiento arsenical no se limita a las personas que están en contacto diario con él durante su trabajo, sino que se extiende en mayor o menor grado al público en general. La extremada dispersión de indicios de arsénico en tantos materiales de uso común exige precauciones especiales, a veces en direcciones inesperadas. Por ejemplo hace algunos años se produjo en Inglaterra una epidemia de envenenamientos con arsénico por la cerveza fabricada con adición de glucosa, azúcar que se había fabricado empleado ácido sulfúrico que contenía indicios de arsénico. Probablemente el riesgo más grande se debe al uso muy general de insecticidas arsenicales, con el peligro consiguiente de comer frutas que no han sido lavadas; incluso después de lavadas, pueden contener suficiente arsénico para ser peligrosas si se comen sin pelar ^[13].

Mercurio La absorción de vapores o polvos mercuriales por el cuerpo humano fue reconocida hace ya bastante tiempo como nociva para la salud, pero sólo después de producirse numerosos accidentes se le dio importancia. Existen datos que muestran que hacia el año 1600 se tomaban precauciones contra este peligro, pero los métodos empleados eran rudimentarios y poco eficaces. Hoy, el envenenamiento con mercurio como enfermedad profesional tiene, por lo general, dos causas: descuidos en el trabajo o en los hábitos del trabajador o falta de comprensión de la importancia del peligro. Todas las personas que trabajan habitualmente con mercurio están expuestas a este riesgo y deben tomar precauciones adecuadas, pues incluso la exposición incidental puede resultar peligrosa si las condiciones del medio ambiente son favorables. El peligro no se limita a los que trabajan cerca de los hornos de destilación o los condensadores de las plantas de mercurio, que pueden aspirar los vapores procedentes de una fuga en el sistema ^[13]
[14]

Donde quiera que exista mercurio expuesto al aire, está presente el riesgo que representan sus vapores, pues si bien la tensión de vapor del mercurio a la temperatura ambiente es baja, es suficiente para ser peligrosa. Hay diferentes opiniones en lo que respecta a la concentración de vapor de mercurio que hace que el aire no pueda respirarse sin peligro. En California, el límite tolerado es 0.15 mg/m^3 ^[13].

En la explotación de las minas, el envenenamiento con mercurio puede deberse a la respiración del polvo del mineral o a los vapores de mercurio si el mineral contiene mercurio nativo; en la planta de tratamiento, el polvo y los vapores pueden encontrarse en cualquier fase del trabajo. En la manipulación del metal acabado, ya sea en la planta de reducción o en operaciones científica o técnicas, el principal riesgo es la aspiración de los vapores, especialmente en habitaciones en las cuales se ha derramado el mercurio, ya que es casi imposible hacer una limpieza completa, y cualesquiera residuos que queden siguen contaminando el aire durante un tiempo indefinido ^[13].

1.5 CARACTERÍSTICAS DE ARSÉNICO Y MERCURIO.

1.5.1 Arsénico.

El arsénico, símbolo As, número atómico 33, peso atómico 74.91, ésta colocado en el grupo V de la tabla periódica. A pesar del peso atómico fraccionado asignado al arsénico, sólo se conoce una forma isotópica estable. Con cinco electrones en la capa exterior del átomo, el arsénico muestra números de valencia de -3, +3 y +5.

Aunque suele clasificarse como elemento no metálico o metaloide, el arsénico forma normalmente cristales metálicos de color gris acero y se llama "arsénico metálico". El trióxido, As_4O_6 o As_2O_3 , se designa comercialmente con el nombre de "arsénico blanco" o simplemente "arsénico", confusión que tiene importancia por ser el óxido la principal forma en que se produce y se usa el elemento. Por su actividad como veneno, son muchos sus usos comerciales. El elemento arsénico en si mismo no es venenoso.

Propiedades físicas y Químicas.

Constantes Las propiedades físicas del arsénico comprenden δ . 5.73 gr/cm³ (forma cristalina), el arsénico sólo puede fundirse bajo presión, p. f. 814°C a 36 atm., calor esp. 0.078 a 18°C ó 0.0822 en el intervalo 0 - 100°C., dureza mineralógica (escala de Mohs), 3.5, dureza binell, 147. A la presión normal el metal sublima sin fundirse; la vaporización se manifiesta a 100°C., es rápida a 450°C., y la presión de vapor llega a 760 mm a la temperatura de 604.3°C. El calor latente de sublimación es de 60 cal / gramo. La forma normal de los cristales de arsénico es el tipo romboédrico del sistema hexagonal, con dos átomos en una célula unitaria. Clasificado por el sistema de Schönflies ^[14].

Reacciones. El arsénico tiene mediana actividad química. No se altera en el aire seco, pero se oxida lentamente en el aire húmedo. Cuando se calienta, arde con llama blanca azulada, despidiendo humos densos de trióxido de arsénico que tienen olor característico a ajos. El ácido nítrico oxida el arsénico transformándolo primero en trióxido y después en pentóxido, As₂O₅ (As₂O₃). El metal es insoluble en ácido sulfúrico diluido, pero se disuelve en el ácido concentrado y caliente. El ácido clorhídrico ataca débilmente al arsénico. El cloro se combina directamente con él en caliente y forma el tricloruro. Calentando con azufre, forma varios sulfuros, según proporciones empleadas. El arsénico posee muchas de las propiedades generalmente consideradas como características de los metales y propiedades de metaloide. Es fuertemente anfótero y forma arsenitos, arseniatos y otros derivados ácidos más complejos ^[14].

El arsénico se caracteriza en el método usual de análisis cualitativo por precipitación con los metales del grupo II, en forma de sulfuro amarillo, As₂S₃, en solución ácida. La valoración del arsénico suele hacerse por oxidación yodimétrica del estado trivalente al pentavalente. El arsénico puede separarse del antimonio, el estaño y otros metales pesados por la volatilidad del tricloruro de arsénico a temperaturas no superiores a 120°C. en corriente de cloruro de hidrogeno. Pueden detectarse cantidades muy pequeñas de arsénico, de 0.001 a 0.5 mg, por medio de las pruebas de Marsh o de Gutzeit, que se basan en la producción de arsenamina por reducción con zinc en solución ácida o alcalina. En la prueba de Marsh, el gas formado, después de eliminar el ácido sulfhídrico, se pasa a través de un frasco de desecación a un tubo de vidrio fuertemente calentado que tiene un estrechamiento, en el cual se descompone la arsenamina y forma un "espejo" negro de arsénico, soluble en hipoclorito de sodio. En la prueba de Gutzeit, se hace pasar el gas sobre papel impregnado de cloruro mercúrico, en el que la arsenamina produce una mancha parda. Las operaciones tienen que realizarse en condiciones minuciosamente reguladas, que se describen en las obras de análisis químico ^[14].

Aplicaciones.

El arsénico y sus compuestos tienen pocas aplicaciones basadas en sus propiedades químicas y físicas, pero el 80% del consumo en los últimos años consiste en aplicaciones basadas en su toxicidad. De la importante proporción de arsénico blanco empleado en la fabricación de insecticidas, la mayor parte se convierte en arseniato de calcio y arseniato de plomo. El uso más importante del arsénico blanco en la industria es en la fabricación del vidrio, que durante 1941-1944 usó el 5% del arsénico vendido, y si no hubiera sido por las restricciones, es probable que hubiera doblado esa cifra. Los preparados farmacéuticos constituyen una partida importante desde el punto de vista sanitario, pero sólo exige una fracción de 1% del arsénico del comercio.

- El arsénico metálico se usa en aleación con el plomo para fabricar perdigones: 0.5% de arsénico en el plomo aumenta la tensión superficial, con lo cual salen más redondos los perdigones, y como además reduce bastante el punto de fusión, el metal líquido tiene más tiempo para que la tensión superficial actúe antes de la solidificación. Al cobre, al latón y a los metales para cojines se les añaden a menudo pequeños porcentajes de arsénico. Los virolitos de las locomotoras, los tubos de cobre sin soldadura para calderas, condensadores y las placas de los hogares de las locomotoras se hacen con cobre que contiene de 0.25 a 0.50% de arsénico. En la mayoría de las aleaciones sólo puede ponerse un pequeño porcentaje de arsénico, porque en cantidades más grandes comunica a la aleación la fragilidad tan característica del metal puro [14], [15].

Podríamos decir que el arsénico es uno de los ejemplos más notables de un pequeño grupo de metales, que como elementos casi no tienen ningún uso, y en cambio contribuyen al bienestar y al progreso de la humanidad en forma de diversos compuestos, que en el curso de su empleo se disipan completamente. En lo que respecta al arsénico, no hay ninguna reserva de metal en uso de la que pueda echarse mano para la recuperación a medida que la forma original se desgasta, sino que cada año hay que abastecer toda la demanda con materias nuevas.

Compuestos.

Los compuestos de arsénico se han empleado en medicina desde tiempos muy remotos. Hipócrates (460 - 377 a. de c.) recomendaba el sulfuro en forma de pasta para los abscesos ulcerativos. En Roma, Galeno (138 - 201) prescribía preparados semejante de arsénico para las enfermedades de la piel. Avicena (980 - 1037) creía que los compuestos de arsénico eran útiles incluso para tratar enfermedades infecciosas. En el siglo XV eran ya muy conocidos en Europa los preparados de arsénico. Por consiguiente, no debe sorprendernos su uso contra la sífilis, enfermedad que apareció al volver a Europa los marineros de Colón. El uso general de los compuestos arsenicales en medicina en esa época era empírico y tradicional; éstos y otros medicamentos no se investigaron sistemáticamente hasta el siglo XVII. Hacia fines del siglo XVIII, el conocimiento de su toxicidad produjo en Europa una verdadera fobia del arsénico. Este se había convertido ya en el agente favorito del envenenador profesional. A pesar de esto, la solución de Fowler (solución de arsenito potásico), que se introdujo por ese tiempo, fue aceptada en las farmacopeas y todavía figura en el Formulario Nacional de los Estados Unidos (N.F.X) y en la Farmacopea Británica [14].

Como metaloide, el arsénico forma muchos compuestos covalentes. Como era de esperar por la posición del arsénico en el sistema periódico, los ácidos del arsénico son mucho más débiles que los de nitrógeno y fósforo; en realidad, el trióxido de arsénico As_2O_3 (As_2O_3), es anfótero. El estado de oxidación del arsénico es +3 en sus compuestos más estables, salvo en los arseniatos, en los cuales es +5. Los arseniatos y los arsenitos de metales alcalinos son solubles en agua, pero casi todos los demás compuestos de arsénico son insolubles, muy poco solubles o se descomponen en el agua. Los compuestos de arsénico son muy venenosos y se emplean mucho como insecticidas, fungicidas y Herbicidas. Los arseniatos y los arsenitos son los compuestos arsenicales más importantes para esos fines. Algunos compuestos orgánicos de arsénico son medicamentos importantes, otros, en particular las arsinas, se han empleado como gases venenosos ^[14].

1.5.2 Mercurio.

El mercurio, símbolo Hg, número atómico 80, peso atómico 200.61, está en el período VI y grupo IIB del sistema periódico, horizontalmente entre el oro y el talio y verticalmente debajo del cadmio. Aunque hay varios elementos raros con una constitución isotópica compleja, entre los metales comunes sólo el mercurio, el cadmio y el estaño tienen tan alto grado de complejidad; en el estaño hay 10 isótopos. Además de los siete isótopos normales del mercurio, se han producido varios isótopos radiactivos artificiales, con número de masa que oscilan entre 195 y 205 y tiempos de semidesintegración que varían entre una fracción de segundo y 51.5 días. El átomo de mercurio muestra números de valencia 1 y 2 ^[14].

Propiedades físicas y Químicas.

Constantes físicas. El mercurio es el único metal líquido a las temperaturas ordinarias; se solidifica a $-38.87^{\circ}C$. y hierve a $356.9^{\circ}C$. Tiene color blanco de plata con un ligero matiz azulado. Su densidad a $0^{\circ}C$. es 13.596, y en el estado sólido a $-38.8^{\circ}C$. es 14.193. Cuando se solidifica, el metal se contrae, cristaliza en el sistema romboédrico y es muy dúctil.

El mercurio tiene un calor latente de fusión de 2.82 cal/g y un calor latente de vaporización de 65 cal/g. En virtud de su uso en los termómetros, la dilatación cúbica es un carácter físico importante. En todo el intervalo líquido, la dilatación cúbica es expresada por la ecuación:

$$V_t = V_0 (1 + 0.18182 \times 10^{-3} t + 0.0078 \times 10^{-6} t^2).$$

El calor específico varía mucho con la temperatura; en el estado sólido aumenta desde 0.00319 cal/g a $-75.6^{\circ}C$. hasta 0.0037 a $-40^{\circ}C$.; pero en el estado líquido la variación con la temperatura se invierte, bajando desde 0.0339 a $-36.7^{\circ}C$., aunque no de modo uniforme. El calor es el mismo desde $-75.6^{\circ}C$. hasta $50^{\circ}C$.

La presión de vapor del mercurio, como algunos de sus otros caracteres físicos, se comporta con alguna irregularidad. Para valores exactos debe usarse una tabla normal ^[14].

Como metaloide, el arsénico forma muchos compuestos covalentes. Como era de esperar por la posición del arsénico en el sistema periódico, los ácidos del arsénico son mucho más débiles que los de nitrógeno y fósforo; en realidad, el trióxido de arsénico As_2O_3 (As_2O_3), es anfótero. El estado de oxidación del arsénico es +3 en sus compuestos más estables, salvo en los arseniatos, en los cuales es +5. Los arseniatos y los arsenitos de metales alcalinos son solubles en agua, pero casi todos los demás compuestos de arsénico son insolubles, muy poco solubles o se descomponen en el agua. Los compuestos de arsénico son muy venenosos y se emplean mucho como insecticidas, fungicidas y Herbicidas. Los arseniatos y los arsenitos son los compuestos arsenicales más importantes para esos fines. Algunos compuestos orgánicos de arsénico son medicamentos importantes, otros, en particular las arsinas, se han empleado como gases venenosos ^[14].

1.5.2 Mercurio.

El mercurio, símbolo Hg, número atómico 80, peso atómico 200.61, está en el periodo VI y grupo IIB del sistema periódico, horizontalmente entre el oro y el talio y verticalmente debajo del cadmio. Aunque hay varios elementos raros con una constitución isotópica compleja, entre los metales comunes sólo el mercurio, el cadmio y el estaño tienen tan alto grado de complejidad; en el estaño hay 10 isótopos. Además de los siete isótopos normales del mercurio, se han producido varios isótopos radiactivos artificiales, con número de masa que oscilan entre 195 y 205 y tiempos de semidesintegración que varían entre una fracción de segundo y 51.5 días. El átomo de mercurio muestra números de valencia 1 y 2 ^[14].

Propiedades físicas y Químicas.

Constantes físicas. El mercurio es el único metal líquido a las temperaturas ordinarias; se solidifica a $-38.87^{\circ}C$. y hierve a $356.9^{\circ}C$. Tiene color blanco de plata con un ligero matiz azulado. Su densidad a $0^{\circ}C$. es 13.596, y en el estado sólido a $-38.8^{\circ}C$. es 14.193. Cuando se solidifica, el metal se contrae, cristaliza en el sistema romboédrico y es muy dúctil.

El mercurio tiene un calor latente de fusión de 2.82 cal/g y un calor latente de vaporización de 65 cal/g. En virtud de su uso en los termómetros, la dilatación cúbica es un carácter físico importante. En todo el intervalo líquido, la dilatación cúbica es expresada por la ecuación:

$$V_1 = V_0 (1 + 0.18182 \times 10^{-3} t + 0.0078 \times 10^{-6} t^2).$$

El calor específico varía mucho con la temperatura; en el estado sólido aumenta desde 0.00319 cal/g a $-75.6^{\circ}C$. hasta 0.0037 a $-40^{\circ}C$.; pero en el estado líquido la variación con la temperatura se invierte, bajando desde 0.0339 a $-36.7^{\circ}C$., aunque no de modo uniforme. El calor es el mismo desde $-75.6^{\circ}C$. hasta $50^{\circ}C$.

La presión de vapor del mercurio, como algunos de sus otros caracteres físicos, se comporta con alguna irregularidad. Para valores exactos debe usarse una tabla normal ^[14].

Otra propiedad física del mercurio que tiene interés práctico al mismo tiempo que científico es la tensión superficial. En virtud de su valor relativamente elevado (480.3 dinas/cm (la del agua es 75.6), el mercurio no moja el vidrio y forma un menisco invertido en un tubo capilar, caracteres que deben tenerse en cuenta cuando se usa el mercurio en barómetros y manómetros.

Reacciones Químicas. El mercurio puro es muy estable; a las temperaturas ordinarias no es afectado por el aire, el oxígeno, el dióxido de carbono, el óxido nítrico y el amoníaco. En el aire húmedo, el mercurio se oxida lentamente, revistiéndose con una película de óxido mercurioso, sin embargo en la mayoría de los casos de formación por película de óxido sobre el mercurio, esta es el resultado de la oxidación de vestigios de otros metales disueltos en el mercurio como impurezas y no del mercurio mismo. Cuando se calienta por largo tiempo en contacto con aire u oxígeno, se forma óxido mercurioso rojo que se descompone en mercurio y oxígeno si se eleva la temperatura por encima de 500°C. El azufre y los halógenos se combinan fácilmente con el metal, pero éste es moderadamente inactivo con los ácidos minerales^[14].

El ácido sulfúrico ataca al mercurio solamente cuando está concentrado y el ácido clorhídrico tiene poca acción sobre él. El mercurio se disuelve en ácido nítrico diluido y en el concentrado. Cuando es atacado por un ácido, suele formarse la sal mercuriosa si el mercurio está en exceso o si no se utiliza calor, y se forma la sal mercuriosa si hay exceso de ácido o cuando se calienta.

Para el análisis cuantitativo, el mercurio está incluido en el grupo I, juntamente con la plata y el plomo, con separación como cloruros. El cloruro de plomo es soluble en agua caliente, el cloruro de plata es soluble en amoníaco y el mercurio queda en forma de "un precipitado negro". El mercurio está en el grupo II, que es precipitado de una solución ácida por el ácido sulfhídrico. Hirviendo los sulfuros con ácido nítrico diluido, se disuelven todos los demás miembros del grupo y queda un residuo negro de sulfuro mercurioso. Otro tipo de separación para el grupo II se basa en el tratamiento del precipitado con una solución de sulfuro de sodio o amonio. Con el sulfuro de amonio, los sulfuros de arsénico, estaño y antimonio se disuelven, y quedan sin disolver los de mercurio, cobre, bismuto, cadmio y plomo (el plomo pasó al segundo grupo en forma de cloruro). Con sulfuro de sodio, el mercurio se disuelve también. Esta diferencia de solubilidad sirve para aislar el mercurio, pero hay otros métodos para separarlo de los otros metales del grupo. En las pruebas cualitativas al toque, el color azul oscuro que produce la difenilcarbazona, OC(NH.NH.C₆H₅)₂, en una solución neutra indica la presencia de mercurio mercurioso.

Para el análisis cuantitativo, el mercurio puede aislarse por métodos semejantes al procedimiento cualitativo, con las modificaciones que exija la presencia de otros elementos. Después de aislarlo, el método más común para la determinación del mercurio en sus compuestos es convertir el mercurio en forma divalente y valorarlo con solución volumétrica de tiocianato usando como indicador el ion férrico. Este método no da resultado con los haluros^[14].

Mercurio y sus aleaciones. El mercurio es uno de los metales de un grupo reducido para los cuales casi toda la demanda se relaciona con el metal propiamente dicho. Aunque se usa una proporción considerable de la producción de mercurio en forma de compuestos del elemento, todo el mineral se convierte primero en el metal, con el cual se preparan luego los compuestos. El mercado principal para el mercurio se relaciona solamente con el metal. La única excepción de alguna importancia es el uso de cantidades relativamente pequeñas de cinabrio de alta calidad para hacer el pigmento llamado bermellón.

De la misma manera que el término "latón" designa una serie de aleaciones de cobre y cinc, el término "bronce" se refiere a aleaciones de cobre y estaño.

Las aleaciones de mercurio con cualquier metal se llaman amalgamas. El número posible de amalgamas es muy grande, pero ninguna de ellas tiene uso comercial directo. Las aleaciones dentales se usan mucho como amalgamas, pero no se venden en esa forma; el dentista añade el mercurio cuando ha de usar la aleación; además, con el transcurso del tiempo, el mercurio de la amalgama se pierde gradualmente, de modo que el papel que desempeña el mercurio es sólo temporal. De manera análoga, el mercurio sirve como intermedio importante de varios procesos técnicos. El procedimiento de amalgamación para el tratamiento de los minerales de oro y plata fue el más empleado durante varios siglos, y todavía hoy se usa algo, especialmente en el beneficio del oro de los placeres. Se han ideado varias cubas electrolíticas, especialmente para la producción de sosa cáustica partiendo de una solución de sal, en las cuales el sodio es depositado sobre un cátodo de mercurio, con el cual se amalgama, y del cual se separa después en forma de hidróxido de sodio, regenerando el mercurio para el ciclo siguiente. En la síntesis del tetraetilplomo se

usa como sustancia reaccionante una amalgama de sodio, la cual sirve también en otros reacciones orgánicas. Podrían citarse otros casos en los cuales una amalgama es producto intermedio; pero no existe en el comercio las aleaciones de mercurio como tales aleaciones ^[14].

Mercurio como metal industrial. En lo pasado, se ha dado mucha importancia al mercurio como metal clave en un programa de guerra. En 1917, la mayor parte del consumo se destinó a fines militares; los fulminatos, los medicamentos mercuriales, las pinturas anti incrusantes para uso naval y el uso del mercurio en la fabricación del filtro para los cascos de guerra absorbieron la mitad aproximadamente del consumo anual. En 1947, esos mismos usos, aunque suplementados por algunas aplicaciones militares nuevas de importancia (guerra química, balas trazadoras y un nuevo tipo de pilas secas), exigieron una proporción mucho menor del consumo que en 1917. Entre tanto, la demanda del mercurio a aumentado tanto en los usos industriales que hoy es, como los otros metales comunes, primeramente un metal industrial, y los usos de guerra son simplemente una extensión de las aplicaciones industriales ordinarias ^[14].

Aplicaciones

Se dice a veces que el mercurio es el metal de los mil usos, y si se estudia la literatura del tema se encontrará que no es ninguna exageración. Esos usos pueden clasificarse en tres grupos: 1) Usos casi permanentes, en los cuales el metal es de uso continuo o repetido, sin pérdida apreciable; 2) usos con desperdicio, en que el metal pasa por ciclos repetidos con alguna pérdida por fugas, absorción o pérdidas químicas, que tiene que reponerse periódicamente añadiendo metal nuevo; 3) usos efímeros, en los cuales el metal se pierde completamente, sin que pueda esperarse la recuperación^[14].

El mercurio tiene aplicaciones industriales variadas:

- Fabricación de pilas eléctricas: dos productos que contiene mercurio son las pilas alcalinas y las de óxido de mercurio.
- Instrumentos de precisión, termómetros, barómetros, manómetros.
- Productos eléctricos: La fabricación de focos, tubos y bombillas consumió 2.2 toneladas de mercurio en 1993. Otra rama industrial que utilizó Hg como materia prima, 74 Kg, fue la dedicada a la fabricación, mantenimiento y reparación de anuncios luminosos y lámparas ornamentales, candiles y otros accesorios eléctricos (lámparas de descarga gaseosa de vapor de mercurio, lámparas y tubos fluorescentes.)
- Utilización de procesos químicos: la fabricación de productos químicos inorgánicos consume 2 toneladas de mercurio como insumo. La industria produce ácidos y elementos inorgánicos, hidróxidos o bases, sales inorgánicas de, cloruros, fluoruro, compuestos inorgánicos, productos químicos orgánicos y otros productos^[13].
- Preparación de sosa cáustica y cloro: el mercurio se utiliza para la fabricación de cloro y en la preparación de sosa cáustica en las celdas de mercurio
- Antisépticos. Medicamentos y productos farmacéuticos y odontológicos.
- Compuestos para proteger plantas.
- Fabricación de armas y municiones.
- Amalgamas. el mercurio también se usa en las prótesis dentales, llamadas amalgamas. La industria de fabricación de equipo y accesorios dentales reportó la producción de 24036 Kg de amalgama en 1993 y las ventas fueron el 98% de la misma^{[14], [15]}.

Los usos en los cuales el mercurio se destruye figuran en gran parte en la industria química, principalmente como electrodos en celdas electrolíticas para producción de sosa cáustica y cloro y como catalizador en síntesis orgánicas.

El notable aumento en la demanda del mercurio metálico en los últimos años ha ocurrido en el campo de los usos casi permanentes, especialmente en aparatos industriales y de control y en aparatos eléctricos. Estos grupos han sido durante varios años los consumidores más importantes de mercurio.

CAPITULO 2: LEGISLACIÓN

2.1 Antecedentes

El control ambiental se inicio en México durante la década de los 70's por lo que el país participó en la Conferencia sobre Medio Ambiente Humano, celebrado en Estocolmo, Suecia, en 1972. Esta conferencia marcó el inicio de la protección ambiental en muchos países. Sin embargo en otros, como en México, se reafirmo un año antes (1971)¹⁶¹, habiéndose promulgado una de las primeras leyes como principio político y posteriormente como preocupación legal.

En 1972 se crea la Subsecretaria de Mejoramiento del Ambiente dentro de la extinta Secretaria de Salubridad y Asistencia (Secretaria de medio ambiente 1997).

Como apoyo jurídico se expide la primera Ley de Protección Ambiental, con sus reglamentos respectivos. Dentro de este primer ordenamiento legal- Ley Federal para Prevenir y Controlar la Contaminación Ambiental, se incluía como parte esencial el control de actividades industriales contaminantes para proteger y mejorar la calidad del aire y del agua, principalmente.

En el año de 1977, se llevo a cabo la primera reorganización de esta dependencia tratando de dar congruencia a sus funciones acerca de los problemas ambientales reales. Con ello se pretendía atender los problemas relacionados con la contaminación del agua, atmósfera, suelo, alimentos, desechos, etc. Con base en lo anterior, la Subsecretaria de Mejoramiento del Ambiente tenia un carácter esencialmente técnico, normativo y de vigilancia .

En 1978, por disposición presidencial se formo la Comisión Intersecretarial de Saneamiento Ambiental, con el objeto de planear y conducir la política ambiental y formular las bases de coordinación entre las dependencias cuya competencia está relacionada con el mejoramiento del ambiente .

Posteriormente, se actualizo la legislación ambiental y se expidió un segundo ordenamiento más amplio en el año de 1982: la Ley Federal de Protección al Ambiente, misma que fue modificada dos años después. En esta ley, el objetivo primordial se amplia no solo al control del deterioro ambiental sino a la aplicación de las medidas para prevenir la contaminación ambiental y restaurar áreas muy perturbadas.

Para 1983, se crea la Secretaria de Ecología, órgano de gestión ambiental, separando las funciones relacionadas con la salud, pero integrando aquellas que se refieren al aprovechamiento de los recursos naturales del país, Así, no sólo se trataba el grave problema de la contaminación ambiental y sus consecuencias en la salud ,sino del ambiente en su conjunto, de su pleno desarrollo como patrimonio y como sustento de vida¹⁷¹ .

Posteriormente, se publica en México la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), misma que entró en vigor en 1988. Para poder expedir esta Ley se hacen modificaciones a la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos en el

artículo 27 y 73, elevando a rango constitucional la protección al ambiente y la preservación y restauración del equilibrio ecológico, con el objeto de lograr un cambio sustancial al control ambiental y de esta manera lograr un desarrollo armónico con la naturaleza.

En esta nueva ley se reconoce que un desarrollo sostenido y ambientalmente sano solo se puede lograr con la intervención de todos los niveles de gobierno y que la prevención y la conservación, son los medios mas eficaces para preservar el equilibrio de los ecosistemas. La ley establece la descentralización de funciones, impulsa la creación de leyes estatales de categoría y promueve el surgimiento de órganos ambientales en las estructuras de los gobiernos de cada entidad

En 1992 la SEDUE se transforma en la Secretaria de Desarrollo Social (SEDESOL), convirtiendo a la Subsecretaria de Ecología en dos órganos de ámbito federal, uno el Instituto Nacional de Ecología (INE) con funciones normativas y el otro la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) con funciones de inspección y vigilancia ^[17].

Dentro de la PROFEPA existe una subprocuraduría dedicada al área de auditorías ambientales que se encarga de aplicar el concepto de auditoría ambiental y mas aún de hacer obligatoria su realización. Condición que representa una ventaja ya que el industrial debe ser instruido en la metodología, tomar conciencia y responsabilidad a pesar de las implicaciones asociadas y reconocer su utilidad como instrumento ideal para manejar toda la información implicada en la cada vez más compleja administración ambiental.

Para el año de 1995 el manejo de la gestión ambiental deja de pertenecer a la SEDESOL para pasar a formar parte de la Secretaria del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca conservando los órganos para la gestión ambiental. (SEMARNAP)

En diciembre de 1996 se publico el decreto que reformó, adicionó y derogó diversas disposiciones de la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente con lo cual quedó conformada la legislación vigente en la actualidad ^[18].

2.2 CONSTITUCIÓN POLÍTICA DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS

La Norma básica del sistema jurídico Mexicano es la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, la cual fue redactada y aprobada por un congreso constituyente en la Ciudad de Querétaro, promulgándose, el 5 de Febrero de 1917 .

En el artículo 73, se faculta al congreso de la unión para expedir las leyes del trabajo, reglamentarias del artículo 123 (Fracción X); para dictar leyes sobre salubridad general de la república (Fracción XVI); así como para expedir leyes del trabajo que establezcan la concurrencia del gobierno de los estados y de los municipios en el ámbito de sus respectivas competencias, en materia de protección al ambiente, de preservación y restauración del equilibrio ecológico (Fracción XXIX- G) ^[16] .

Las Leyes

En un primer nivel jerárquico en el sistema jurídico son normas generales y permanentes, emanadas de los textos constitucionales, que deben guardar congruencia, sin contradecirlos, contrariarlos, rebasarlos o modificarlos ^[17] .

En nuestro sistema jurídico las leyes son resoluciones del congreso de la unión (Poder legislativo) enviadas para su promulgación al presidente de la república quien provee en la esfera administrativa su exacta observancia ^[17] .

Los Reglamentos

Los Reglamentos son colocados en un segundo nivel de la escala jerárquica del sistema jurídico. Generalmente el reglamento es una derivación complementaria de la ley, que amplía los principios señalados por esta ^[17] .

Normas Oficiales

En la jerarquía del orden legal Mexicano, las Normas Oficiales ocupan el tercer nivel y son en esencia resoluciones Administrativas, esto es, decisiones dictadas por una autoridad de la Administración Pública luego de seguir un proceso de elaboración por la Dirección General de Normas ^[17] .

2.3 COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA “LEY DE AGUAS NACIONALES”

Prevención y control de la contaminación de las aguas. Es de interés público la promoción y ejecución de las medidas y acciones necesarias para proteger la calidad del agua, en los términos de ley

La Comisión Nacional del Agua tendrá a su cargo:

I.- Promover y, en su caso, ejecutar y operar la infraestructura federal de los servicios necesarios para la preservación, conservación y mejoramiento de la calidad del agua en las cuencas hidrológicas y acuíferos de acuerdo con las Normas oficiales Mexicanas respectivas y las condiciones particulares de descarga en los términos de ley,

II.- Formular programas integrales de protección de los recursos hidráulicos en cuencas hidrológicas y acuíferos, considerando las relaciones existentes entre los usos del suelo y la cantidad y calidad del agua;

III.- Establecer y vigilar el cumplimiento de las condiciones particulares de descarga que deben satisfacer las aguas residuales que se generen en bienes y zonas de jurisdicción federal; de aguas residuales vertidas directamente en aguas y bienes nacionales, o en cualquier terreno cuando dichas descargas puedan contaminar el subsuelo o los acuíferos.

IV.- Autorizar, en su caso el vertido de aguas residuales en el mar, y en coordinación con la secretaría de marina cuando provengan de fuentes móviles o plataformas fijas;

V.- Vigilar, en coordinación con las demás autoridades competentes que el agua suministrada para consumo humano cumpla con las normas de calidad correspondientes, y que el uso de las aguas residuales cumpla con las normas de calidad del agua emitidas para tal efecto;

VI.- Promover o realizar las medidas necesarias para evitar que basura, desechos, materiales y sustancias tóxicas, lodos producto de los tratamientos de las aguas residuales, contaminen las aguas superficiales o del subsuelo;

VII.- Ejercer las atribuciones que corresponden a la federación en materia de prevención y control de la contaminación del agua y de su fiscalización y sanción, en los términos de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, salvo que corresponda a otra dependencia conforme a la ley orgánica de la Administración Pública Federal.

La comisión determinara los parámetros que deberán cumplir las descargas, la capacidad de asimilación y dilución de los cuerpos de aguas nacionales y las cargas de contaminantes que estos pueden recibir, así como las metas de calidad y los plazos para alcanzarlas, mediante la expedición de Declaratorias de Clasificación de los Cuerpos de Aguas Nacionales, las cuales se publicaran en el Diario Oficial de la Federación, lo mismo que sus modificaciones, para su observancia

2.4 LEY GENERAL DEL EQUILIBRIO ECOLÓGICO Y LA PROTECCIÓN AL AMBIENTE.

Esta ley entro en vigor en 1988. Para poder expedir esta ley se hacen modificaciones a la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos en el artículo 27 y 73, elevando a rango constitucional la protección al ambiente, la preservación y restauración del equilibrio ecológico, con el objeto de lograr un cambio sustancial al control ambiental y de esta manera lograr un desarrollo armónico con la naturaleza ^[17].

En esta nueva ley se reconoce que un desarrollo sostenido y ambientalmente sano solo se puede lograr con la intervención de todos los niveles de gobierno y que la prevención y la conservación , son los medios más eficaces para preservar el equilibrio de los ecosistemas. La Ley establece la descentralización de funciones , impulsa la creación de leyes estatales de categoría y promueve el surgimiento de órganos ambientales en las estructuras de los gobiernos de cada entidad ^[17].

Algunos de los artículos que aplican para la regulación, prevención y control de la contaminación de las aguas a nivel nacional son los siguientes:

*** Art. 7º. Fracción VIII (Capítulo 2):**

La regulación del aprovechamiento sustentable, la prevención y control de la contaminación de las aguas de jurisdicción estatal; así como de las aguas nacionales que tengan asignadas.

***Art. 109 BIS (Título cuarto: Protección al ambiente. Capítulo 1: Disposiciones generales).**

La secretaria, en los términos que señalen los reglamentos de esta ley, deberán integrar un inventario de emisiones atmosféricas, descargas de aguas residuales en cuerpos receptores federales o que se infiltren al subsuelo, materiales y residuos peligrosos de su competencia, coordinar los registros que establezca la ley y crear un sistema consolidado de información basado en las autorizaciones, licencias o permisos que en la materia deberán otorgarse ^[20].

*Título cuarto: Protección al ambiente. Capítulo 3: Prevención y control de la contaminación del agua y de los ecosistemas acuáticos.

Art.117. - Para la prevención y control de la contaminación del agua se consideran los siguientes criterios:

- I. La prevención y control de la contaminación del agua, es fundamentalmente para evitar que se reduzca su disponibilidad y para proteger los ecosistemas del país;
- II. Corresponde al estado y a la sociedad prevenir la contaminación de ríos, cuencas, vasos, aguas marinas y demás depósitos y corrientes de agua, incluyendo las aguas del subsuelo;
- III. El aprovechamiento del agua en actividades productivas susceptibles de producir su contaminación, conlleva la responsabilidad del tratamiento de las descargas para reintegrarla en condiciones adecuadas para su utilización en otras actividades y para mantener el equilibrio de los ecosistemas ^[19].

2.5.1.1 Límites permisibles de características químicas, físicas y bacteriológicas.

Los límites permisibles de metales se refieren a su concentración total en el agua, la cual incluye los suspendidos y los disueltos ¹²⁰⁾

Tabla 2. LÍMITES PERMISIBLES DE CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS EN AGUA POTABLE.

CARACTERÍSTICA	LÍMITE PERMISIBLE (mg/L)
Aluminio	0.20
Arsénico	0.05
Bario	0.70
Cadmio	0.005
Cianuros (como CN ⁻)	0.07
Cloro libre residual	0.2-1.50
cloruro (como Cl ⁻)	250.00
Cobre	2.00
Cromo total	0.05
Dureza total (como CaCO ₃)	500.00
Fenoles o compuestos fenólicos	0.001
Fierro	0.005
Fluoruros	1.50
Manganeso	0.15
Mercurio	0.001
Plomo	0.025
Sodio	200.00
Zinc	5.00

Fuente: Diario Oficial de la Federación. 1996

Tabla 3. LÍMITES PERMISIBLES DE CARACTERÍSTICAS BACTERIOLÓGICAS EN AGUA POTABLE.

CARACTERÍSTICA	LÍMITE PERMISIBLE
Organismos coliformes totales	2 NMP/ 100 ml 2 UFC/ 100 ml
Organismos coliformes fecales	No detectable NMP/100 ml Cero UFC/100 ml

Fuente: Diario Oficial de la Federación. 1996

Los resultados de los exámenes bacteriológicos se deben reportar en unidades de NMP/100 ml (número más probable por 100 ml), si se utiliza la técnica del número más probable o UFC/100 ml (Unidades formadoras de colonias por 100 ml), si se utiliza la técnica de filtración por membrana.

Tabla 4. LIMITES PERMISIBLES DE CARACTERÍSTICAS FISICAS Y ORGANOLEPTICAS EN AGUA POTABLE.

CARACTERÍSTICA	LIMITE PERMISIBLE
Color	20 unidades de color verdadero en la escala de platino-cobalto.
Olor y sabor	Agradable (Se aceptarán aquellos que sean tolerados para la mayoría de los consumidores, siempre que no sean resultados de condiciones objetables desde el punto de vista biológico o químico).

Fuente: Diario Oficial de la Federación. 1996

2.5.2 Norma que establece los Métodos de Prueba para la determinación de arsénico y mercurio por espectrofotometría de Absorción Atómica.

NOM-117-SSA1-1994. Norma Oficial Mexicana. Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc, y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrofotometría de Absorción Atómica ^[21].

La presencia de ciertos elementos químicos en alimentos, bebidas, agua potable y agua purificada, constituye un serio problema para la salud del hombre debido a su toxicidad.

El objetivo y campo de aplicación de esta norma es establecer los métodos de prueba de espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, cobre, fierro, zinc y mercurio ^[21].

Esta Norma Oficial Mexicana es de observancia obligatoria en el territorio nacional para las personas físicas o morales que requieran efectuar este método en productos nacionales o de importación para fines oficiales ^[21].

2.6 NORMAS OFICIALES DE CALIDAD PARA AGUA RESIDUAL Y RESIDUAL TRATADA.

2.6.1 Normas que establecen límites permisibles en cuanto a sus características químicas.

NOM-001-ECOL-1996. Norma Oficial Mexicana. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales ^[22].

El objetivo y campo de aplicación de esta norma es establecer los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales vertidas a aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas. Esta Norma Oficial Mexicana no se aplica a las descargas de aguas provenientes de drenajes pluviales independientes ^[22].

Especificaciones: La concentración de contaminantes básicos, metales pesados y cianuros para las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales, no debe exceder el valor indicado como límite máximo permisible en las Tablas 5 y 6 de esta Norma Oficial Mexicana. El rango permisible del potencial hidrógeno (HP) es de 5 a 10 unidades ^[22].

Métodos de prueba: Para determinar los valores y concentraciones de los parámetros establecidos en esta norma oficial Mexicana, se deberán aplicar los métodos de prueba indicados en el punto 2.3.2. de este capítulo ^[22].

Verificación: La Comisión Nacional del Agua llevara a cabo muestreos y análisis de las descargas de aguas residuales, de manera periódica, con objeto de verificar el cumplimiento de los límites máximos permisibles establecidos para los parámetros señalados en la presente Norma.

Grado de concordancia con normas y recomendaciones internacionales: No hay normas equivalentes, las disposiciones de carácter interno que existen en otros países no reúnen los elementos y preceptos de orden técnico y jurídico que en esta Norma Oficial Mexicana se integran y complementan de manera coherente, con base en los fundamentos técnicos y científicos reconocidos internacionalmente ^[22].

TABLA 5. LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES BÁSICOS																		
PARAMETRO (mg/L), excepto cuando se especifique	RÍOS				EMBALESES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUTIC			
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMEDADES NATURALES (B)	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Materia flotante (3)	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente
Sólidos sedimentables (ml/L)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	N.A.	N.A.	1	2
Sólidos suspendidos totales	150	200	75	125	75	125	40	60	100	175	75	125	75	125	N.A.	N.A.	75	125
Demanda bioquímica de oxígeno	150	200	75	150	75	150	30	60	100	200	75	150	75	150	N.A.	N.A.	75	150
Nitrógeno total	40	60	40	60	40	60	15	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	15	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Fósforo total	20	30	20	30	20	30	5	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

Fuente: Diario Oficial de la Federación 1997.

- (1) Instantáneo
- (2) Muestra simple promedio ponderado
- (3) Ausente según el método de prueba definido en la NMX-AA-006

(*) Medidos de manera total.

P.D. = Promedio diario P.M. = Promedio mensual N.A. = No es aplicable
(A), (B) y (C) Tipo de cuerpo receptor según la ley federal de derechos.

TABLA 6. LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS

PARAMETRO (*), mg/L excepto cuando se especifique	RÍOS				EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO			
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMEDADES NATURALES (B)	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Artenico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuro	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0
Cromo	1.0	1.5	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercurio	.01	.02	.006	.01	.01	.02	.005	.01	.01	.02	.01	.02	.01	.02	.005	.01	.005	.001
Niquel	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0
Plomo	0.5	1.0	0.2	0.4	0.5	1.0	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1.0	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

Fuente: Diario Oficial de la Federación 1997.

(*) Medidos de manera total.

P.D. = Promedio diario P.M. = Promedio mensual N.A. = No es aplicable
(A), (B) y (C) Tipo de cuerpo receptor según la ley federal de derechos.

2.6.2 Normas Oficiales que establecen los límites máximos permisibles de contaminantes de las descargas de agua residual provenientes de las industrias.

NOM-CCA-031-ECOL/1993. Norma Oficial Mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado municipal ^[23].

EL objetivo de esta norma oficial mexicana establece los límites máximos permisibles de contaminantes de las descargas de aguas residuales antes mencionadas.

Campo de aplicación: La presente norma oficial mexicana es de observancia obligatoria para los responsables de las descargas de aguas residuales provenientes de las diferentes actividades mencionadas anteriormente ^[23].

Considerando que las descargas residuales en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal a las redes colectoras, ríos, cuencas, causes, vasos, aguas marinas y demás depósitos o corrientes de agua y los derrames de aguas residuales en los suelos o su infiltración en los terrenos provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales provocan efectos adversos en los ecosistemas, por lo que es necesario fijar los límites máximos permisibles que deberán satisfacer dichas descargas ^[23].

Especificaciones: Las descargas de aguas residuales provenientes de las ya mencionadas fuentes de contaminación que se refiere esta norma deben de cumplir con las especificaciones de la tabla 7.

Tabla 7. LIMITES MÁXIMOS PERMISIBLES EN AGUA RESIDUAL

PARÁMETROS	LIMITES MÁXIMOS PERMISIBLES	
	PROMEDIO DIARIO	PROMEDIO INSTANTÁNEO
Temperatura (°C)		40°C (313°K)
pH (unidades de pH)	6 a 9	6 a 9
Sólidos sedimentables (ml./L)	5	10
Grasas y aceites (mg / L)	60	100
Aluminio (mg / L)	10	20
Arsénico (mg / L)	0.5	1.0
Cadmio (mg / L)	0.5	1.0
Cianuros (mg / L)	1.0	2.0
Cobre (mg / L)	5	10
Cromo hexavalente (mg / L)	0.5	1.0
Cromo total (mg / L)	2.5	5.0
Fluoruros (mg / L)	3	6
Mercurio (mg / L)	0.01	0.002
Níquel (mg / L)	4	8
Plata (mg / L)	1.0	2.0
Plomo (mg / L)	1.0	2.0
Zinc (mg / L)	6	12
Fenoles (mg / L)	5	10
Sustancias activas al azul de metileno	30	60

Fuente: Diario Oficial de la Federación. 1993.

NOM-CCA-032-ECOL-1993. Norma Oficial Mexicana que establece los Límites Máximos Permisibles de contaminantes en las aguas residuales de origen urbano o municipal para su disposición mediante riego agrícola ¹²⁴¹.

Tabla 8. LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE LA NORMA NOM-CCA-032-ECOL-93

PARÁMETROS	LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE
pH (unidades de pH)	6.5 a 9.5
Conductividad eléctrica (mS/cm)	2,000
Demanda Bioquímica de Oxígeno	120
Sólidos Suspendedos Totales (mg/L)	120
Aluminio (mg/L)	5.0
Arsénico (mg/L)	0.1
Boro (mg/L)	1.5
Cadmio (mg/L)	0.01
Cianuros (mg/L)	0.02
Cobre (mg/L)	0.2
Cromo total (mg/L)	0.1
Hierro (mg/L)	5.0
Fluoruros (mg/L)	3.0
Manganeso (mg/L)	0.2
Níquel (mg/L)	0.2
Plomo (mg/L)	5.0
Selenio (mg/L)	0.02
Zinc (mg/L)	2.0

Fuente: Diario Oficial de la Federación 1993.

2.6.3 Norma oficial que establece el método de prueba para la determinación de arsénico y mercurio por espectrofotometría de absorción atómica.

NOM-AA-51-1981. Norma Oficial Mexicana. Análisis de agua- Determinación de metales- Método espectrofotométrico de absorción atómica ^[25].

Objetivo y campo de aplicación: Esta Norma Oficial Mexicana establece el método espectrofotométrico de absorción atómica para la determinación de: bario, cadmio, plomo, cobre, mercurio, arsénico, selenio, níquel y zinc que se encuentran disueltos y suspendidos en aguas naturales y residuales ^[25].

Nota: Los límites de detección dependen de la sensibilidad del instrumento para cada elemento.

Principio: Este método se basa en la medición de la cantidad de luz monocromática absorbida por el elemento atomizado a determinarse en flama, por medio de un detector, siendo dicha energía absorbida proporcional a la concentración del elemento ^[25].

Esta Norma establece:

- Pretratamiento de la muestra.
- Tratamiento de la muestra para el análisis de metales totales.
- Tratamiento de la muestra para el análisis de metales suspendidos.
- Operación del instrumento.
- Determinación de mercurio por la absorción atómica del vapor frío.

NMX-AA-051-1997. Análisis de agua.- Determinación de metales por absorción Atómica en aguas naturales, potables y residuales ^[26].

Objetivo y campo de aplicación: Esta Norma Mexicana especifica un Método de Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación de metales disueltos, totales, suspendidos y recuperables en aguas naturales, potables y residuales ^[26].

Nota: Esta Norma cancela la Norma NMX-AA-051-1981.

CAPITULO 3

ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

3.1 INTRODUCCION.

La espectrofotometría de Absorción Atómica es definida como una Técnica de Análisis instrumental empleada para la cuantificación de diversos elementos en una muestra determinada y se realiza a través de la medición de la absorción de radiación por un elemento, el cual se encuentra como vapor atómico. La radiación empleada es de una longitud de onda específica y característica del elemento a cuantificar.

La espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS), es una técnica altamente específica, sensitiva y casi libre de interferencias ^[27].

El principio fundamental de esta espectroscopia fue observado por Wollaston y Fraunhofer y explicado por Kirchhoff y Bunsen en el siglo XIX por observación de las líneas oscuras en el espectro solar. En 1912 Malinowski mide la Absorbancia de vapor de mercurio como una función de la concentración. Paschen, en 1914 desarrolla la primer lámpara de cátodo hueco y fue hasta 1955, en que Walsh en Australia, Alkemade y Milatz en Holanda, desarrollan este principio como una Técnica de Análisis instrumental que hasta la fecha es la más empleada en la cuantificación de 65 elementos ^[28,29].

La espectrofotometría de Absorción Atómica tuvo un gran avance a partir de 1963 con el primer instrumento comercial, dentro de los avances importantes destaca en 1965 la introducción de la llama de óxido nitroso-acetileno, durante este mismo periodo L'Vov y más tarde Woodriff, Massman y West desarrollan los atomizadores electrotérmicos que durante la década de los 70's se introducen comercialmente; posterior a estos avances el desarrollo de la técnica con una gran variedad de métodos, ha sido muy rápido incluyendo el vapor frío para mercurio, generador de hidruros, horno de grafito con plataforma de L'Vov, inyección de muestra con sistema de flujo (FIAS), diversos correctores de fondo y la incorporación de sistemas computarizados ^[27,30].

La técnica instrumental de análisis cuantitativo por Absorción Atómica (AAS) se basa en la medida de la radiación electromagnética absorbida por átomos del elemento a cuantificar, la relación matemática básicamente es la misma que para la absorción de radiación por soluciones en el Ultravioleta y Visible, sin embargo, el manejo de la muestra, el instrumento y la fuente de radiación electromagnética difieren lo suficiente como para justificar el estudio de la Absorción Atómica como un tema diferente.

3.2 FUNDAMENTO TEÓRICO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

La espectroscopia se refiere al estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Este estudio es muy amplio y comprende desde las aplicaciones químicas de tipo analítico hasta su interpretación teórica más profunda en relación con la estructura atómico-molecular de la materia.

Un espectro puede definirse como una representación gráfica de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda (o frecuencia) de dicha radiación. Se distinguen así, en primer lugar, dos tipos de espectros: de emisión y de absorción ^[32].

En el análisis por Absorción Atómica el elemento a cuantificar debe ser introducido en la celda como átomos libres y neutros, a través de esta, pasa el haz de radiación que absorben los átomos provenientes de la muestra. En la espectrofotometría de Absorción Atómica con llama, frecuentemente este proceso se logra llevando una solución de la muestra como fina niebla a una llama apropiada, la cual desempeña la función de celda conteniendo los átomos del elemento a cuantificar.

El átomo de cualquier elemento está formado por un núcleo rodeado por electrones en un número determinado por su número atómico, estos electrones se encuentran distribuidos en los orbitales atómicos de acuerdo a la configuración electrónica, ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, etc.), la energía más baja corresponde a la configuración electrónica más estable, en la cual los electrones están en los orbitales que les corresponde y se conoce como "ESTADO BASAL", cuando el átomo ABSORBE ENERGIA, un electrón de algún orbital puede ser promovido a un orbital más alejado del núcleo y pasar al "ESTADO EXCITADO", este estado es de alta energía, es inestable y el electrón retorna espontáneamente a su orbital original o "Estado Basal", con EMISION DE ENERGIA, se hace notar que la energía absorbida involucra la Espectroscopia de Absorción y el paso de decaimiento o retorno al estado basal involucra la Espectroscopia de Emisión ^[31,33,34].

Los espectros de emisión se obtienen excitando adecuadamente una muestra de sustancia, para que emita radiación electromagnética, cuya intensidad se registra en función de su longitud de onda o de su frecuencia mediante un espectrógrafo.

Para obtener un espectro de absorción se irradia una muestra, analizando, mediante un espectrógrafo, la proporción de radiación absorbida por la muestra en función de su longitud de onda o de su frecuencia, como se muestra en la figura 3.1 ^[32,35].

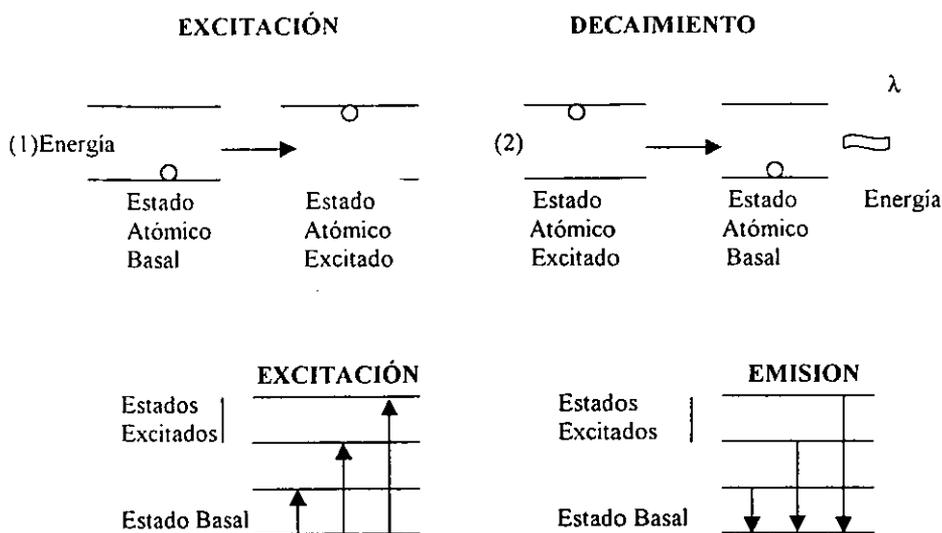


Figura 3.1 Procesos de Absorción y Emisión Atómica.

El espectro de adsorción y de emisión de un elemento como átomo neutro consta de una serie de líneas finas bien definidas por su longitud de onda y su energía (0.001 nm de grosor), estas líneas provienen de las diferentes transiciones de electrones Fig. 3.2.

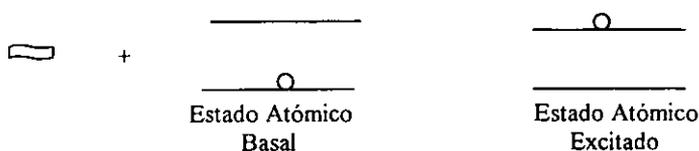


Figura 3.2 Proceso de Absorción Atómica.

La longitud de onda de la energía absorbida o emitida es directamente proporcional a la transición electrónica que se efectúa, como cada elemento posee un número de electrones único y en una distribución electrónica también única, el espectro de emisión o de absorción también es único para cada elemento, estas longitudes de onda en AAS se conocen como "Lineas de Resonancia".

El proceso de excitación (absorción de energía) y de decaimiento al estado basal (emisión de energía) origina las tres técnicas de la Espectroscopia Atómica: ^[31,36,37] Fig. 3.3.

- *Absorción Atómica,
- *Emisión Atómica,
- *Fluorescencia Atómica,

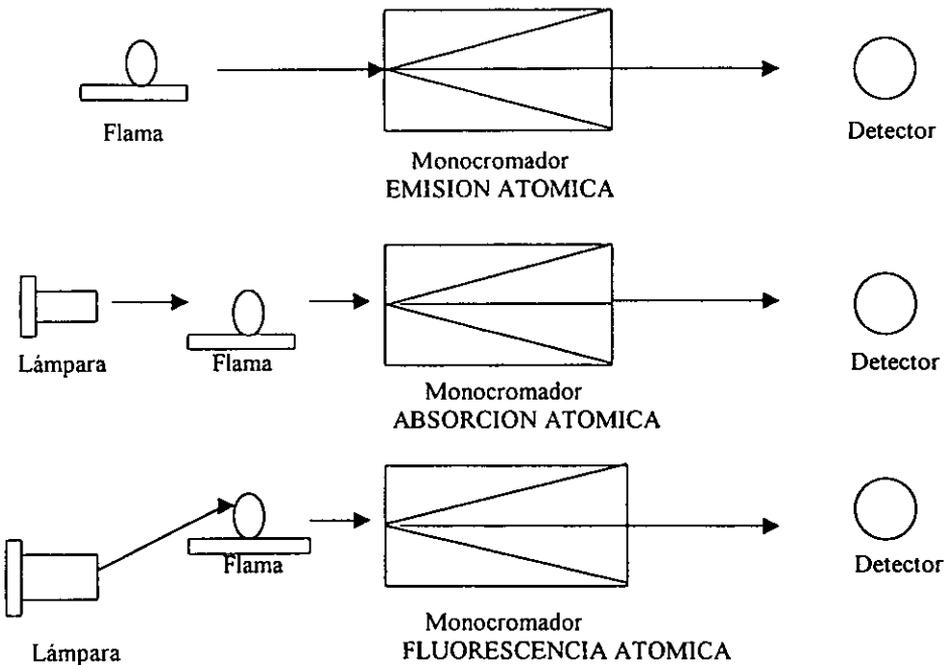


Figura 3.3 Técnicas de la Espectroscopia Atómica.

El proceso de excitación y decaimiento al estado fundamental es común a los tres campos de la espectroscopia atómica. Por esta razón, ya sea la energía absorbida en el proceso de excitación o la emitida en el proceso de decaimiento, puede ser medida y usada para propósitos analíticos.

En la absorción atómica se mide la energía a una determinada longitud de onda (línea de resonancia) que absorbe el átomo para excitarse. Para que se realice este fenómeno es necesario que los átomos se encuentren inicialmente en estado libre y basal

Conforme el número de átomos se incrementa en el paso de la luz, la cantidad que de ésta será absorbida se incrementa en una forma predecible. El uso de fuentes especiales de radiación y la selección cuidadosa de la longitud de onda, permite la determinación cuantitativa específica de elementos individuales en presencia de otros

La nube de átomos requerida para las mediciones en absorción atómica es producida por la adición de suficiente energía térmica a la muestra para disociar los compuestos químicos en átomos libres. Una solución de la muestra aspirada y nebulizada dentro de una flama ó celda de cuarzo alineada con el haz de radiación, sirve para este propósito. La facilidad y la velocidad a la cual se pueden hacer determinaciones exactas y precisas utilizando esta técnica, ha hecho que la absorción atómica sea una de las más populares para la determinación cuantitativa de elementos metálicos.

Los niveles energéticos de los electrones externos o electrones de valencia de los átomos, iones atómicos, moléculas o iones moleculares, dan lugar a espectros en la región visible y ultravioleta (8000-100 nm). llamados también espectros electrónicos. Los espectros de átomos aislados o iones atómicos son de aspecto muy distinto a los espectros moleculares. Los espectros atómicos consisten en líneas, de emisión o absorción, muy estrechas, a determinadas frecuencias, por lo que se llaman espectros de líneas; mientras que los espectros electrónicos moleculares, debido a la influencia de los niveles de vibración y de rotación, presentan zonas de emisión o absorción a ciertos intervalos de frecuencia, mas o menos anchos, por lo que reciben el nombre de espectros de bandas ó continuos.

3.3 ANÁLISIS CUANTITATIVO POR ABSORCIÓN ATÓMICA.

El análisis cuantitativo por absorción atómica se basa en el conocimiento de la cantidad de energía absorbida y su relación directa con la concentración del elemento a cuantificar. Se hace notar que esta energía absorbida tiene asociada una longitud de onda o línea de resonancia típica para cada elemento ^[36,37,38,39]

La radiación que proviene de la fuente con una intensidad I_0 , es dirigida hacia la celda (llama o tubo de grafito) que contiene átomos en el estado basal, la radiación que emerge I , disminuye en función de la concentración de átomos presentes en la celda, esta radiación I pasa por el Monocromador y finalmente llega al detector donde se cuantifica.

3.3.1 Ley de Lambert y Beer

Los métodos ópticos de análisis pueden utilizarse para determinar satisfactoriamente la concentración de muchas sustancias disueltas. La ley que relaciona la cantidad de luz transmitida por una solución con la concentración de un constituyente que absorbe luz es la ley de Lambert-Beer.

En el análisis cuantitativo se determina la variación I_0-I empleando los siguientes términos para definirla y cuantificarla:

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = A = a b c$$

donde:

I = Intensidad de luz monocromática transmitida a través de la solución de prueba.

I_0 = Intensidad de luz transmitida a través de la solución de referencia "el blanco".

A = Absorbancia (adimensional).

b = Longitud de la trayectoria luminosa. "Es la longitud del paso de luz ocupado por la celda de absorción, es una constante.

a = Absortividad (coeficiente de absorción): es una constante para un mismo elemento y una longitud de onda específica.

c = Concentración de las especies absorbentes (átomos del elemento a cuantificar).

De una manera simple nos relaciona directamente la Absorbancia medida en el instrumento con la concentración de las especies absorbentes para una serie de condiciones constantes en la manipulación de las muestras y en el instrumento. La aplicación práctica de esta relación consiste en determinar la absorbancia de una serie de soluciones patrón de concentración conocida (curva de calibración), construir una gráfica que nos relacione estas dos variables y en esta gráfica interpolar el valor de absorbancia de una muestra de concentración desconocida para obtener su valor

Distintos términos afines son empleados para definir la cantidad de luz absorbida. La "transmitancia" es definida como la razón de la intensidad final a la intensidad inicial

$$T = I / I_0$$

La transmitancia es una indicación de la fracción de luz inicial que pasa a través de la flama o celda de cuarzo para incidir en el detector.

Absorbancia es el termino más conveniente para caracterizar la absorción de luz en la espectrofotometría de absorción, pues esta cantidad guarda una relación lineal con la concentración

La ley de Beer establece que para una determinada solución, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la sustancia absorbente ^[40].

$$A = abC$$

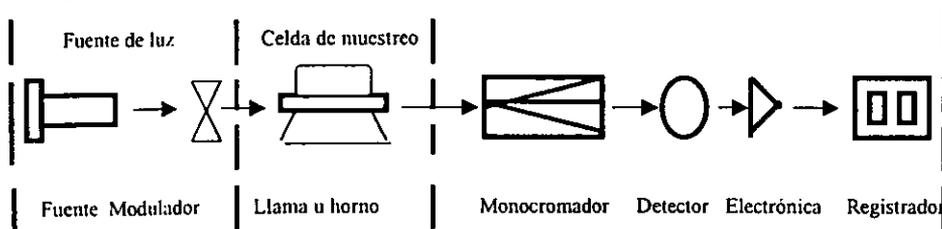
En la instrumentación moderna, la calibración se puede hacer en el instrumento para proveer una lectura directa de la concentración desconocida ^[35,40].

3.4 Instrumentación en Absorción Atómica

Componentes básicos Los componentes básicos en un sistema espectrofotométrico de absorción atómica son: ^[31,36,37] y Fig. 3.4

- Fuente de radiación.
- Nebulizador.
- Quemador de flujo laminar.
- Celda de muestreo (tubo de grafito, llama, celda de cuarzo)
- Sistema óptico (monocromador, detector y partes electrónicas).

Fig.3.4 Componentes básicos de un espectrofotómetro de Absorción Atómica de un solo haz.



En absorción atómica, estas áreas funcionales están constituidas por los componentes ilustrados en la figura 3 ^[31,32,40].

3.4.1 Fuentes de radiación.

Los átomos absorben radiación a longitudes de onda específicas, para medir esta absorción es necesario emplear una fuente de radiación que emita las longitudes de onda específicas para el elemento a cuantificar, el empleo de este tipo de fuente aporta una alta sensibilidad y la convierte en una técnica analítica específica con un mínimo de interferencias, las fuentes más empleadas son: [33,36,37,38]

- Lámpara de Cátodo Hueco, HCL.
- Lámpara de Descarga sin Electrodo, EDL.

Lámpara de Cátodo Hueco (HCL).

Estas lámparas constituyen la fuente de radiación más empleada en la EAA, las lámparas modernas son estables y su periodo de vida usualmente excede las 1000 horas; esta lámpara consiste de un ánodo de tungsteno y un cátodo en forma de copa, dentro de un cilindro de vidrio sellado y relleno de gas inerte (Neón o Argón) a una presión de 5 Torr, el cátodo está construido con el metal cuyo espectro se desea obtener, Fig 3.5

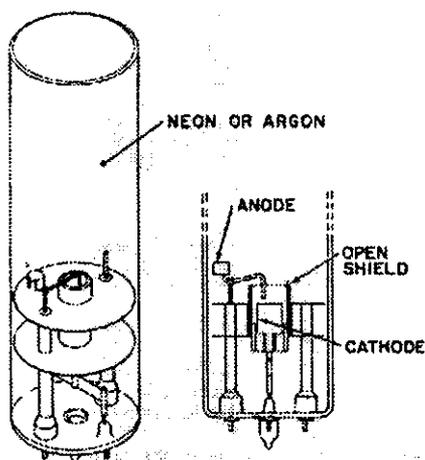
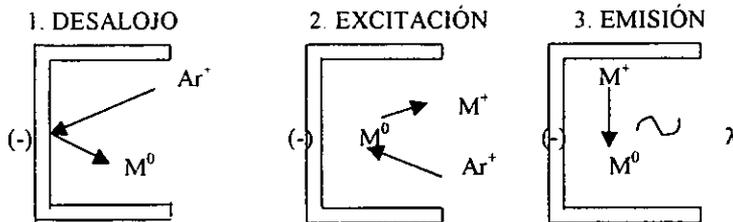


Figura 3.5 Lámpara de Cátodo Hueco

Dentro de la lámpara se efectúa el proceso de emisión que está ilustrado en la Figura 3.6. Cuando se aplica un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo, algunos de los átomos del gas de relleno se ionizan. Los iones cargados positivamente se aceleran a través del campo eléctrico y colisionan con el cátodo cargado negativamente, desalojando átomos metálicos individuales del mismo en un proceso llamado "desalojo". Los átomos de metal desalojados son entonces excitados para la emisión por los impactos subsecuentes, que tienen con más iones del gas de relleno ^[36,41].

Figura 3.6 Procesos dentro de la lámpara de cátodo hueco.



Estas líneas espectrales de emisión o de absorción son bandas finas, usualmente con un ancho de banda entre 0.001 a 0.01 nm.

Las lámparas de cátodo hueco tienen un tiempo de vida finito. Conforme la lámpara se usa, el proceso de desalojo remueve los átomos de metal de la vecindad del cátodo y puede depositarlos en otra parte. Las lámparas para metales volátiles tales como el As, Se y Cd envejecen más rápido debido a la vaporización del cátodo durante el uso.

Para muchos elementos en absorción atómica, la lámpara de cátodo hueco es completamente satisfactoria como fuente. En pocos casos, sin embargo, la calidad del análisis sufre por las limitaciones de la lámpara misma. Estos son primordialmente los elementos volátiles en los cuales la baja intensidad y la corta vida de la lámpara limitan su uso. La determinación por absorción atómica de estos elementos puede ser dramáticamente mejorada, con el uso de "las lámparas de descarga sin electrodos".

Lámpara de descarga sin electrodos, EDL.

Este tipo de lámpara emite radiación con una intensidad 10 veces mas que la lámpara de cátodo hueco (HCL), se emplean en A. A. y en medidas de fluorescencia atómica, comercialmente se encuentran disponibles para los siguientes elementos

Tabla 9. LÁMPARAS DE DESCARGA SIN ELECTRODOS

ELEMENTOS
Antimonio
Arsénico
Bismuto
Cadmio
Cesio
Germanio
Plomo
Mercurio
Fósforo
Potasio
Rubidio
Selenio
Telurio
Talio
Estaño
Titanio
Zinc

Este tipo de lámpara consiste de un pequeño bulbo de cuarzo sellado que contiene una pequeña cantidad del elemento para el cual esta fabricada la lámpara y se encuentra lleno de gas inerte a baja presión entre 0.1 a 5 Torr y rodeado por un cilindro de cerámica y este a su vez, rodeado por una bobina de radio frecuencia cuando se le aplica energía a la bobina, los átomos dentro del bulbo se vaporizan y excitan, cuando retorna al estado basal emiten el espectro característico como se observa en la figura 3.7 ^[33,36].

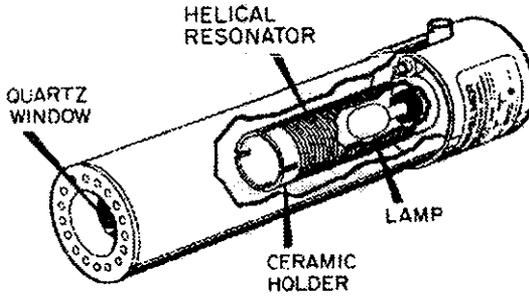


Figura 3.7. Lámpara de descarga sin electrodos.

Generalmente las lámparas de descarga sin electrodo son más intensas y en algunos casos más sensitivas que las lámparas de cátodo hueco. Ofrecen las ventajas analíticas de mejor precisión y más bajo límite de detección. Además de ofrecer rendimiento superior ^[36,40].

3.4.2 Celda para la muestra.

Las celdas empleadas en absorción atómica tienen dos objetivos, uno de ellos es convertir las muestras poliatómicas en átomos libres en su estado basal y el otro es mantener la concentración de átomos constante el tiempo suficiente para detectar y registrar el valor de la radiación absorbida por estos átomos. En absorción atómica se manejan dos tipos de celdas ^[31,33,37,41].

A. Celdas sin calentamiento:

- * Generador de vapor frío para mercurio.
- * Generador de hidruros.

B. Celdas con calentamiento:

- * Llama
- * Plasma
- * Horno de grafito.

3.4.3 Quemador de flujo laminar.

En la fig. 3 8 se muestra el sistema nebulizador – Quemador de flujo laminar en este quemador el orificio es alargado con el objeto de obtener una cantidad óptima de átomos en la trayectoria del haz de luz que proviene de la lámpara de cátodo hueco.

En este sistema la solución muestra es aspirada por el nebulizador en donde por acción neumática reduce la solución muestra a una fina niebla, en donde las gotas más pequeñas se mezclan en la cámara de pre-mezclado con los gases combustible y oxidante llegando la mezcla a la llama (celda). La eficiencia de este sistema se aumenta con la adaptación de una “bola de impacto” que consiste de una pequeña bola de material inerte situada justo enfrente de la entrada del nebulizador, la muestra aspirada choca contra ella causando un incremento en el número de gotas finas, las gotas grandes son drenadas ^[31,33,42].

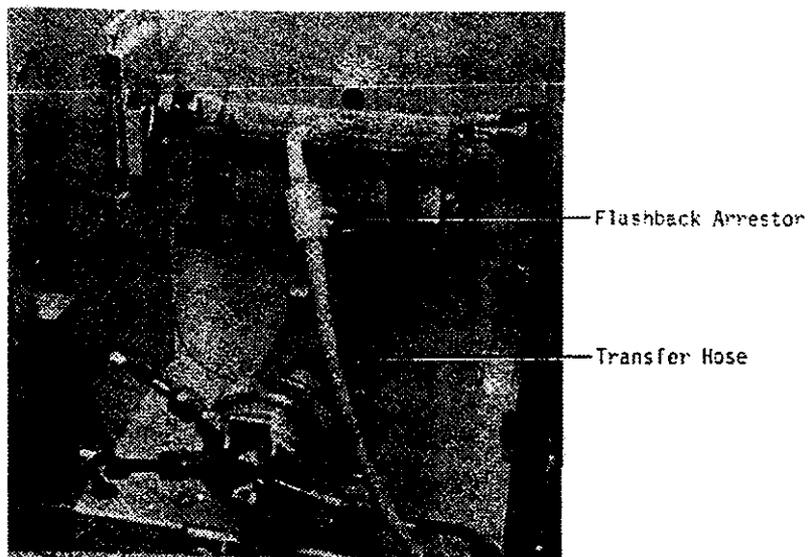


Figura 3.8. Sistema nebulizador – Quemador de flujo laminar.

Los nebulizadores comúnmente están contruidos de acero inoxidable, con la desventaja de ser atacados por soluciones muy ácidas y corrosivas, existen también los contruidos con aleación de platino-rodio

En el sistema que emplea el quemador de flujo laminar para prevenir la reversión hacia adentro del quemador teniendo como consecuencia una explosión dentro de la cámara de pre-mezclado, la velocidad de flujo de la mezcla combustible oxidante a través del quemador debe ser por lo menos igual a la velocidad de quemado. La velocidad de quemado de una mezcla combustible oxidante es función de su composición y alcanza su valor máximo cerca de la proporción estequiometrica. La Tabla 10. Muestra las mezclas típicas de gas, temperatura y velocidad de quemado.

Tabla 10. TEMPERATURAS ADIABATICAS DE LLAMA Y VELOCIDAD DE QUEMADO DE LLAMAS PREMEZCLADAS COMUNES.

Combustible	Oxidante	Temperatura °C	Velocidad de quemado (cm/seg).
Propano	Aire	1925	-
Acetileno	Aire	2120-2400	160
Acetileno	Oxido nitroso	2600-2800	460

3.4.4 Sistema óptico.

La función del sistema óptico es seleccionar y aislar una determinada línea de resonancia que ha pasado a través de la muestra y debe ser dirigida hacia el detector, con ayuda de las partes electrónicas la señal es transformada a un valor de absorbancia o de concentración ^[33,36,41]. El sistema óptico esta formado por:

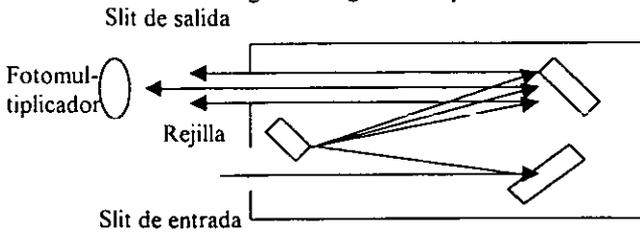
- * Monocromador
- * Detector
- * Partes electronicas.

Monocromador. Tiene la función de dispersar las longitudes de onda que son emitidas por la fuente y aislar la línea de interés. La selección de una fuente especifica y una longitud de onda típica para cada elemento permite su cuantificación en presencia de otros ^[37,41].

En la Fig 3 9 se muestra el diagrama simplificado de un monocromador, en donde la radiación que proviene de la fuente después de pasar por la llama, llega a la apertura de entrada (slit) y es dirigido a la rejilla de difracción en donde tiene lugar la dispersión de la radiación, las diferentes longitudes de onda de la radiación divergente son dirigidas a la ranura de salida (slit). Ajustando la rejilla es posible seleccionar una longitud de onda de emisión desde la fuente y dirigirla al detector a través de la rejilla de salida.

El ancho de las ranuras de entrada y salida varían desde los 0.2 hasta 1.0 nm modificándolas de acuerdo al elemento a cuantificar

Fig 3.9 Diagrama simplificado de un Monocromador.



Detector. Usualmente esta formado por un tubo fotomultiplicador en donde el haz de radiación es transformado en una señal eléctrica, la cual por medio de las partes electrónicas es amplificada y procesada para obtener directamente un valor numérico de absorbancia o concentración [31,37,41,43]

3.5 CONTROL DE INTERFERENCIAS ANALITICAS.

La espectrofotometría de Absorción Atómica presenta dos ventajas importantes, 1) involucra métodos altamente específicos para la determinación de elementos, y 2) tiene pocas interferencias, las cuales están bien definidas siendo posible controlarlas y disminuirlas al mínimo ^[33,39,40]

Las interferencias que se pueden presentar son las siguientes:

- Químicas.
- Físicas ó de matriz.
- Ionización
- Absorción de fondo ó no específicas.
- Espectrales

3.5.1 Interferencia química.

Este tipo de interferencias se presentan cuando la muestra contiene algún componente que forma un compuesto térmicamente estable con el analito y se dificulta su descomposición completamente por la energía que proporciona la llama.

Existen dos formas de eliminar este tipo de interferencias: la primera consiste en agregar un exceso de un agente complejante que forme con la interferencia un compuesto térmicamente estable, por ejemplo, el Lantano, que atrapa al fosfato y deja libre al calcio para atomizarse, de esta manera el calcio tiene una absorbancia independiente de la cantidad de fosfato; la segunda forma consiste en utilizar una llama más caliente, por ejemplo, Oxido nitroso-Acetileno, que elimina la necesidad de adicionar el agente complejante.

3.5.2 Interferencia Física ó de Matriz.

Este tipo de interferencia se presenta cuando la muestra y los estándares no viajan en el proceso a la misma velocidad, por lo que la cantidad de átomos libres y la absorbancia no estarán acordes. La causa de que las muestras y los estándares no se introduzcan a la misma velocidad, se debe a las propiedades físicas diferentes de ambos, ya que si la muestra es más viscosa ó tiene una tensión superficial considerablemente diferente a la de los estándares, la velocidad de aspiración de la muestra o la eficiencia de nebulización serán diferentes.

La interferencia de matriz también puede producir un error positivo, es decir un valor de absorbancia mayor al esperado, por ejemplo, la presencia de un solvente orgánico en una muestra producirá un aumento de la eficiencia de nebulización, lo que se reflejará en un incremento de la absorbancia ^[33,39,40]

La forma de compensar la interferencia de matriz es igualar lo más posible en los estándares y muestras los componentes principales de la matriz. Cualquier reactivo que se agregue a la muestra durante su preparación deberá agregar a los estándares en las mismas condiciones.

3.5.3 Interferencia por Ionización.

Cuando un exceso de energía térmica origina que el átomo pase de su estado fundamental a su estado iónico, existe la interferencia por ionización. Este tipo de interferencia se presenta generalmente en llamas de Oxido nitroso-Acetileno.

Este tipo de interferencia se puede eliminar si se agrega un exceso de un elemento que sea fácil de ionizar, lo que originará un gran número de electrones libres en la llama que evitarán la ionización del analito. Generalmente el sodio y potasio se emplean como supresores de ionización [40].

3.5.4 Interferencia por Absorción de Fondo.

Existe la interferencia por absorción de fondo cuando las especies moleculares de los componentes de la matriz no se disocian, lo que origina espectros de absorción muy ensanchados, ó cuando las partículas sólidas pequeñas en la llama dispersan la radiación en una región amplia de longitudes de onda. Estos tipos de absorción atómica del analito, originando dicha interferencia.

Para compensar este tipo de interferencia se debe medir la absorción de fondo y restarla de la absorción total con el fin de determinar la absorción atómica real del analito [40].

Los instrumentos modernos emplean corrector de fondo como la lámpara de deuterio y el corrector de fondo Zeeman.

3.5.5 Interferencia espectral.

Este tipo de interferencia se presenta cuando el perfil de la absorción atómica de un elemento que se está analizando abarca la línea de emisión de algún otro elemento que se encuentra presente en la muestra.

Debido a que se utiliza radiación de una longitud de onda muy específica para cada elemento, es poco probable que ocurra esta interferencia. Aún si una línea de absorción de otro elemento de la muestra está en el ancho de banda espectral del elemento que se está analizando, la interferencia únicamente existirá si una línea de emisión de la misma longitud de onda está presente en la lámpara. La posibilidad de las interferencias espectrales aumenta cuando se emplean lámparas multielementos, ya que, pueden contener líneas de emisión muy cercanas para algunos elementos [40].

La instrumentación moderna permite eliminar esta interferencia.

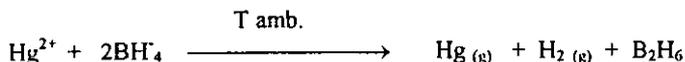
3.6 ABSORCIÓN ATÓMICA DE ALTA SENSITIVIDAD

3.6.1 Absorción Atómica por vapor frío.

La determinación de mercurio bajo éste método se basa en la propiedad de este elemento de pasar a vapor atómico a temperatura ambiente, no requiere de la aplicación de energía a diferencia de los elementos restantes; la determinación de mercurio en un sistema de vapor frío permite aumentar el nivel de la cuantificación hasta 1 ng, comparada con 1-2 mg en los métodos convencionales de llama.

El método es otra aproximación para mejorar la sensibilidad de la absorción atómica, optimizando la eficiencia de muestreo, El método consiste en reducir el mercurio químicamente al estado atómico libre haciendo reaccionar la muestra con un reductor (cloruro estanoso o borohidruro de sodio) en un recipiente de reacción cerrado. El mercurio volátil se arrastra del vaso de reacción burbujeando aire o nitrógeno a través de la solución, el vapor resultante pasa a través de la celda que esta colocada en el paso óptico y registra la absorbancia correspondiente [20,44]

El método de vapor frío o de generación de hidruros, es preferido para la determinación de elementos capaces de formar hidruros volátiles como son el mercurio y arsénico. Se basa fundamentalmente en la reacción con NaBH₄ con el metal de interés en presencia de ácidos (en el método MHS-10 con HNO₃) liberando hidrogeno. El mercurio es el único de los metales que existe en forma atómica a una presión y temperatura ambiente por lo que directamente se produce el fenómeno de absorción atómica [21,30,43].



3.6.2 Absorción Atómica por Generación de Hidruros.

Este método es aplicable a la determinación de arsénico y selenio por transformación de los mismos en sus hidruros con borohidruro de sodio. El ácido arsenioso (AsH₃) y el ácido selenico, son hidruros volátiles. Los que se purgan continuamente con argón o nitrógeno (gas acarreador) hacia un atomizador apropiado de un espectrofotómetro de absorción atómica y se convierten en átomos de la fase gaseosa [21,31].

Los productos gaseosos de reacción se llevan a una celda de muestreo que se encuentra en el paso óptico del espectrofotómetro de absorción atómica, en éste caso, los productos de reacción son hidruros volátiles.

Estos compuestos moleculares (arsénico y selenio) no son capaces de dar una señal de absorción atómica. Por lo tanto la celda se calienta a 900°C. Con una flama de aire-acetileno para disociar el

hidruro gaseoso en átomos libres. Cuando el hidruro gaseoso se disocia en la celda calentada al formar los átomos libres, la absorción de radiación aumenta y disminuye a medida que los átomos salen de la celda de la muestra ^[30].

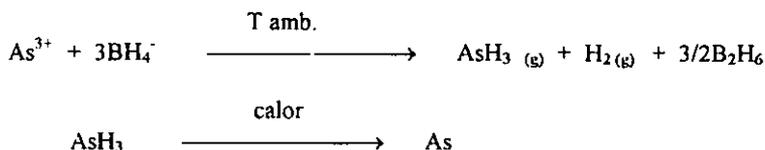
Se mide el máximo de absorción o altura de pico, como señal analítica. Los elementos que se pueden determinar con esta técnica son: As, Bi, Pb, Sb, Se, Te y Sn.

Los elementos que se cuantifican utilizando la técnica de generación de hidruros gaseosos son de importancia ambiental o de interés toxicólogo, por lo que los impresionantes pequeños límites de detección (ppb) hacen que estos métodos sean atractivos para este tipo de aplicaciones. A pesar de que la técnica esta sujeta a una variedad de interferencias con la generación de hidruros, se es capaz de analizar muchas muestras de naturaleza compleja que son difíciles o casi imposibles de analizar por otro método ^[20,30]

3.6.3 Formación de hidruros.

El mecanismo incluye una reducción de iones metálicos formando Hidruros intermedios . Los cuales mediante el aumento de temperatura se descomponen en el átomo de interés ^[43].

A continuación se presenta la reacción:



3.7 MÉTODOS MATEMÁTICOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE MERCURIO Y ARSÉNICO.

Los métodos que se utilizan para realizar un análisis cuantitativo son:

- Método del factor
- Método utilizando curva de calibración estándar.
- Método de adiciones patrón.

3.7.1 Método del factor.

Este método se utiliza cuando se desea analizar un gran número de muestras que tienen concentraciones similares y que no requieren de una exactitud extrema.

El método consiste en correr un estándar junto con la muestra problema. La concentración de la muestra problema se obtiene con la ecuación siguiente:

$$C \text{ muestra} = \frac{C \text{ std}}{A \text{ std}} \times A \text{ muestra}$$

$$C \text{ muestra} = \text{Factor} \times A \text{ muestra}$$

donde :

C muestra = concentración de la muestra problema.

C std = concentración del estándar.

A std = absorbancia del estándar.

A muestra = absorbancia de la muestra.

El estándar deberá tener la misma ó semejante concentración que las muestras problema ^[29].

3.7.2 Método utilizando curva de calibración Estándar.

La curva de calibración se determina experimentalmente al preparar una serie de soluciones estándar del mismo elemento en estudio, de concentraciones diferentes y conocidas. Se mide la absorbancia de cada estándar y se construye una gráfica que relacione la absorbancia y la concentración de los estándares. Para determinar la concentración de una muestra problema, se mide su absorbancia y de la curva de calibración se determina la concentración. El rango de linealidad se determina al preparar la curva de calibración ^[30,36,37].

3.7.3 Método de adiciones patrón.

Es un método analítico que permite determinar la concentración del analito con gran exactitud aún en presencia de interferencias sin necesidad de eliminarlas. La determinación se lleva a cabo preparando una curva de calibración en presencia de la interferencia, esto es: los estándares se adicionan a porciones de las muestras, lo que permite que las interferencias que están presentes en éstas afecten también a las Soluciones estándar.

Si en la muestra existen interferencias de matriz, químicas o de ionización, se reducirá el número de átomos en estado fundamental y por lo tanto la absorbancia del analito en la muestra sin adición del estándar también se reducirá. De cualquier forma el aumento de la absorbancia debida a la adición de estándares se reducirá en una cantidad proporcional, debido a que la concentración de la interferencia es la misma en cada solución.

El Método de adiciones patrón es una herramienta valiosa, debido a que nos permite además de encontrar el valor exacto de la concentración de la muestra, confirmar la presencia de interferencias, comparando el paralelismo de las gráficas. Sin embargo, si las especies interferentes no están asociadas químicamente con los estándares en la misma proporción que el analito original, se pueden obtener respuestas incorrectas. Además, se deben ajustar todas las concentraciones al rango de trabajo lineal, para trabajar dentro de éste ^[30,36,37].

CAPITULO 4

SISTEMA MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO Y MERCURIO POR ABSORCIÓN ATÓMICA CON GENERACIÓN DE HIDRUROS Y VAPOR FRÍO.

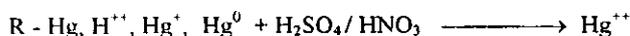
4.1 Generalidades.

Las técnicas instrumentales más comúnmente utilizadas para la determinación de mercurio y arsénico en agua son Espectrometría de Absorción Atómica por vapor frío y Espectrometría de Absorción Atómica con generación de hidruros.

La generación de vapor frío es exclusivo para la cuantificación de mercurio; la generación de hidruros se aplica a la determinación de arsénico.

El mercurio tiene una presión de vapor a temperatura ambiente tal, que puede existir en forma atómica en estado basal. Esta característica sirve para analizar este metal utilizando la generación de vapor atómico, llevando el ion Hg^{2+} al estado atómico Hg^0 en condiciones reductoras, al cual se hace incidir a través del haz de luz del espectrómetro con el uso de una celda de cuarzo ⁽⁴⁵⁾.

Para llevar el mercurio total a su estado óptimo de oxidación es necesaria una digestión con un ácido fuertemente oxidante (por ej. Ácido sulfúrico / ácido nítrico)



La formación de los vapores atómicos, se lleva a cabo con un agente reductor en medio ácido. Los agentes reductores comúnmente utilizados en el sistema de generación de vapor frío y generación de hidruros son:

- a) Cloruro estanoso SnCl_2
- b) Borohidruro de sodio NaBH_4

Para utilizar indistintamente cualquiera de los dos reductores mencionados, es necesario contar con juegos separados de mangueras y accesorios para cada uno de estos reactivos, puesto que si no se toma esta precaución se afecta el buen funcionamiento del sistema, generando disminución en la sensibilidad y baja reproducibilidad. También es apropiado el utilizar celdas de cuarzo para cada uno de los reductores ^(45,46,47).

El borohidruro de sodio, reduce a otros elementos (Fe, Cr, Ni) además del mercurio y arsénico. Estos metales se depositan en forma de precipitados esponjosos que por su gran área superficial llegan a ser muy reactivos, lo que puede ocasionar la obstrucción en la vaporización de mercurio, y como resultado se afecta la reproducibilidad de las mediciones ^(45,46,47).

4.2 SISTEMAS DE GENERACIÓN DE HIDRUROS Y VAPOR FRÍO .

Básicamente existen tres sistemas diferentes que normalmente se utilizan para la generación de vapor frío y generación de hidruros:

- Manual
- Flujo continuo.
- Inyección electrónica.

4.2.1 Sistema manual (de lote).

En este tipo de sistemas, la muestra es colocada dentro de un vaso de reacción el cual es conectado posteriormente al analizador. Cuando se inicia el desarrollo analítico, se adiciona el reductor a la muestra, se genera una señal la cual se observa en un dispositivo indicador. Este tipo de generadores producen una señal momentánea, por lo tanto puede ser interpretada integrando el área o la altura del pico que se genera. Para el análisis de mercurio, el flujo de vapor se hace llegar a una celda de cuarzo la cual está cerrada en sus extremos y cuenta tan sólo con una vía de acceso y una vía de salida de gas. La temperatura de la celda de cuarzo para la determinación de mercurio en este tipo de sistemas es la temperatura ambiente del laboratorio; mientras que para la determinación de arsénico la celda de cuarzo debe de ser calentada con una flama de aire-acetileno a la temperatura de 900°C ^(45,46,47).

A continuación se listan algunas ventajas y desventajas de este sistema.

Ventajas

- Bajo costo, comparado con un sistema de flujo continuo o de inyección de flujo (FIAS).
- Se pueden utilizar grandes cantidades de muestra (10 a 50 mL).
- Límite de detección del método superior como resultado del uso de grandes volúmenes de muestra.
- Puede utilizarse con lodos o muestras que producen precipitados después de la reacción con el reductor.

Desventajas

- Lento.
- Solamente puede ser operado manualmente.
- Alto consumo de reactivos.

4.2.2 Sistema de flujo continuo.

Los generadores de flujo continuo son sistemas que cuentan con una bomba peristáltica, obteniéndose así un flujo continuo de vapor atómico a través de la celda de cuarzo y por lo tanto una señal que se puede interpretar por integración. En este sistema las soluciones de referencia y muestras son bombeadas y mezcladas junto con los reactivos dentro del generador. Un flujo de gas inerte (N_2 o Ar), que actúa como gas acarreador, es introducido en la solución haciendo fluir ésta hacia una bobina de reacción donde la muestra, reactivos y gas son totalmente mezclados. El vapor atómico generado en el serpentín de reacción es desprendido de la fase acuosa. El vapor y el líquido son llevados hacia un separador gas/líquido donde ambas fases son separadas. La fase líquida es drenada y el vapor atómico es acarreado hacia la celda de cuarzo. Las determinaciones de mercurio en este tipo de sistemas se llevan a cabo a temperatura ambiente de la celda de cuarzo; mientras que para las determinaciones de arsénico es necesario el calentamiento de la celda ^(45,46,47)

A continuación se mencionan algunas ventajas y desventajas de este sistema.

Ventajas.

- Puede ser automático.
- Tiene la capacidad de hacer determinaciones multielementales secuenciales.
- Es un sistema más rápido que el manual, pero más lento que el de inyección de flujo.

Desventajas.

- Es más caro que el sistema manual, su precio es comparable con el del sistema de inyección de flujo.
- Genera límites de detección y previsión más pobres que los obtenidos por sistemas manuales o de inyección de flujo electrónica.
- Es más lento que el sistema de inyección de flujo debido a que se requiere una bobina de reacción muy larga y también debido a los periodos de lavado necesarios después de cada medición.
- Si no se usan periodos de lavados adecuados, se presentan problemas por efectos de memoria.
- Es más susceptible a interferencias químicas que los sistemas manuales o de inyección de flujos.
- Requiere volúmenes de muestra que el sistema de inyección de flujo.

4.2.3 Sistema de inyección de flujo electrónico (FIAS).

Este tipo de sistemas cuentan con dos bombas peristálticas controladas independientemente, una válvula de inyección, un separador gas/líquido, un "manifold" (mezclador) y una celda de absorción calentada eléctricamente. La muestra es bombeada mediante una de las dos bombas peristálticas dentro de la bobina de muestra de la válvula de inyección, posteriormente inyectada en el flujo de la solución acarreadora. El reductor (borohidruro de sodio o cloruro estanoso) es adicionado al "chemifold" (Reactor), donde se lleva a cabo la reacción. El separador gas/líquido remueve el vapor generado y es transportado; con ayuda del gas acarreador; hasta la celda de absorción donde se mide la absorbancia. La temperatura de la celda de cuarzo en este tipo de sistemas puede ser controlada mediante un programa de cómputo, el calentamiento se hace mediante una mantilla de calentamiento. La temperatura recomendada para las determinaciones de mercurio es de 100 a 200 °C ^(45,46,47).

Ventajas

- Puede ser totalmente automático
- Es compatible para realizar análisis multielementales secuenciales
- Presenta mejores límites de detección que los sistemas de flujo continuo, son comparables con los del sistema manual.
- Es de dos a tres veces más rápido que los sistemas manuales y de flujo continuo
- Menos interferencias químicas que los sistemas manuales y de flujo continuo
- La celda de absorción calentada eléctricamente proporciona mejor control de los parámetros experimentales y permite realizar operaciones sin atención continua.

Desventajas

- Es más caro que los sistemas manuales pero comparable en precio con el sistema de flujo continuo ^(45,46,47).

En la tabla 11 se muestra un cuadro comparativo de los tres sistemas en cuanto a consumos de muestra y reactivos para una determinación.

Tabla 11. COMPARACIÓN DE SISTEMAS DE GENERACIÓN DE VAPOR FRÍO Y GENERACIÓN DE HIDRUROS.

	Inyección de Flujo	Manual	Flujo continuo
Muestra	0.9 mL	10 mL	8 mL
HCl	5 mL (10%)	10mL (3%)	1 mL (15%)
NaBH ₄	2.5 mL (0.2%)	6 mL (5%)	1 mL (0.3%)
SnCl ₂	2.5 mL (1%)	6 mL (10%)	1 mL (25%)
Tiempo requerido	20-30 s	100 s	60 s

El sistema de inyección de flujo comparado con el manual, requiere menos del 10% en cuanto a volumen de muestra, alrededor de 40% menos de HCl, y un consumo menor al 2% de reductor. Además el sistema de inyección de flujo es de 3 a 5 veces más rápido. En comparación con el sistema de flujo continuo, el consumo de reactivos es muy similar al que gasta el de inyección de flujo, pero el consumo de muestra es mucho menor en esta último. El sistema de inyección de flujo es de 2 a 3 veces más rápido ^(45,46,47).

CAPITULO 5

VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS.

Una parte integral del desarrollo de un método analítico es la validación del mismo, es decir, el método debe probarse para determinar su efectividad. La validación generalmente incluye una evaluación de la linealidad, precisión, exactitud y especificidad, y proporciona una medida del comportamiento del método.

La validación del método analítico se define como el proceso por el cual queda establecido, por estudios de laboratorio, que la capacidad del método satisface los requisitos para las aplicaciones analíticas deseadas.

El proceso de validación de un método en particular está basado en principios adecuados y ha sido optimizado para propósitos prácticos de medición ⁽⁴⁸⁾.

5.1 DEFINICIONES:

5.1.1 LINEALIDAD DEL SISTEMA.

La linealidad de un sistema o método analítico es su habilidad para asegurar que los resultados analíticos, los cuales pueden ser obtenidos directamente o por medio de una transformación matemática definida, son proporcionales a la concentración de la sustancia dentro de un intervalo determinado ^(49,51).

La determinación del analito en una muestra, involucra en casi todos los métodos, el empleo de un sistema de medición. El sistema generalmente se basa en determinar la respuesta analítica ya sea física, química o biológica del analito; como por ejemplo los sistemas volumétricos que determinan el volumen del titulante consumido por el analito, los sistemas espectrofotométricos determinan la luz absorbida o emitida por el analito.

Este parámetro se caracteriza por estudiar la relación concentración contra respuesta analítica en un intervalo apropiado de concentración del analito, sin incluir los otros componentes de la muestra.

El modelo estadístico que puede ser empleado para describir esta situación experimental es la siguiente:

$$Y = MX + B + E_a$$

Donde:

Y= Respuesta analítica

X= Concentración del analito

M= Cambio de Y con respecto a X

B= Respuesta de Y cuando se tiene ausencia en X

Ea= Error aleatorio del sistema.

En éste se asume que la relación entre X y Y es lineal. En una gran variedad de métodos analíticos emplean uno o más valores de X (estándar) para la determinación cuantitativa del analito en una muestra. La exactitud de la respuesta analítica depende de esta disposición, ya que el error aleatorio del sistema únicamente debe ser transmitido a la respuesta.

Para el diseño del estudio del parámetro se sugiere tomar en cuenta los siguientes lineamientos:

*La información del método analítico, que identifica el sistema de medición que se emplea.

*Únicamente trabajar con el analito.

*Determinar la concentración nominal del analito al cual se le aplica el sistema de medición, cuyo valor representa el 100 %.

*Fijar como mínimo tres valores de concentración incluyendo el 100 %.

*Es preferible generar concentraciones por dilución que por pesadas independientes.

*Cada concentración debe de ser preparada como mínimo por triplicado ^(50,52).

5.1.2 PRECISIÓN.

La precisión de un método analítico es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes muestreos de una muestra homogénea del producto. Se expresa en términos de desviación estándar o de coeficiente de variación.

La precisión es una medida del grado de repetibilidad del método analítico bajo las mismas condiciones y de reproducibilidad bajo condiciones diferentes de operación.

Un concepto importante en ambas definiciones es la "MEDIDA DE CONCORDANCIA RELATIVA"; lo que da a entender que la precisión tiene mediciones, ya que con una sola medición no es posible establecer la precisión.

Un método analítico debe reunir atributos deseables tanto de repetibilidad como de reproducibilidad y al no ser adecuada una de ellas, da lugar a un método con una incertidumbre no aceptable, lo que dificulta la toma de decisiones en relación al material analizado.

Dada la característica relativa de la precisión, es necesario establecer un límite para la variación permitida ya sea como reproducibilidad o como repetibilidad, además de obtener un estimado correcto de esa variación. El procedimiento que cumple con el propósito anterior, se le denomina estudio de precisión.

5.1.3 REPRODUCIBILIDAD.

Es la precisión de un método analítico expresada como la concordancia entre determinaciones independientes realizadas bajo condiciones diferentes: diferentes analistas, en diferentes días, en el mismo y/o diferentes laboratorios, utilizando el mismo y/o diferentes instrumentos ⁽⁵¹⁾.

Un concepto importante en ambas definiciones es la Medida de concordancia relativa; por lo que la precisión tiene carácter relativo y por lo tanto es necesario como mínimo dos mediciones.

Un método analítico debe ser repetible y reproducible, en caso contrario da lugar a una incertidumbre no aceptable, lo que dificulta la toma de decisiones en relación al material analizado.

Dada la característica relativa de la precisión, es necesario establecer un límite para la variación permitida ya sea como reproducibilidad, además de obtener un estimado correcto de esa variación. El procedimiento que cumple con el propósito anterior, se le denomina estudio de precisión ⁽⁴⁹⁾.

5.1.4 LINEALIDAD DEL MÉTODO.

Un método exacto, es aquel que mide sin error la cantidad de analito presente en una muestra, en una cantidad constante o variable; es decir, si la muestra contiene x cantidad de analito, el método debe medir también Y cantidad de analito, donde $Y=X$.

Se sugiere tomar en cuenta los siguientes lineamientos, en el diseño experimental:

- * Generar la muestra analítica asociada al analito.
- * Determinar la cantidad nominal del analito que está presente en la muestra según el método. Esta cantidad representa el 100%.
- * Determinar la cantidad nominal de la muestra analítica.
- * Fijar como mínimo tres valores de cantidad de analito incluyendo el 100%.
- * Cada nivel relativo del analito en la muestra analítica adicionada, como mínimo debe ser generado por triplicado.

El analista debe registrar la cantidad de analito adicionado a cada muestra. Ya aplicado el método, el analista debe registrar el ensayo en términos de cantidad del analito. Ya que el analista conoce la cantidad que adiciona a la muestra (X) y la cantidad del analito al aplicar el método (Y), se procede a efectuar el análisis de la información ⁽⁴⁹⁾.

5.1.5 EXACTITUD.

En una gran variedad de métodos analíticos, se tiene como propósito, determinar cuantitativamente el analito presente en una muestra. Una característica importante del método, es la exactitud en la medición ⁽⁴⁹⁾

La exactitud de un método analítico es la concordancia entre un valor obtenido experimentalmente y el valor de referencia. Se expresa como el porcentaje de recobro obtenido del análisis de muestras a las que se les ha adicionado cantidades conocidas del analito ⁽⁵¹⁾.

La exactitud mide la concordancia entre el contenido del analito obtenido al aplicar el método a la muestra y su valor verdadero. Se puede establecer que un método analítico es un procedimiento operativo sistemático, que emplea en la mayoría de los casos técnicas instrumentales. Si el método mide de manera correcta el analito, se dice que el método es exacto. Una gran cantidad de métodos emplean una respuesta variable indicadora del contenido del analito en la muestra; Ésta respuesta es influenciada por una serie de factores intrínsecos, por lo que se espera que éstos factores gobiernen su exactitud.

Entre aquellos factores intrínsecos que pueden causar inexactitud del método se tienen:

- Factores instrumentales.
- Factores de método. Asociados principalmente a aspectos de diseño; (extracciones no cuantitativas, indicadores no adecuados, temperaturas inadecuadas, etc.).
- Factores operativos.

Este análisis debe efectuarse bajo las mismas condiciones de operación, debe ser interpretado por un mismo analista. El analista debe registrar la cantidad de analito adicionado a cada muestra, Ya aplicado el método se debe registrar en términos de cantidad del analito, sin considerar la cantidad de la muestra.

Ya que se conoce la cantidad de la muestra adicionada (CA) y la cantidad recuperada (CR), se procede a calcular el porcentaje recuperado en la muestra (Y) con la siguiente fórmula ⁽³⁷⁾:

$$Y = \frac{CR}{CA} \times 100$$

5.1.6 REPETIBILIDAD.

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

5.1.7 ESTABILIDAD DE LA MUESTRA ANALÍTICA.

Es la propiedad de una muestra analítica, preparada para su cuantificación, de conservar su integridad fisicoquímica y la concentración de la sustancia de interés, después de almacenarse durante un tiempo determinado bajo condiciones específicas ⁽⁴⁹⁾.

5.1.8 LIMITE DE DETECCIÓN (LD).

El límite de detección se define como la mínima concentración de un analito que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada, bajo las condiciones de operación establecidas ⁽⁵¹⁾.

Esta definición incorpora consideraciones tanto del tamaño de la señal como del ruido de la línea base, de ésta manera obtener una indicación de la más baja concentración del elemento que puede ser medida. El límite de detección es la concentración que haga el cociente señal-ruido igual a 3.

El límite de detección describe la señal-ruido, este término es de gran importancia analítica ya que indica la capacidad del instrumento y suministra una forma de estimar el valor mínimo de detección ⁽⁵²⁾.

Sea S_t el valor total medido para la muestra, S_b el valor del blanco y σ la desviación estándar medida. Puede ser demostrado que distribuciones normales $S_t - S_b > 0$. Tiene un alto nivel de confiabilidad cercano al 99% cuando la diferencia $S_t - S_b > 3$. El valor recomendado del límite de detección es 3 y el valor para S_b debe aproximarse a 0 ⁽⁵¹⁾.

5.1.9 LIMITE DE CUANTIFICACIÓN (LC).

Es la menor concentración de una sustancia en una muestra que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operación establecidas ⁽⁵¹⁾.

La certeza en la cuantificación del analito se incrementa en tanto que la señal del analito rebasa la señal del límite de detección. El valor recomendable para el límite de cuantificación es 10 veces la desviación estándar.

Se debe enfatizar que el límite de cuantificación y de detección no son constantes intrínsecas en la metodología.

El valor recomendable para el límite de cuantificación es de 10 veces la desviación estándar, con una incertidumbre del 30% en el valor medido (10-3) con una certeza del 99%. El límite de cuantificación es útil para definir el límite más bajo de rango útil para el método seleccionado. Este valor proporciona el límite de la liberalidad, es decir, en donde la concentración del analito deja de ser proporcional a la respuesta medida.

5.2 DETERMINACIONES.

5.2.1 LINEALIDAD DEL SISTEMA.

Se determina construyendo una curva de calibración (concentración vs respuesta medida) utilizando cuando menos cinco diluciones preparadas apartir de una misma solución patrón y haciendo análisis cuando menos por duplicado para cada dilución.

NOTA: Se considera el 100% como la concentración de la muestra en la solución final a analizar, que proporciona una respuesta adecuada dependiendo del método de cuantificación.

Criterio de aceptación:
$r = 0.99$
$r^2 = 0.98$
CV = 3.0%

5.2.2 PRECISIÓN DEL SISTEMA.

Se determina por el análisis sextuplicado de una misma dilución estándar correspondiente al 100% establecido en la linealidad del sistema.

Criterio de aceptación
C.V = 3.0 %

5.2.3 LINEALIDAD DEL MÉTODO.

Se determina a partir de muestras adicionadas de cuando menos tres diferentes cantidades de la sustancia de interés (muestras adicionadas), cada uno de manera independiente, haciendo los análisis por triplicado.

Las concentraciones de las muestras adicionadas deben ser las adecuadas para que, utilizando el método propuesto, las concentraciones de las soluciones finales a analizar estén dentro del intervalo de la linealidad del sistema, incluyendo siempre la correspondiente al 100%.

La amplitud del estudio dependerá del uso y aplicaciones del método y deberá llevarse a cabo por un mismo analista en las mismas condiciones de operación.

Criterio de aceptación
CV = 3.0%
m = 1.0
b = 0
$r^2 = 0.98$
Recobro = 97 -103 %

5.2.4 EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100%.

Se determina de cuando menos seis muestras adicionadas de manera independiente con la cantidad necesaria de la sustancia de interés para obtener la concentración del 100%, utilizando el método propuesto. Haciendo el análisis en las mismas condiciones de operación y por el mismo analista.

Criterio de aceptación: El porciento recuperado y el CV deberán de estar de acuerdo a la tabla 12 (51,52)

Tabla 12. CRITERIOS DE ACEPTACIÓN PARA DIFERENTES MÉTODOS.

MÉTODO	PROMEDIO DE RECOBRO	CV
Cromatográficos	98 – 102 %	2 %
Titrimétricos	98 – 102 %	2 %
Químicos y espectrofotométricos	97 – 103 %	3 %
Micróbologicos	95 – 105 %	5%

5.2.5 PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD).

Se determina de una manera homogénea del producto cercana al 100% de la concentración teórica, analizada cuando menos por dos analistas en dos días diferentes y por triplicado.

Criterio de aceptación
CV 3.0%

5.2.6 ESTABILIDAD DE LA MUESTRA

Se determina mediante la comparación de los resultados de los análisis iniciales de tres muestras con los obtenidos en las mismas después de permanecer por un tiempo determinado en diferentes condiciones

Almacenar las muestras analizadas bajo distintas condiciones (por ejemplo: temperatura ambiente, refrigeración, protegidos de la luz, etc.), durante un tiempo preestablecido por el analista dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de la sustancia. Reanalizarlas bajo las mismas condiciones de operación, utilizando una solución de referencia recientemente preparada, para cada tiempo de acuerdo a lo establecido en el método analítico. La determinación debe ser efectuada por un mismo analista ⁽⁵¹⁾

Criterio de aceptación
IC = 97 - 103%
IC = Debe de incluir el valor cero.

5.2.7 LIMITE DE DETECCIÓN.

Para efectuar la determinación del límite de detección (LD) se preparan cuatro disoluciones, dos con una concentración del triple de lo señalado en el manual del instrumento como límite de detección y otras dos el quintuple. Se toman 20 lecturas de cada una de las cuatro disoluciones y se calcula la desviación estándar.

$$LD = 3 SD$$

5.2.8 LIMITE DE CUANTIFICACION

El límite de cuantificación (LC) se toma como 10 veces la desviación estándar y es la cantidad mínima que se puede cuantificar y para tener la certeza de que la señal es debida al elemento medido.

Los cálculos se realizan a partir de los datos obtenidos para el límite de detección ^(51,52)

$$LC = 10 SD$$

VI. FASE EXPERIMENTAL.

6.1 Antecedentes

Los requisitos básicos para obtener resultados confiables son un muestreo apropiado, correcta preparación de la muestra, optimización instrumental y calibración adecuada. Estos factores en conjunto con las buenas prácticas de laboratorio y de medición son los componentes necesarios para el desarrollo de los programas de aseguramiento en los laboratorios. La calidad de los datos analíticos puede ser evaluada mediante el uso de materiales de referencia.

Los materiales de referencia son una herramienta básica para el aseguramiento de calidad de las mediciones analíticas.

La frecuencia en el uso de los materiales de referencia se relaciona con los siguientes factores:

- Familiaridad con la filosofía del uso de los materiales de referencia.
- El grado de conciencia de los beneficios de su uso.
- Disponibilidad de materiales de referencia aplicables a las necesidades.
- El grado de apreciación de la medición como un sistema.

Cuando se demuestra que el proceso de medición se encuentra bajo un estado de control estadístico, se pueden analizar los materiales de referencia y así establecer la exactitud de la medición.

Básicamente los materiales de referencia tienen los siguientes usos:

- como muestras de control analizándose simultáneamente con las muestras desconocidas
- para la calibración instrumental
- como muestras de concentración conocida para el desarrollo y validación de técnicas analíticas o de instrumentación
- para establecer las cadenas de trazabilidad en las mediciones analíticas
- Como un medio para evaluar los porcentajes de recuperación en preparaciones de muestra donde se involucra procesos de digestión o extracción ^[45].

6.2. DESARROLLO DE EXPERIMENTO.

Diagrama 1
OPTIMIZACIÓN Y CALIBRACIÓN DEL INSTRUMENTO.

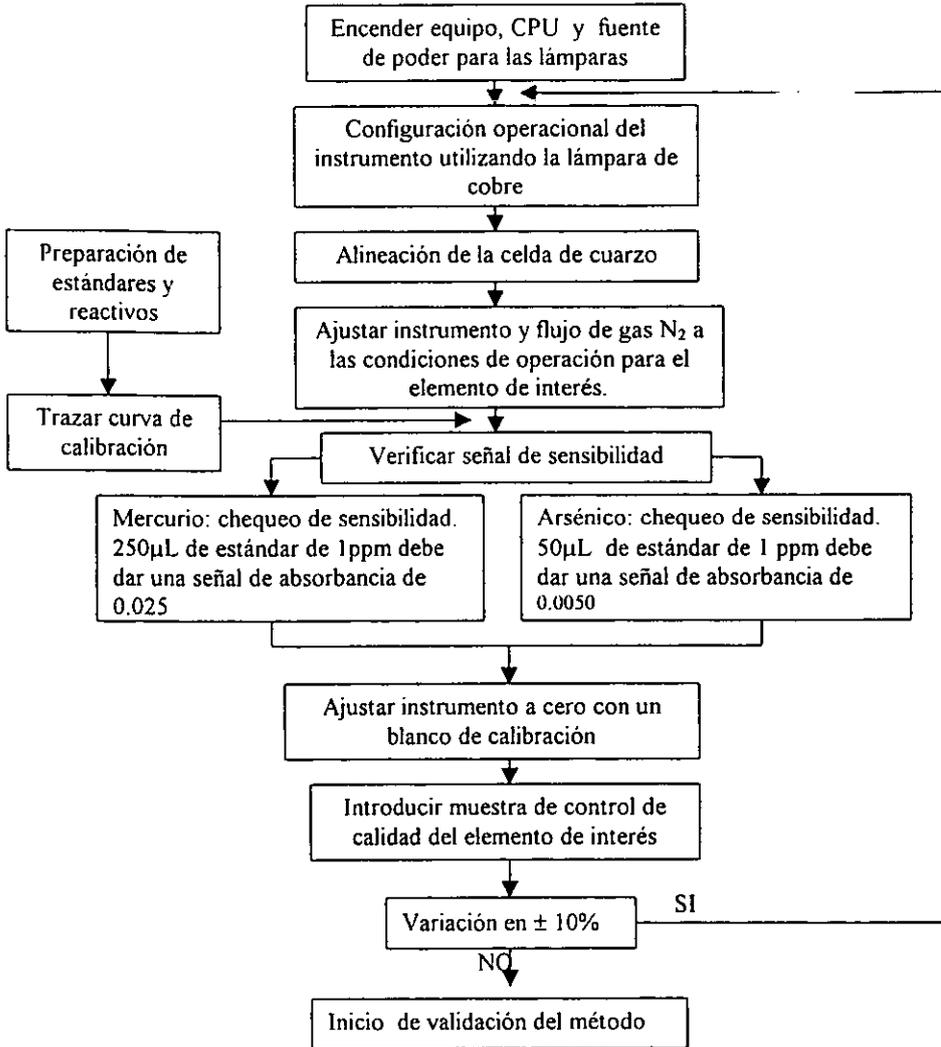
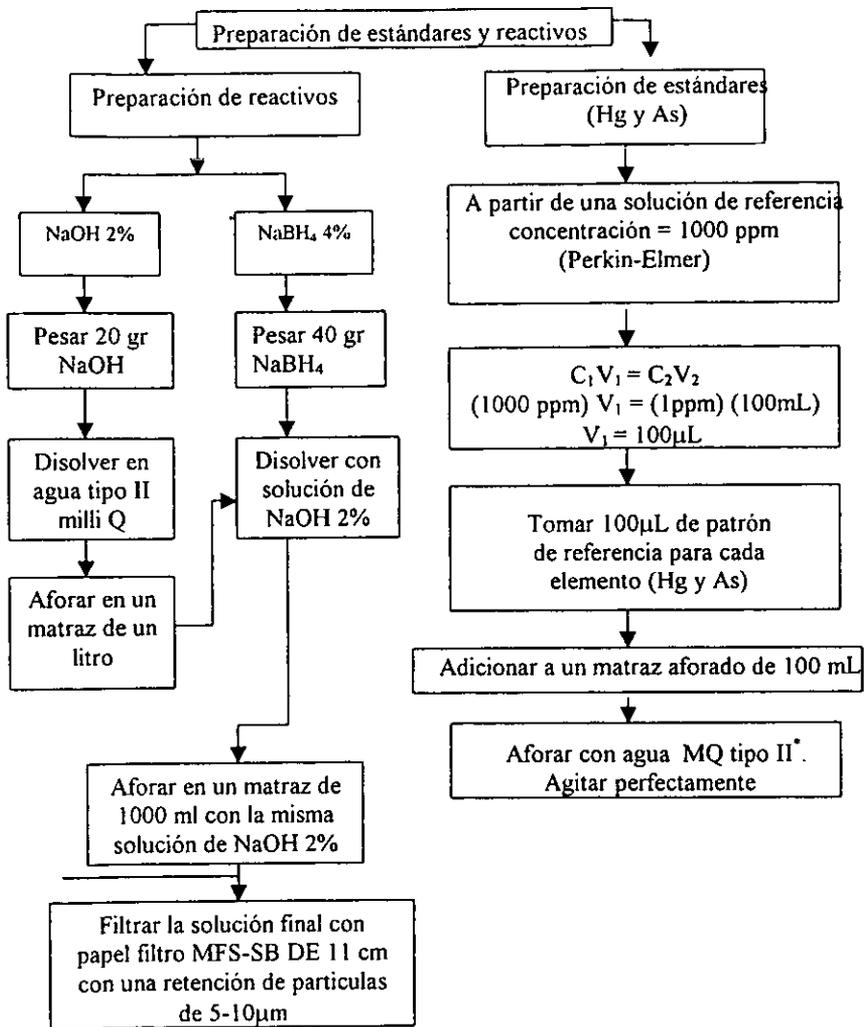


Diagrama 2.
PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES Y REACTIVOS.



*Agua desionizada y desmineralizada (según National Committee For Clinical Laboratory Standards).

Reactivos: todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo, para las determinaciones que se realicen en horno de grafito deben ser grado suprapuro.

Diagrama 3.
VALIDACIÓN DEL METODO.

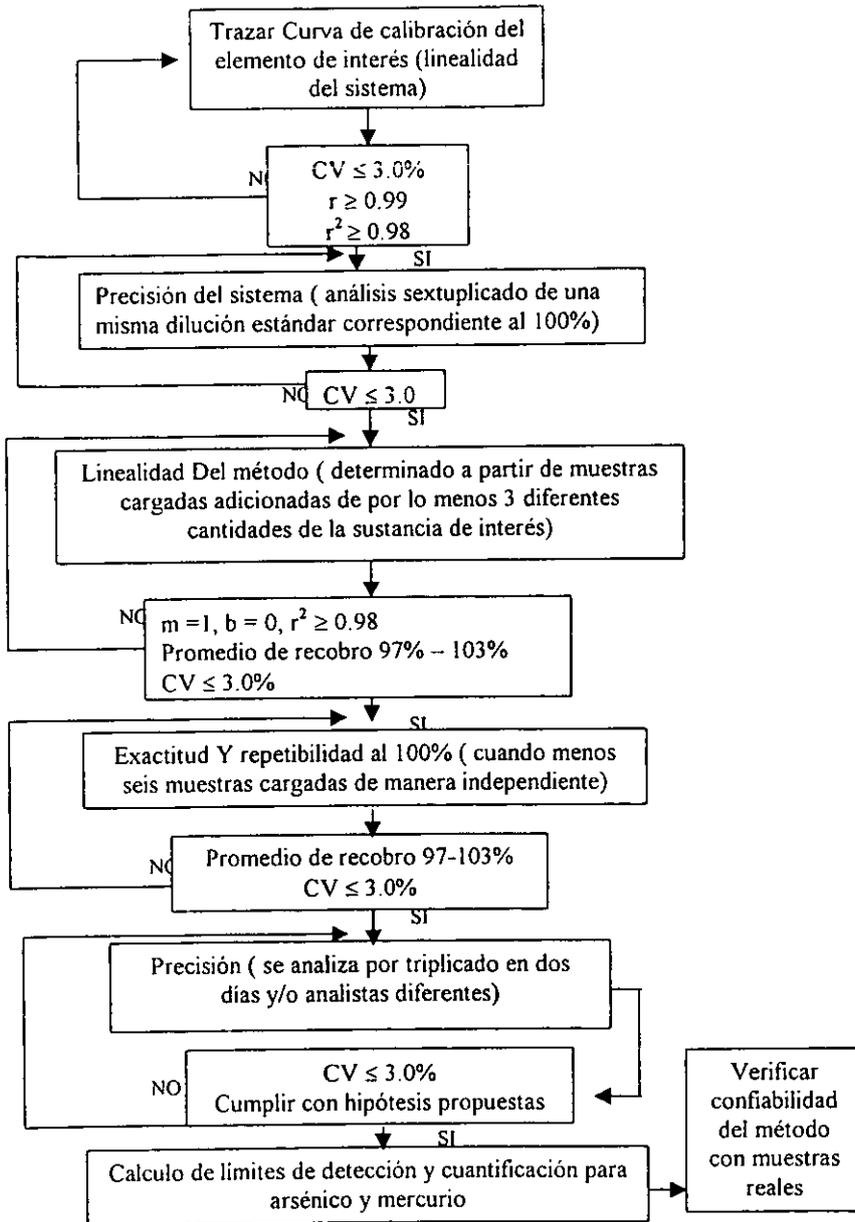


Diagrama 4.
PROCESAMIENTO DE MUESTRAS REALES.

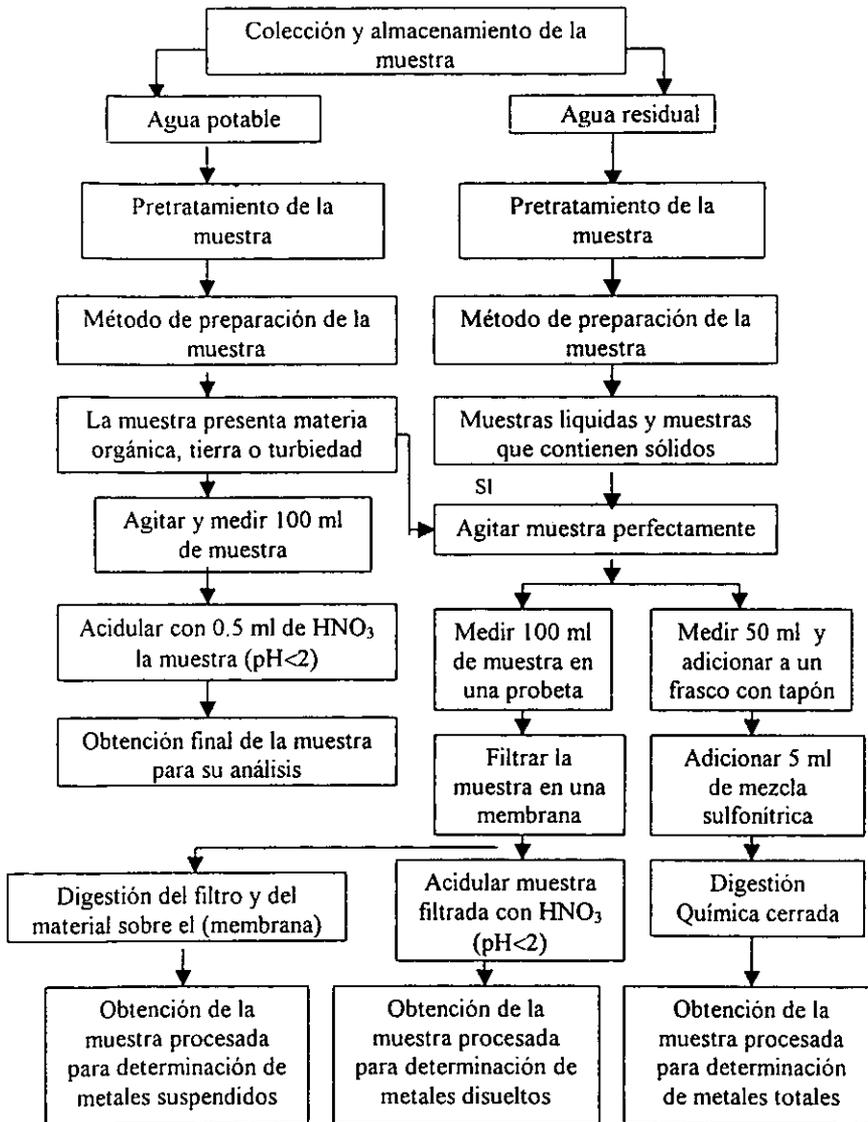
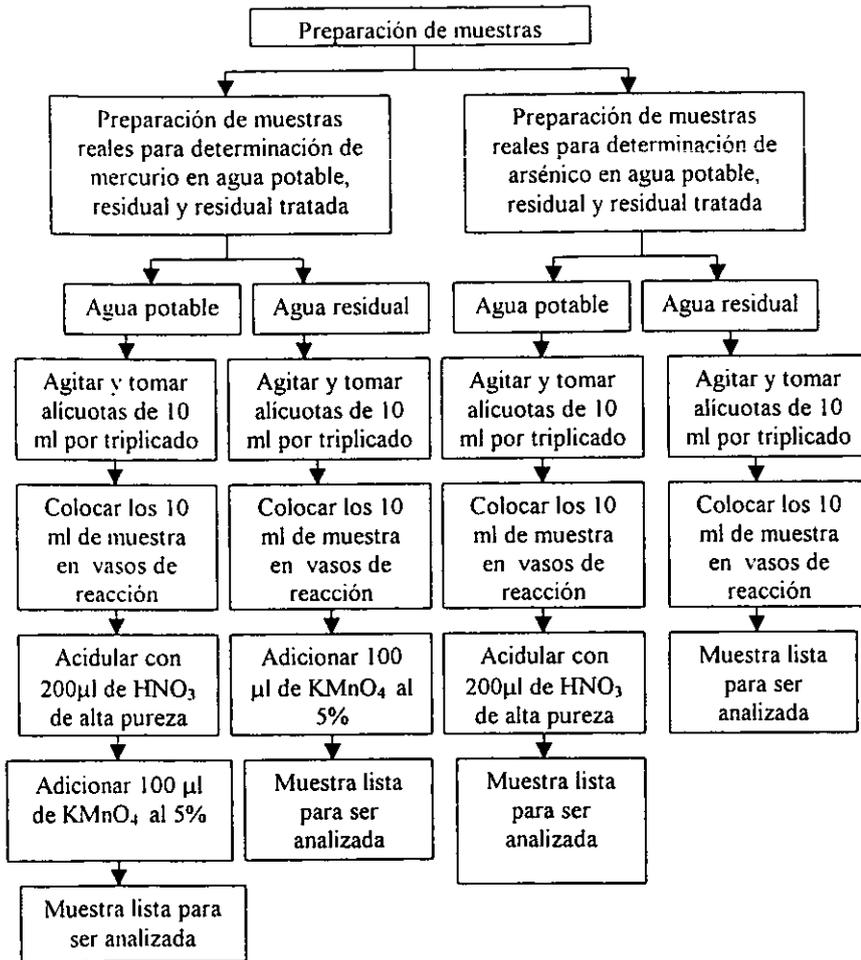


Diagrama 5
PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SU ANÁLISIS



6.3 CALIBRACIÓN DEL INSTRUMENTO EMPLEADO

6.3.1 METODOLOGÍA. DETERMINACIÓN DE METALES EN AGUA POTABLE, RESIDUAL Y RESIDUAL TRATADA.

Procedimiento para la determinación de metales en agua potable, residual y residual tratada.

6.3.2 Espectrometría de absorción atómica por generador de hidruros (arsénico)

1.- Calibración. Es necesario comprobar que se tiene una calibración inicial y periódica aceptable.

1.1.- Se inicia la configuración operacional del instrumento y en el sistema de adquisición de datos. Permitir un periodo no menor de 40 min. para el calentamiento de las lámparas de descarga sin electrodos.

1.2.- Se debe verificar la estabilidad del instrumento mediante el análisis de una solución estándar 20 veces más concentrada que el límite de detección.

1.3.- Ajustar el instrumento a 0 con el blanco de calibración. Introducir los estándares de calibración del analito (muestra de control de calidad) de menor a mayor concentración y registrar al menos tres replicas de la absorbancia de cada uno.

1.4.- A partir de la solución estándar de As de 1000 mg/L preparar una solución de As de 1 mg/L en HNO₃ de concentración apropiada al método. Trazar una curva de calibración de absorbancia (máximo de la altura de pico) en función de la concentración del analito para un intervalo de concentración de 0 a 10 µg/L de As bajo las mismas condiciones de la matriz de la muestra.

Lo anterior puede llevarse a cabo en instrumentos que se programan directamente, en los cuales solo es necesario introducir los estándares y marcar su concentración teórica.

2.-Operación del instrumento.

El desempeño del instrumento se verifica mediante el empleo de blancos de calibración, estándares de calibración y una muestra de control de calidad (MCC).

2.1.- Después que se ha realizado la calibración, se debe verificar que el instrumento trabaje adecuadamente para el analito. Para ello se analiza una muestra de control de calidad. Si las mediciones varían en \pm el 10% o más, el valor establecido para la MCC, el análisis debe interrumpirse y buscar la posible causa de error, el instrumento se debe recalibrar y verificar la nueva calibración.

2.2.-Para verificar que el instrumento no presenta desviaciones o alteraciones en los

resultados, por cada 10 análisis se debe analizar el blanco de calibración. Si el valor verdadero del analito difiere $\pm 10\%$ o más, el instrumento debe recalibrarse. Si el error persiste debe identificarse el problema y corregirse

El intervalo lineal de calibración se establece a partir por lo menos de 5 disoluciones de diferentes concentraciones, una de las cuales debe de estar próxima al límite superior del intervalo lineal

3.-Determinación.

3.1.-Ajustar el instrumento de absorción atómica en las condiciones adecuadas para la determinación de As indicadas en las tablas 13,14,15,16. Colocar y ajustar la celda de absorción de acuerdo al manual del fabricante. Ajustar el flujo de gas (nitrógeno o argón)

3.2.-Ajustar a 0 de absorbancia con el blanco de calibración siguiendo las instrucciones del manual del fabricante.

3.3.-Optimizar con un estándar de calibración la respuesta del instrumento al analito (por lo general 10 ml de una solución de 5 $\mu\text{g/L}$ de As da una absorbancia de 0.2), ajustando el tiempo de purga I. El tiempo de reacción y el tiempo de purga II.

3.4.-Tomar un volumen conocido de la muestra dirigida, que para nuestra técnica es de 10 ml. de muestra acidulada con 200 μL de HNO_3 , seguir el mismo procedimiento que con los estándares de calibración.

6.3.3 Espectrometría de absorción atómica por vapor frío para cuantificación de mercurio.

4.-Calibración

4.1.-Proceder igual que en los puntos 1.1 al 1.3.

4.2.-A partir de la solución de trabajo de 1 ppm preparar estándares de calibración que contengan 0, 2, 4, 6, 8 y 10 $\mu\text{g/L}$ de Hg a frascos de reacción. Trazar la curva de calibración de absorbancia (altura máxima de pico) en función de la concentración del analito.

5.- Operación del instrumento.

5.1.-Proceder de acuerdo a los puntos 2.1 al 2.2.

6.-Determinación.

6.1.-Ajustar el instrumento de absorción atómica a las condiciones adecuadas mostradas en la tabla 14,16. Colocar y ajustar la celda de absorción de acuerdo al manual del fabricante. Ajustar el flujo de gas (nitrógeno o argón).

6.2.-Ajustar a 0 de absorción con el blanco de calibración (solución de dilución y de reducción) siguiendo las instrucciones del manual del fabricante.

6.3.-Optimizar con un estándar de calibración la respuesta del instrumento al analito.

6.4.-Tomar 10 ml. de la muestra digerida agregando 2 gotas de KMnO_4 al 5% y seguir el mismo procedimiento que con los estándares de calibración.

7.-Expresión de resultados

Método de cálculo Interpolar los valores de absorbancia o altura de pico de la muestra analizada en la curva de calibración, obtener los mg/kg del elemento en la muestra y realizar los cálculos empleando la siguiente formula.

$$\text{mg/kg} = (A \times B) / C$$

en donde.

A = Concentración en mg/kg de la muestra a interpolar en la curva de calibración.

B= Volumen final que se llevó la muestra (ml).

C= Peso de la muestra (g) o volumen de la muestra (ml) en el caso de agua.

En los equipos que pueden programarse la lectura obtenida da directamente la concentración del elemento en mg/kg o $\mu\text{g/g}$ ^[53]

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

6.4 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Tabla 13. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA EL ELEMENTO COBRE (Calibración).

PARÁMETROS	ESPECIFICACIONES DE PARÁMETROS	OBSERVACIONES
Elemento	Cobre	
Generador de hidruros	324.8nm	Longitud de onda
Temperatura de la celda	24 ° C	Temperatura ambiente
slit alterno	0.7 nm	Ancho de la banda del quemador

Tabla 14. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA EL ELEMENTO MERCURIO.

PARÁMETROS	ESPECIFICACIONES DE PARÁMETROS	OBSERVACIONES
Elemento	Mercurio	
Generador de hidruros	253.7 nm	Longitud de onda
Temperatura de la celda	24 ° C	Temperatura ambiente
Período de atomización	5 s	Tiempo de inyección
Modelo del generador	MHS-10	
Sistema de inyección	Manual	
Gas acarreador	Nitrogeno	Ultra alta pureza grado 5
Flujo del gas acarreador	1100 mL/min.	
Gas acarreador	2.5 Kg/cm ²	Presión

Tabla 15. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA EL ELEMENTO ARSÉNICO.

PARÁMETROS	ESPECIFICACIONES DE PARÁMETROS	OBSERVACIONES
Elemento	Arsénico	
Generador de hidruros	193.7 nm	Longitud de onda
Temperatura de la celda	900 ° C	
Periodo de atomización	5 s	Tiempo de inyección
Modelo del generador	MHS-10	
Sistema de inyección	Manual	
Gas acarreador	Nitrogeno	Ultra alta pureza grado 5
Flujo del gas acarreador	1100 mL/min.	
Gas acarreador	2.5 Kg/cm ²	Presión
Gas de flama	aire 115 L/min. Acetileno 2.5 L/min.	Flujo de gases

Tabla 16. CORRIENTES RECOMENDADAS PARA LA OPERACIÓN DEL INSTRUMENTO Analyst 300 Y LA FUENTE DE PODER PARA LA LÁMPARA DE DESCARGA SIN ELECTRODOS SISTEMA2.

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA	SLIT ALTERNO	mA	t CALENTAMIENTO DE LA CELDA	TIPO DE LÁMPARA	FLAMA
Mercurio	253.7	0.7 nm	210	40 min.	DSE	
Arsénico	193.7	0.7 nm	380	40 min.	DSE	aire-acetileno

NOTA: La flama de aire-acetileno se emplea para el calentamiento de la celda para la determinación de arsénico y el tipo de flama es oxidante (azul). El gas combustible utilizado es acetileno⁽⁴³⁾.

6.5 MATERIAL E INSTRUMENTOS DE TRABAJO

INSTRUMENTOS

- Balanza analítica marca SARTORIUS
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo Analyst-300 marca PERKIN-ELMER.
- Fuente de poder marca PERKIN-ELMER sistema 2
- Campana de extracción para ácidos
- Monitor con disco duro, teclado y software integrado marca COMPAQ PRESARIO
- Impresora marca HEWLETT PACKARD
- Generador de hidruros modelo MHS-10 marca PERKIN-ELMER
- Lámpara de cátodo hueco de cobre
- Lámpara de descarga sin electrodos para arsénico y mercurio.
- Celda de cuarzo.
- Porta celdas, quemador de 10 cm y cámara de premezcla.
- Nebulizador
- Micropipeta 5-100 µl.
- Micropipeta de 100 µl.
- Dosificador de 0-100 ml
- Manómetro de presión para acetileno
- Manómetro de presión para acetileno.

MATERIAL

- Matraz volumétrico clase A de 1000 ml PYREX
- Matraz volumétrico clase A de 100 ml PYREX
- Matraz Erlen-Meyer clase A de 125 ml PYREX
- Matraz kitazato de 2000 ml PYREX
- Vaso de precipitado de 150 ml PYREX
- Vaso de precipitado 250 ml PYREX
- Vaso de reacción
- Embudo de filtración de 11 cm de diámetro.
- Pizeta de 1000 ml
- Pipetas volumétricas de 10, 5, 2, 1 ml PYREX
- Botella de reacción.
- Frascos de laboratorio con anillo revertido de tapa azul de 100 ml
- Equipo de filtración
- Matraz kitazato de 250 ml
- Probetas de 100 ml
- Papel filtro de 11 cm de diámetro
- Membranas de nitrato de celulosa de 0.45 micras de poro y 47 mm de diámetro

6.6 PREPARACION DE ESTANDARES Y REACTIVOS.

El análisis instrumental por EAA no es un método absoluto de cuantificación, los resultados se obtienen al comparar la absorbancia de una muestra desconocida con la de una solución patrón de concentración conocida; resulta conveniente cuando sea posible, preparar las soluciones de la curva patrón con una composición de reactivos y matriz lo más semejante a las soluciones problema para disminuir las interferencias. Las soluciones diarias de trabajo se preparan a partir de una solución concentrada o stock de 1000 ppm, las soluciones concentradas son estables por periodos hasta de un año almacenadas en refrigerador, en envases de polietileno ¹³⁴.

Las soluciones stock de 100 ppm se deben preparar cada seis meses, las diluidas, por ejemplo entre 10-100 ppm, cada cuatro semanas y las muy diluidas (0.1 ppm) se deben preparar cada día. Los reactivos empleados deben ser grado analítico.

Comercialmente se tiene disponible soluciones stock conteniendo de 100 a 1000 µg de metal por mililitro, o bien, pueden prepararse a partir del metal o una sal apropiada bien pesada.

Estas se disuelven y acidifican con el fin de prevenir hidrólisis o absorción en las paredes del contenedor.

Todos los contenedores de vidrio deben ser de Pyrex ó vidrio borosilicato, y deben ser lavados con ácido. Las botellas de plástico (Nálgene) son más adecuadas para el almacenamiento, las soluciones en el rango de pocos microgramos por mililitro no deberán prepararse diariamente. Es una buena técnica medir los estándares antes y después de medir las muestras. Para una mejor exactitud se hacen mediciones de replicados y se promedian los resultados ¹⁴⁰.

REACTIVOS Y SOLUCIONES.

- Borohidruro de sodio (NaBH₄) al 4%. Pureza del reactivo 98%
- Hidróxido de sodio (NaOH) al 2%
- Permanganato de potasio (KMnO₄) al 5%
- Agua tipo II
- Ácido nítrico concentrado grado reactivo analítico J. T. BAKER
- Ácido sulfúrico concentrado grado reactivo analítico. J. T. BAKER
- Estándar de arsénico de 1000 ppm
- Estándar de mercurio de 1000 ppm
- Estándar de selenio de 1000 ppm
- Nitrógeno comprimido grado 5.0 ultra alta pureza
- Acetileno disuelto grado absorción atómica (presión 2.5 Kg/cm²)
- Aire seco
- Ácido nítrico concentrado grado suprapuro. Merck

6.7 PREPARACION DE BLANCO DE REACTIVO Y CURVA DE CALIBRACIÓN

El método tradicional para lograr un análisis utiliza una curva de calibración. Se emplean normalmente 4 a 5 estándares. Como se mencionó anteriormente concentraciones en el intervalo de 20 a 200 veces la concentración característica producen de 0.1 a 1.0 unidades de absorbancia, que es el intervalo de mayor precisión.

Los valores obtenidos de los estándares sirven para construir la gráfica de concentración y se obtiene así la curva de calibración. De esta gráfica por interpolación se obtienen las concentraciones de las muestras desconocidas.

La gráfica de la curva de calibración es necesaria para aquellos instrumentos que proporcionan corrección automática de la curva de calibración y lectura directa en concentración ^[40,45].

Procedimiento de la preparación del blanco para la determinación de Mercurio y Arsénico.

Se tomaron alicuotas de 10 mL. De agua MQ tipo II (Según National Committee for Clinical Laboratory Standards) con pipeta volumétrica clase A, las cuales se transfirieron de manera individual al vaso de reacción, se acidularon con 200 µL de HNO₃ suprapuro y se agregaron aproximadamente 100 µL de KMnO₄ al 5% procediéndose enseguida al análisis.

Se utilizó HNO₃ 65% grado suprapuro marca Merck.

Agua : debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:

Resistividad megaohms-cm a 25°C:16 -10

Conductividad (s/cm a 25°C :0.06-0.1)

PH : 5.0 - 8.0

Tabla 17 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA DETERMINAR LA CURVA DE CALIBRACION.

Solución	Dilución	Concentración	Cantidad adicionada (µL)
Sa	10.0 mL	0.0	0
Sb	10.0 mL	0.002 mg/L	20
Sc	10.0 mL	0.004 mg/L	40
Sd	10.0 mL	0.006 mg/L	60
Se	10.0 mL	0.008 mg/L	80
Sf	10.0 mL	0.01 mg/L	100

NOTA: Agregar unas gotas de KMnO₄ al 5% sólo a la curva de calibración de mercurio. Acidular con 200µL de HNO₃ concentrado hasta obtener un pH menor a 2 (Esto aplica para las dos curvas de calibración: Hg y As)

6.8 TRATAMIENTO DE MUESTRAS.

Para su análisis por absorción atómica o emisión atómica de plasma, las muestras son introducidas normalmente en forma líquida. El pretratamiento de la muestra depende principalmente del tipo de muestra, elemento a ser determinado tanto como la técnica analítica a ser utilizada. Algunas muestras pueden ser analizadas sin ningún pretratamiento, y en otras ocasiones, se requiere un tratamiento demasiado complejo ^[55,56].

Los análisis químicos consisten de las siguientes etapas:

- a) Colección de muestras y almacenamiento.
- b) Pretratamiento y preparación de la muestra.
- c) Medición.
- d) Procesamiento de los datos.

a) Colección de muestras y almacenamiento.

El método para la toma de muestras depende del tipo de muestra y la cantidad de las mismas. En la práctica normal, estas pueden ser tomadas por diferentes tipos de personas: enfermeras, analistas, o autoridades municipales. Pero en esencia, deben cuidarse determinados aspectos en referencia: deben ser representativas, los resultados obtenidos de ellas deben ser confirmativos en todo momento del contenido de los analitos, además de poderse obtener una confirmación por el análisis de otros laboratorios ^[55,56].

Recipientes para la toma de muestras. Los mejores recipientes son los fabricados en cuarzo teflón, sin embargo por su costo, se prefieren los de polipropileno o polietileno, sólo se deben utilizar recipientes y filtros que hayan sido enjuagados con ácido.

Conservación. Después de la toma de muestra acidificarla con ácido nítrico concentrado, adicionar 1.5 mL por muestra del mismo ácido, filtrar la muestra si se van a determinar metales disueltos, antes de guardarla utilizar ácido comercial de pureza elevada; en estas condiciones las muestras se mantienen estables a lo largo de un período de seis meses (excepto mercurio cuyo límite es de 5 semanas). Las muestras para análisis de mercurio se conservan adicionando 2 mL por cada litro de solución de dicromato de potasio (KMnO_4) al 20 % (p/v) ^[55,56].

Control de calidad. Recordar siempre cual es el propósito general de las determinaciones analíticas: la confiabilidad de los datos obtenidos, razón por la cual es altamente recomendable utilizar de 3 a 5 replicas (reportar por lo menos tres valores de estas replicas) para establecer la precisión y recuperación de adiciones conocidas para determinar sesgos. Utilizar, así mismo, patrones, gráficos de control, blancos, calibraciones y otras mediciones necesarias ^[53].

Asimismo se requiere disponer de la documentación adecuada y actualizada. Las medidas de control de calidad y la justificación de las determinaciones de control de operaciones pueden diferir de las relativas a las determinaciones hechas con propósitos reguladores. Los niveles de metales traza pueden ser de un orden de magnitud inferior a las potenciales fuentes de contaminación.

Antes de emplear un método, es necesario determinar su límite de detección.

Al analizar una matriz nueva o con la que no se está familiarizado, utilizar el método de adiciones conocidas para comprobar la ausencia de interferencias antes del calibrado. Confirmar la ausencia de interferencias analizando las muestras sin diluir y a dilución 1:10; los resultados habrán de ser comparables.

Liévase a cabo el análisis de un blanco a lo largo de todo el procedimiento con cada serie de muestras realizando cada etapa con un blanco de agua para reactivos, incluyendo las etapas de digestión.

Para cada marcha analítica se ha de tener como mínimo una curva de calibración formada por un blanco y dos o más patrones, un patrón de referencia externo (muestra de control de calidad) y una adición conocida para comprobar la ausencia de interferencias de la matriz (solo cuando se utiliza adición de patrones), habrán de mantener gráficos de control que nos establecen los rangos de aceptación.

Analice un patrón de punto medio y un blanco de calibración al principio, al final y periódicamente con cada grupo de muestras, para comprobar que la calibración del instrumento no se ha desviado ^[56,57].

b) Pretratamiento y preparación de la muestra.

1. La muestra se debe coleccionar en frascos de polietileno de acuerdo como se indica en la Norma NOM-AA-3 "Aguas Residuales - Muestreo" y la NOM-AA-14 "Cuerpos Receptores - Muestreo" según sea el caso.
2. El tratamiento de la muestra dependerá del tipo de metales que se van a determinar. Si se requieren metales totales o extraíbles no se debe filtrar la muestra; si se desea determinar metales disueltos, la muestra se filtra a través de una membrana de 0.45 micrómetros (previamente lavada con una solución de ácido nítrico 1:1).
3. En cualquier caso acidificar la muestra con ácido nítrico concentrado hasta un pH de 2 o menor. Si la muestra contiene materiales suspendidos o materia orgánica se requiere otro tratamiento específico que consistirá en una digestión.
4. De ser posible, filtrar y acidificar la muestra en el momento de su extracción en el campo, dependiendo del tipo de análisis que se vaya a efectuar.
5. Para Mercurio y arsénico se necesita una digestión cerrada. Algunas aguas contaminadas pueden requerir el uso adicional de ácido sulfúrico y/o perclórico para una digestión completa.

NOTA. Se recomienda analizar la muestra lo más rápidamente posible, de no ser así mantenerla en refrigeración a 278 K (5°C)

6.8.1 Muestras residual y residual tratada.

Una de las aplicaciones actuales de gran relevancia es la cuantificación de metales en aguas de diversos orígenes, en las cuales se evalúan los metales con las siguientes características.

- I. **METALES DISUELTOS:** Son los metales que se encuentran solubilizados en la muestra y que pasan a través de un filtro de membrana de 0.45 micras.
- II. **METALES SUSPENDIDOS:** Son los metales de una muestra sin acidular que son retenidos por un filtro de 0.45 micras.
- III. **METALES TOTALES:** Es la concentración de metales determinados en una muestra sin filtrar tras la digestión intensa o bien la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disueltas y suspendidas.
- IV. **METALES EXTRAIBLES CON ACIDO:** La concentración de metales en solución tras el tratamiento de una muestra sin filtrar con ácido mineral diluido caliente.

Antes de recoger una muestra, es necesario definir cual es la fracción que se requiere analizar (disueltos, suspendidos, totales o extraíbles con ácido). Esta decisión determinará en parte si se acidula la muestra con o sin filtración, así como el tipo de digestión requerida. Durante la toma de muestra y conservación de las mismas pueden producirse errores importantes debidos a la contaminación del contenedor durante la toma de muestra^[40].

c) Métodos de preparación de las muestras.

Las muestras pueden ser divididas en aquellas que son líquidas, en solución, o muestras sólidas. Las muestras sólidas pueden contener una alta proporción de material orgánico, o ser totalmente inorgánicas, como los metales. En la preparación de las muestras de material orgánico (tejido animal y vegetal, muestras sanguíneas, materiales orgánicos), los métodos más comunes son la obtención de cenizas o una digestión química.

Muestras líquidas.

* **Soluciones acuosas:** Estas muestras pueden ser analizadas sin pretratamiento previo. Tal es el caso de diferentes tipos de aguas: natural, de mar o potable, vinos, cervezas, y en algunos casos, orina. Considerando la concentración del analito y el rango de detección, la muestra podrá requerir alguna dilución. En algunas ocasiones se requiere adicionar buffers espectroscópicos para reducir los efectos de posibles interferencias^[40].

* **Soluciones no acuosas:** En la absorción atómica por flama, las muestras en solución no acuosa pueden ser corridas directamente, pero esto depende de la viscosidad de la solución. La viscosidad debe ser similar a la del agua.

Muestras sólidas.

* **Muestras orgánicas:** Muchos tipos de muestras orgánicas sólidas son disueltas en solución acuosa después de una oxidación química o por combustión del material orgánico. Algunos compuestos orgánicos y productos farmacéuticos pueden ser disueltos directamente en agua o algún solvente orgánico. Se puede utilizar una extracción ácida para el análisis de elementos traza en muestras orgánicas

* **Muestras inorgánicas:** La digestión química, fusión o disolución por presión son los métodos generalmente utilizados para disolución de metales, rebabas, rocas y minerales. Si la solución final contiene más del 0.5% de material disuelto, las soluciones de estándares deben contener los mayores constituyentes de manera que se simule la viscosidad y tensión superficial de la muestra.

* **Digestión química:** La digestión química es el método más común para disolver las muestras sólidas e involucra el uso de un ácido mineral o una mezcla de ácidos minerales. Las digestiones ácidas se llevan a cabo generalmente en recipientes de teflón o vidrio. Para evitar la contaminación, se deben utilizar ácidos grado reactivo o de alta pureza^[40,55,56].

d) Métodos de Separación y Preconcentración.

En el análisis elemental de trazas, los elementos analitos deben ser a menudo separados de una matriz de interferencia. Debido a la insuficiente sensibilidad de una técnica, en ocasiones debe realizarse una concentración del analito para tenerlo dentro del rango de determinación utilizando un método de preconcentración o enriquecimiento. Estos métodos pueden ser una extracción líquido-líquido, coprecipitación o evaporación, aunque cada paso adicional de pretratamiento en una fuente potencial de error.

Las muestras que contienen partículas o materia orgánica requieren en general, un tratamiento previo antes del análisis. Los metales totales incluyen todos los metales combinados orgánica e inorgánicamente, tanto disueltos como en partículas. Las muestras incoloras (principalmente agua potable), inodoras y de una sola fase, pueden analizarse directamente acidulando previamente con HNO_3 a pH 1-2. Las muestras turbias pueden digerirse antes de realizar el análisis de metales totales.

Para analizar los metales disueltos, se filtra la muestra en una membrana de nitrato de celulosa de 0.45 micras de poro, se acidula el filtrado y se analiza directamente. Para analizar los metales suspendidos, se filtra la muestra, se realiza una digestión del filtro y del material sobre él y se analiza^[40].

*** Filtración preliminar.**

Cuando se analizan metales disueltos o suspendidos, se filtran a través de una membrana de policarbonato o acetato de celulosa de 0.40-0.45 μm de diámetro y utilizando un dispositivo filtrante con base de plástico. Antes de utilizar el dispositivo de filtración, se puede realizar un blanco filtrante utilizando agua de alta pureza para verificar la presencia de contaminantes. En cuanto se realiza la digestión del filtro y los residuos para determinación de metales suspendidos se puede realizar la digestión de un filtro limpio como blanco.

*** Digestión preliminar de metales.**

Con el fin de reducir la interferencia de la materia orgánica y convertir el metal asociado a las partículas a una forma que pueda determinarse por espectrofotometría de absorción atómica se puede utilizar alguno de los métodos de digestión antes mencionados y que sea el más simple para disolver la muestra. El ácido nítrico disolverá la mayoría de las muestras en forma adecuada. Algunas muestras requerirán la adición de ácido perclórico, clorhídrico o sulfúrico para una digestión completa.

VII. ANALISIS DE RESULTADOS

7.1 DETERMINACION DE MERCURIO EN AGUA POTABLE, RESIDUAL Y RESIDUAL TRATADA EMPLEANDO EL METODO DE GENERACION DE HIDRUROS Y VAPOR FRIO.

7.1.1 LINEALIDAD DEL SISTEMA.

Tabla 18 LINEALIDAD DEL SISTEMA PARA MERCURIO.

ESTANDAR	CONCENTRACIÓN (mg/L)	ABSORBANCIA
1	0	0.001
2	0.002	0.037
3	0.004	0.072
4	0.006	0.109
5	0.008	0.146
6	0.01	0.180

$\Sigma Y = 0.545$

$\Sigma X^2 = 0.00022$

$\Sigma Y^2 = 0.07215$

$\Sigma XY = 0.00398$

$\Sigma X = 0.003$

Coefficiente de correlación:

$r_{prog} = 0.99992$

$r_{calc.} = 0.99993$

Coefficiente de determinación:

$r^2_{prog} = 0.99983$

$r^2_{calc.} = 0.99984$

Pendiente:

$m_{prog} = 18.07876$

$m_{calc.} = 17.98571$

Ordenada al origen :

$b_{prog} = 0.0003$

$b_{calc.} = 0.0009$

Tabla 19 CRITERIOS DE ACEPTACIÓN PARA LA LINEALIDAD DEL SISTEMA DE MERCURIO.

CRITERIO DE ACEPTACIÓN	RESULTADO OBTENIDO
$r \geq 0.99$	$r_{prog} = 0.99992$
$r^2 \geq 0.98$	$r^2_{prog} = 0.99983$
	$r_{calc.} = 0.99993$
	$r^2_{calc.} = 0.99984$

7.1.2 PRECISIÓN DEL SISTEMA

Tabla 20 PRECISIÓN DEL SISTEMA. Absorbancias obtenidas de seis muestras de una solución estándar de mercurio al 100 %.

ESTANDAR	CONCENTRACION NOMINAL (mg/L)	CONCENTRACION REPORTADA (mg/L)	ABSORBANCIA
1	0.003	0.00293	0.053
2	0.003	0.00292	0.053
3	0.003	0.00290	0.053
4	0.003	0.00299	0.054
5	0.003	0.00298	0.054
6	0.003	0.00295	0.054

$$\Sigma Y = 0.32100$$

$$\Sigma Y^2 = 0.017175$$

$$Y_{med} = 0.0535$$

Desviación estándar:

$$D.E. = 5.47725 \cdot 10^{-4}$$

Coefficiente de variación:

$$C.V. = 1.01699 \%$$

Tabla 21 CRITERIOS DE ACEPTACIÓN PARA LA PRECISIÓN DEL SISTEMA DE MERCURIO.

CRITERIO DE ACEPTACIÓN	RESULTADO FINAL
C.V. \leq 1.5 %	C.V. = 1.01699 %

NOTA: Para procesos de validación de métodos espectrofotométricos se establece como mínimo el análisis sextuplicado de una muestra adicionada con una concentración establecida dentro del rango de la linealidad del sistema y que corresponde al 100%.

7.1.3. LINEALIDAD DEL METODO.

Tabla 22. CANTIDADES RECUPERADAS DE MERCURIO.

CANTIDAD ADICIONADA	CANTIDAD RECUPERADA	ABSORBANCIA	% RECOBRO	PROMEDIO DE RECUPERACION
0.002	0.00203	0.037	101.5	0.00197
	0.00196	0.036	98	
	0.00201	0.037	100.5	
	0.00193	0.035	96.5	
	0.00196	0.036	98	
0.004	0.00395	0.072	98.75	0.00395
	0.00391	0.071	97.75	
	0.00393	0.071	98.25	
	0.00397	0.072	99.25	
	0.00399	0.072	99.75	
0.006	0.00600	0.109	100	0.00597
	0.00593	0.107	98.83	
	0.00596	0.108	99.33	
	0.00601	0.108	100.16	
	0.00597	0.108	99.5	
0.008	0.00797	0.143	99.62	0.00795
	0.00796	0.143	99.50	
	0.00793	0.143	99.125	
	0.00794	0.143	99.25	
	0.00799	0.143	99.87	
0.010	0.00995	0.180	99.5	0.00995
	0.00997	0.180	99.7	
	0.00999	0.180	99.9	
	0.00993	0.179	99.3	
	0.00995	0.180	99.5	

nota: las cantidades recuperadas y adicionadas están expresadas en mg/L

$$\Sigma X = 0.15$$

$$\Sigma Y = 0.14909$$

$$\Sigma X^2 = 1.1 * 10^{-3}$$

$$\Sigma Y^2 = 1.08849 * 10^{-3}$$

$$\Sigma XY = 1.09422 * 10^{-3}$$

$$\sigma_X = 2.88228 * 10^{-3}$$

Pendiente:

$$m = 0.9984$$

Ordenada al origen:

$$b = -2.68 \cdot 10^{-5}$$

Coefficiente de correlación:

$$r = 0.99994$$

Coefficiente de determinación:

$$r^2 = 0.99989$$

Calculo para el coeficiente de variación:

$$\Sigma R = 2481.335$$

$$\Sigma R^2 = 246304.9853$$

Tabla 23 CRITERIOS DE ACEPTACION DE LINEALIDAD DEL MÉTODO DE MERCURIO.

CRITERIO DE ACEPTACIÓN	RESULTADOS OBTENIDOS
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	D.E. = 1.00104
COEFICIENTE DE VARIACIÓN $\leq 3.0\%$	C.V. = 1.005719

Contraste de hipótesis para la pendiente:

$$H_0 : m = 1.0$$

$$H_0 : m \neq 1.0$$

Error típico:

$$S_{Y/X} = 2.5584 \cdot 10^{-5}$$

Error típico modificado:

$$\Delta S_{Y/X} = 2.61119 \cdot 10^{-5}$$

Estadigráfo de contraste:

$$t_{\text{calc.}} = -0.86521$$

Decisión estadística:

$$t_{\text{calc.}} = -0.86521$$

$$t_{\alpha/2} = 2.0687$$

$$t_{\alpha/2} = -2.0687$$

$-2.0687 < -0.86521 < 2.0687$. Por lo tanto se acepta H_0 . La pendiente es igual a uno.

Contraste de hipótesis para la ordenada

$H_0 \quad b = 0$

$H_1 \quad b \neq 0$

Estadígrafo de contraste:

$t_{calc} = -0.01449$

Decisión estadística:

$t_{calc} = -0.01449$

$t(n-2; 0.975)$

$t_{\alpha/2} = 2.0687$

$t_{\alpha/2} = -2.0687$

$-2.0687 < -0.01449 < 2.0687$. Por lo tanto se acepta H_0 . La ordenada es igual a cero.

Intervalo de confianza:

$t(n-2; 0.975) = 2.0687$

a) Intervalo de confianza para la pendiente.

I.C. (m) = $0.9984 \pm 3.82555 \cdot 10^{-3}$

I.C. (m) = 0.99457 ± 1.00222

b) Intervalo de confianza para la ordenada:

I.C. (b) = $-2.68 \cdot 10^{-5} \pm 2.5336 \cdot 10^{-7}$

I.C. (b) = $-5.36 \cdot 10^{-5} \text{ a } -2.7053 \cdot 10^{-5}$

Tabla 24. CRITERIOS DE ACEPTACIÓN DE LINEALIDAD DEL METODO PARA MERCURIO.

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN	RESULTADOS OBTENIDOS
$m \cong 1.0$	$m = 0.9984$
$b \cong 0.0$	$b = -2.68 \cdot 10^{-5}$
$r \geq 0.99$	$r = 0.99994$
$r^2 \geq 0.98$	$r^2 = 0.99989$
C.V. $\leq 3.0 \%$	C.V. = 1.00571%
R = $97 \% - 103 \%$	R = 99.5348%

7.1.4 EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100 %.

Tabla 25. PORCIENTO DE RECOBRO DE MERCURIO PARA LA DETERMINACION EN AGUA POTABLE, RESIDUAL Y RESIDUAL TRATADA. (MUESTRAS SINTÉTICAS).

CONCENTRACION (mg/L)	CONCENTRACIÓN REPORTADA (mg/L)	ABSORBANCIA	% RECOBRO
0.003	0.00293	0.053	97.66
0.003	0.00292	0.053	97.33
0.003	0.00290	0.053	96.66
0.003	0.00299	0.054	99.66
0.003	0.00298	0.054	99.33
0.003	0.00295	0.054	98.33

$\Sigma R = 588.970$

$\Sigma R^2 = 57821.1135$

$R = 98.166$

Desviación estándar:

$D.E = 1.1693$

Coefficiente de variación:

$C.V = 1.1911$

Contraste de hipótesis:

$H_0 : \mu = 100 \%$

$H_a : \mu \neq 100 \%$

Estadígrafo de contraste:

$t_{calc.} = -3.8419$

Decisión estadística:

$t_{tablas} = (n-1 ; 0.975) = 2.5706$

$t_{calc.} = -3.8419$

$-2.0687 < -0.86521 < 2.0687$. Por lo tanto se acepta H_0 . $t_{calc.}$ Es menor que t_{tablas} .

Intervalo de confianza para el por ciento de recobro:

$I.C = 98.166 \pm 1.2271$

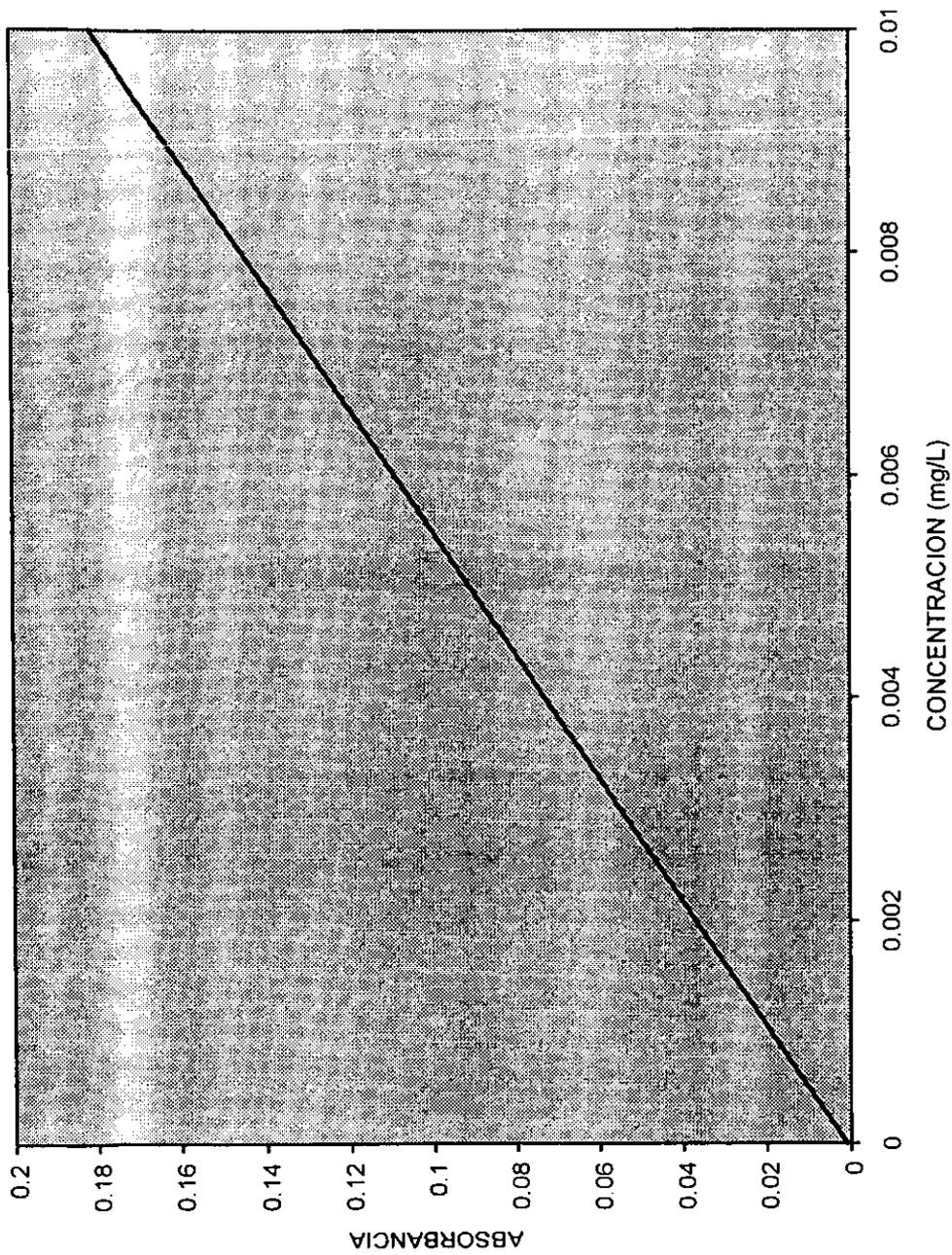
$I.C = 96.9388 \% \text{ a } 99.3931 \%$

Criterio de aceptación: El método es exacto, es decir existe una concordancia de los resultados obtenidos en el análisis experimental con respecto al valor de referencia.

$C.V. = 3.0 \%, R = 98.166 \%$

El método es repetible por un mismo analista, entre determinaciones independientes.

LINEALIDAD DEL METODO PARA LA DETERMINACION DE MERCURIO



7.1.5 PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD).

Tabla 26. LINEALIDAD DE LOS SISTEMAS UTILIZADOS PARA CALCULAR LOS PORCENTAJES DE RECOBRO DE LA TABLA SIGUIENTE.

	LINEALIDAD SISTEMA 1		LINEALIDAD SISTEMA 2			
	CONC.	ABS.	CONC.	ABS.		
DIA 1	0	0.001	0	0.001	Día 1	Día 1
	0.002	0.037	0.002	0.035	Analista 1	Analista 2
	0.004	0.072	0.004	0.074	m = 18.07876	m = 18.89661
	0.006	0.109	0.006	0.112	b = 0.0003	b = - 0.0011
	0.008	0.146	0.008	0.151	r = 0.99992	r = 0.99991
	0.01	0.180	0.01	0.188		
DIA 2	0	0.001	0	0.002	Día 2	Día 2
	0.002	0.036	0.002	0.033	Analista 1	Analista 2
	0.004	0.075	0.004	0.069	m = 18.45714	m = 17.29597
	0.006	0.110	0.006	0.100	b = 0.00038	b = -0.0010
	0.008	0.150	0.008	0.138	r = 0.99981	r = 0.99976
	0.01	0.184	0.01	0.173		

Concentración : mg / L

Abs: absorbancia

PLANTEAMIENTO DE HIPOTESIS:

HIPOTESIS 1:

Ho: ($\mu A_1 = \mu A_2$). Las medias para los distintos analistas son iguales.

Ha: ($\mu A_1 \neq \mu A_2$). Las medias para los distintos analistas son diferentes.

HIPOTESIS 2:

Ho: ($\mu D_1 = \mu D_2$). Las medias para los distintos días son iguales.

Ha: ($\mu D_1 \neq \mu D_2$). Las medias para los distintos días son diferentes.

HIPOTESIS 3:

Ho: $\alpha_{ijk} \beta_{ijk} = 0$. No hay efecto de interacción.

Ha: $\alpha_{ijk} \beta_{ijk} \neq 0$. Si hay efecto de interacción

Tabla 27. PORCENTAJE DE RECOBRO DE MERCURIO OBTENIDO POR DOS ANALISTAS EN DOS DIAS DIFERENTES.

	CONC.	ABS.	% RECOBRO	CONC.	ABS.	% RECOBRO
DIA 1	0.00344	0.062	98.2857 %	0.00342	0.063	97.7142 %
	0.00347	0.062	99.1428 %	0.00347	0.065	99.1428 %
	0.00341	0.061	97.4285 %	0.00348	0.065	99.4285 %
DIA 2	0.00348	0.064	97.4285 %	0.00344	0.059	98.2857 %
	0.00349	0.065	99.7142 %	0.00347	0.061	99.1428 %
	0.00347	0.065	99.1428 %	0.00345	0.060	98.5714 %

$$Y_{11} = 0.545$$

$$Y_{12} = 0.561$$

$$Y_{21} = 0.556$$

$$Y_{22} = 0.515$$

$$Y_1 = 1.106$$

$$Y_2 = 2.177$$

$$Y = 3.283$$

$$(\sum Y_{ij})^2 = 4.739$$

$$\sum \sum (Y_{ijk})^2 = 0.2895$$

Suma de cuadrados del analista, efecto del factor analista:

$$Sca = 0$$

Suma de cuadrados del día anidado en el analista:

$$Sca = 0.0001$$

Suma de cuadrados del error puro:

$$Sce = 0.0919$$

Media de cuadrados:

$$Mca = Sca / gla = 0$$

$$Mcd = Scd / gld = 0.0001$$

$$Mce = Sce / gle = 0.00459$$

$$Fcalc a = Mca / Mce = 0$$

$$Fcalc d = Mcd / Mce = 0.0217$$

$$F_{(0.99,1,20)} = 8.10$$

$$F_{(0.99,1,20)} = 8.10$$

Tabla 28. ANALISIS DE VARIANZA DE DOS FACTORES (ANDEVA) PARA EL PORCENTAJE DE RECOBRO DE MERCURIO POR 2 ANALISTAS EN 2 DIAS DIFERENTES.

FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS	F _{calc.}	F _(0.99,1,20)
FILAS (A) DIAS	gld=1	Scd=0.0001	Mcd = 0.0001	Fd = 0.0217	8.10
COLUMNAS (B) ANALISTAS	gla=1	Sca=0	Mca = 0	Fa = 0	8.10
INTERACCION (AB)	gli=1	Sc _(AB) =0	Mc _{AB} = 0.0001	F _{AB} = 0.0217	8.10
SUBTOTAL	gls=3	Scs=0.0002			
ERROR RESIDUAL	gle=20	Sce=0.0919	Mce= 0.00459		
TOTAL	glt=23	Sct=0.0921			

Decisión estadística:

Fa es menor que F_{0.01}.

Fd menor que F_{0.01}.

F_{AB} es menor que F_{0.01}.

7.1.6 LIMITE DE DETECCION Y CUANTIFICACION.

Tabla 29 CÁLCULO DE LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN PARA MERCURIO.

CONCENTRACION NOMINAL	0.003 mg / L.
MEDIA	0.002965
DESVIACION ESTÁNDAR	$6.34710 \cdot 10^{-5}$
% DE RECUPERACION	98.85715
COEFICIENTE DE VARIACION	2.14016
LIMITE DE DETECCION DEL METODO	$1.284096 \cdot 10^{-4}$
LIMITE DE DETECCION DEL INSTRUMENTO	$1.99299 \cdot 10^{-4}$
LIMITE DE CUANTIFICACION DEL METODO	$3.21024 \cdot 10^{-4}$
LIMITE DE CUANTIFICACION DEL INSTRUMENTO	$4.982476 \cdot 10^{-4}$

7.2 DETERMINACION DE ARSENICO EN AGUA POTABLE, RESIDUAL Y RESIDUAL TRATADA

7.2.1 LINEALIDAD DEL SISTEMA.

Tabla 30. LINEALIDAD DEL SISTEMA PARA ARSENICO EMPLEANDO EL METODO DE GENERACION DE HIDRUROS.

ESTANDAR	CONCENTRACION (mg/L)	ABSORBANCIA
1	0	0.047
2	0.002	0.188
3	0.004	0.384
4	0.006	0.572
5	0.008	0.766
6	0.01	0.963

$$\begin{aligned} \Sigma Y &= 2.922 \\ \Sigma X^2 &= 2.2 \cdot 10^{-4} \\ \Sigma Y^2 &= 2.02631 \\ \Sigma XY &= 0.021102 \\ \Sigma X &= 0.03 \end{aligned}$$

Coefficiente de correlación:

$$\begin{aligned} r_{\text{prog.}} &= 0.99998 \\ r_{\text{calc.}} &= 0.99991 \end{aligned}$$

Coefficiente de determinación:

$$\begin{aligned} r^2_{\text{prog.}} &= 0.99986 \\ r^2_{\text{calc.}} &= 0.99983 \end{aligned}$$

Pendiente:

$$\begin{aligned} m_{\text{prog.}} &= 96.21224 \\ m_{\text{calc.}} &= 92.88571 \end{aligned}$$

Ordenada al origen :

$$\begin{aligned} b_{\text{prog.}} &= -0.0023 \\ b_{\text{calc.}} &= 0.02223 \end{aligned}$$

Tabla 31. RESULTADOS FINALES PARA LA LINEALIDAD DEL SISTEMA.

CRITERIO DE ACEPTACIÓN	RESULTADO OBTENIDO
$r \geq 0.99$	$r_{\text{prog.}} = 0.99998$ $r^2_{\text{prog.}} = 0.99996$
$r^2 \geq 0.98$	$r_{\text{calc.}} = 0.99898$ $r^2_{\text{calc.}} = 0.99796$

7.2.2 PRECISION DEL SISTEMA.

Tabla 32. ABSORBANCIAS OBTENIDAS DE SEIS MUESTRAS DE UNA SOLUCION ESTANDAR DE ARSENICO AL 100 %

ESTANDAR	CONCENTRACION NOMINAL (mg/ L)	CONCENTRACION REPORTADA (mg / L)	ABSORBANCIA
1	0.005	0.00495	0.474
2	0.005	0.00496	0.474
3	0.005	0.00492	0.489
4	0.005	0.00494	0.492
5	0.005	0.00489	0.467
6	0.005	0.00486	0.465

$\Sigma Y = 2.86100$

$\Sigma Y^2 = 1.36485$

$Y_{med} = 0.47683$

Desviación estándar:

$D.E. = 0.01123$

Coefficiente de variación:

$C.V. = 2.35563 \%$

Tabla 33. RESULTADOS FINALES DE PRECISION DEL SISTEMA.

CRITERIO DE ACEPTACIÓN	RESULTADOS FINALES
$C.V. \leq 3.0 \%$	$C.V. = 2.355563 \%$

NOTA: Para procesos de validación de métodos espectrofotométricos se establece como mínimo el análisis sextuplicado de una muestra adicionada con una concentración establecida dentro del rango de la linealidad del sistema y que corresponde al 100%

7.2.3 LINEALIDAD DEL METODO.

Tabla 34. LINEALIDAD DEL METODO. CANTIDADES RECUPERADAS DE ARSENICO.

CANTIDAD ADICIONADA	CANTIDAD RECUPERADA	ABSORBANCIA	% RECOBRO	PROM. DE RECUPERACION
0.002	0.00200	0.190	100	0.00196
	0.00198	0.188	99	
	0.00198	0.188	99	
	0.00193	0.182	96.5	
	0.00192	0.181	96	
0.004	0.00394	0.376	98.5	0.003922
	0.00391	0.373	97.75	
	0.00397	0.379	99.25	
	0.00388	0.370	97	
	0.00391	0.373	97.75	
0.006	0.00590	0.565	98.33	0.00592
	0.00597	0.572	99.5	
	0.00596	0.571	99.33	
	0.00593	0.568	98.83	
0.008	0.00588	0.563	98	0.00792
	0.00798	0.766	99.75	
	0.00791	0.758	98.87	
	0.00797	0.764	99.62	
	0.00786	0.754	98.25	
0.010	0.00789	0.756	98.62	0.00994
	0.0100	0.963	100	
	0.00994	0.954	99.4	
	0.00989	0.949	98.9	
	0.00991	0.951	99.1	
	0.00996	0.956	99.6	

nota: las cantidades recuperadas y adicionadas están expresadas en mg / L.

$$\Sigma X = 0.15$$

$$\Sigma Y = 0.14837$$

$$\Sigma X^2 = 1.1 * 10^{-3}$$

$$\Sigma Y^2 = 1.07970 * 10^{-3}$$

$$\Sigma XY = 1.08978 * 10^{-3}$$

$$\sigma_X = 2.880067 * 10^{-3}$$

Pendiente:

$$m = 0.9978$$

Ordenada al origen:

$$b = - 5.2 * 10^{-5}$$

Coefficiente de correlación:

$$r = 0.99990$$

Coefficiente de determinación:

$$r^2 = 0.99980$$

Calculo para el coeficiente de variación:

$$\Sigma R = 2466.85$$

$$\Sigma R^2 = 243416.3205$$

$$R = 98.674$$

Tabla 35. RESULTADOS FINALES DE LINEALIDAD DEL METODO.

CRITERIO DE ACEPTACION	RESULTADOS OBTENIDOS
DESVIACION ESTANDAR	D.E. = 0.31382
COEFICIENTE DE VARIACION $\leq 3.0\%$	C.V. = 0.31803

Contraste de hipótesis para la pendiente:

$$H_0 : m = 1.0$$

$$H_0 : m \neq 1.0$$

Error típico:

$$S_{Y/X} = 3.61972 * 10^{-5}$$

Error típico modificado:

$$\Delta S_{Y/X} = 3.69436 * 10^{-5}$$

Estadígrafo de contraste:

$$t_{calc} = - 0.84039$$

Decisión estadística:

$$t_{calc} = - 0.84039$$

$$t_{\alpha/2} = 2.0687$$

$$t_{\alpha/2} = - 2.0687$$

$- 2.0687 < -0.84039 < 2.0687$. Por lo tanto se acepta H_0 . La pendiente es igual a uno.

Contraste de hipótesis para la ordenada:

$$H_0 : b = 0$$

$$H_0 : b \neq 0$$

Estadígrafo de contraste: $t_{calc} = - 0.019863$

Decisión estadística.

$$t_{\text{calc}} = -0.019863$$

$$t(n-2, 0.975)$$

$$t_{\alpha/2} = 2.0687$$

$$t_{\alpha/2} = -2.0687$$

-2.0687 < -0.019863 < 2.0687. Por lo tanto se acepta H_0 . La ordenada es igual a cero.

Intervalo de confianza:

$$t(n-2, 0.975) = 2.0687.$$

a) Intervalo de confianza para la pendiente:

$$I.C. (m) = 0.9978 \pm 5.41547 * 10^{-3}$$

$$I.C. (m) = 0.99238 \text{ a } 1.00321$$

b) Intervalo de confianza para la ordenada:

$$I.C. (b) = -5.2 * 10^{-5} \pm 3.58466 * 10^{-7}$$

$$I.C. (b) = -5.22358 * 10^{-5} \text{ a } -5.16415 * 10^{-5}$$

Tabla 36. RESULTADOS FINALES DE LINEALIDAD DEL METODO.

CRITERIOS DE ACEPTACION	RESULTADOS OBTENIDOS
$m \cong 1.0$	$m = 0.9978$
$b \cong 0.0$	$b = -5.2 * 10^{-5}$
$r \geq 0.99$	$r = 0.99990$
$r^2 \geq 0.98$	$r^2 = 0.99980$
C.V. $\leq 3.0\%$	C.V. = 0.31803 %
R = 97 % - 103 %	R = 98.674 %

7.2.4 EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100 %.

Tabla 37. PORCIENTO DE RECOBRO DE ARSÉNICO PARA LA DETERMINACION EN AGUA POTABLE, RESIDUAL Y RESIDUAL TRATADA (MUESTRAS SINTETICAS).

CONCENTRACION (mg/ L)	CONCENTRACION REPORTADA (mg/ L)	ABSORBANCIA	% RECOBRO
0.005	0.00495	0.474	99
0.005	0.00496	0.474	99.2
0.005	0.00488	0.467	97.6
0.005	0.00486	0.486	97.2
0.005	0.00492	0.470	98.4
0.005	0.00494	0.472	98.8

$$\Sigma R = 590.2$$

$$\Sigma R^2 = 58059.24$$

$$R = 98.36666$$

Desviación estandar:

$$D.E = 0.80415$$

Coefficiente de variación:

$$C.V = 0.81750 \%$$

Contraste de hipótesis:

$$H_0 : \mu = 100 \%$$

$$H_a : \mu \neq 100 \%$$

Estadígrafo de contraste:

$$t_{\text{calc.}} = -4.97525$$

Decisión estadística:

$$t_{\text{tablas}} = (n-1, 0.975) = 2.5706$$

$$t_{\text{calc.}} = -4.97525$$

Se acepta H_0 , ya que $t_{\text{calc.}}$ Es menor que t_{tablas} .

Intervalo de confianza para el por ciento de recobro:

$$I.C = 98.36666 \pm 0.84390$$

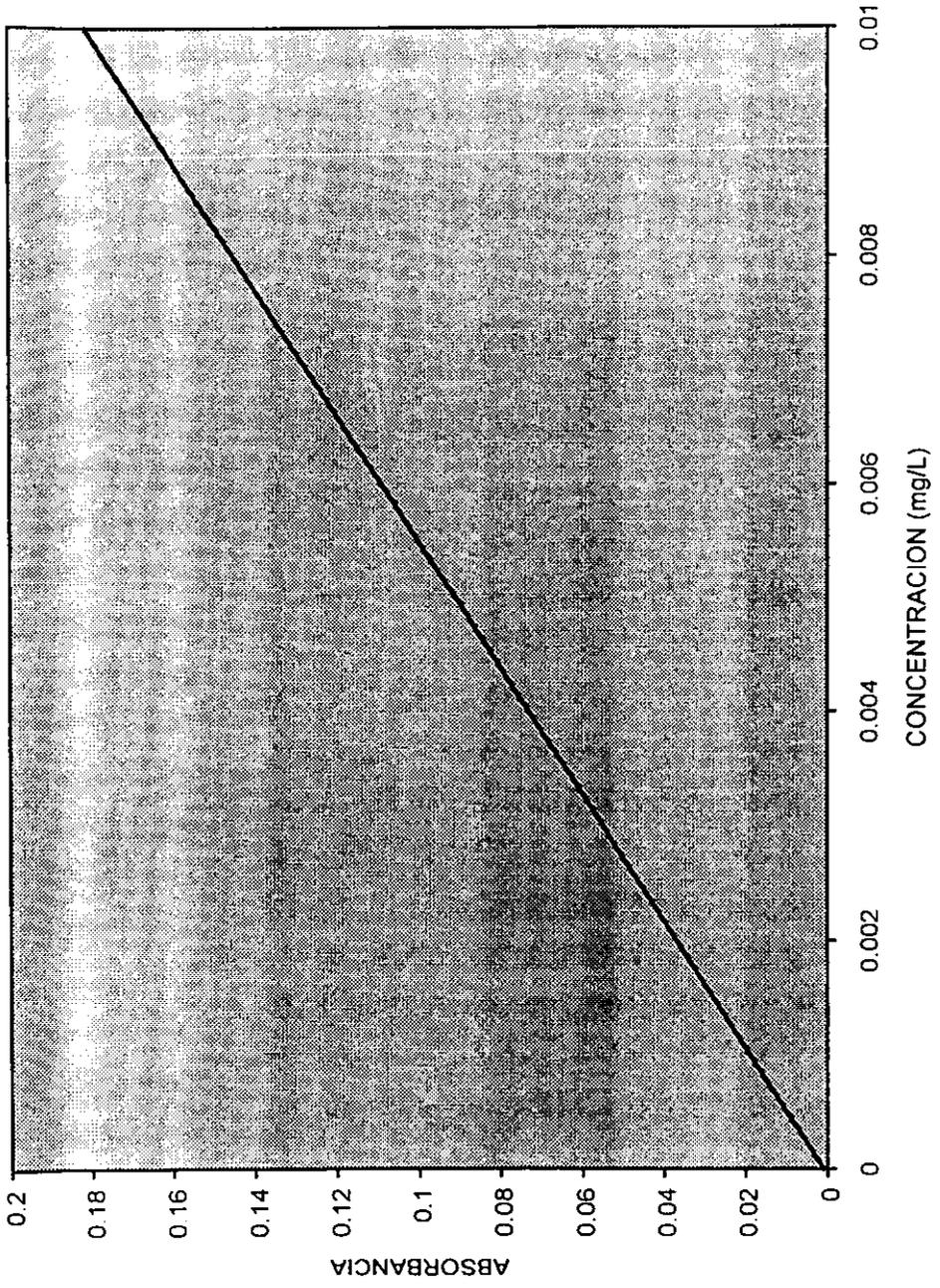
$$I.C = 97.52275 \% \text{ a } 99.21056 \%$$

Criterio de aceptación: El método es exacto, es decir existe una concordancia de los resultados obtenidos en el análisis experimental con respecto al valor de referencia.

$$C.V. = 3.0 \% , R = 98.36666 \%$$

El método es repetible por un mismo analista, entre determinaciones independientes.

LINEALIDAD DEL METODO PARA LA DETERMINACION DE ARSENICO



7.2.5 PRECISION (REPRODUCIBILIDAD).

Tabla 38. LINEALIDAD DE LOS SISTEMAS UTILIZADOS PARA CALCULAR LOS PORCENTAJES DE RECOBRO DE LA TABLA SIGUIENTE.

LINEALIDAD: SISTEMA 1		LINEALIDAD SISTEMA 2				
	CONC.	ABS.	CONC.	ABS.		
DIA 1	0	0.047	0	0.033	Día 1	Día 1
	0.002	0.188	0.002	0.180	Analista 1	Analista 2
	0.004	0.384	0.004	0.371	m = 96.21224	m = 92.19696
	0.006	0.572	0.006	0.559	b = - 0.0023	b = 0.0003
	0.008	0.766	0.008	0.741	r = 0.99998	r = 0.99992
	0.01	0.963	0.01	0.917		
DIA 2	0	0.012	0	0	Día 2	Día 2
	0.002	0.138	0.002	0.185	Analista 1	Analista 2
	0.004	0.280	0.004	0.406	m = 72.24974	m = 102.6923
	0.006	0.428	0.006	0.614	b = -0.0046	b = - 0.0069
	0.008	0.572	0.008	1.018	r = 0.99991	r = 0.99983
	0.01	0.722	0.01			

Concentración : mg / L

Abs: absorbancia

HIPOTESIS 1:

Ho: ($\mu A_1 = \mu A_2$). Las medias para los distintos analistas son iguales.

Ha: ($\mu A_1 \neq \mu A_2$). Las medias para los distintos analistas son diferentes.

HIPOTESIS 2:

Ho: ($\mu D_1 = \mu D_2$) Las medias para los distintos días son iguales.

Ha: ($\mu D_1 \neq \mu D_2$). Las medias para los distintos días son diferentes.

HIPOTESIS 3:

Ho: $\alpha_{ijk} \beta_{ijk} = 0$. No hay efecto de interacción.

Ha: $\alpha_{ijk} \beta_{ijk} \neq 0$. Si hay efecto de interacción

Tabla 39. PORCENTAJE DE RECOBRO DE ARSENICO OBTENIDO POR DOS ANALISTAS EN DOS DIAS DIFERENTES.

	CONC.	ABS.	% RECOBRO	CONC.	ABS.	% RECOBRO
DIA 1	0.00495	0.474	99	0.00508	0.468	101.6
	0.00496	0.474	99.2	0.00490	0.451	98
	0.00488	0.467	97.6	0.00496	0.456	99.2
DIA 2	0.00498	0.355	99.6	0.00499	0.506	99.8
	0.00495	0.353	99	0.00493	0.482	98.6
	0.00489	0.345	96.8	0.00486	0.492	97.2

$$Y_{11} = 2.920$$

$$Y_{12} = 2.801$$

$$Y_{21} = 2.152$$

$$Y_{22} = 3.041$$

$$Y_{1.} = 5.721$$

$$Y_{2.} = 5.193$$

$$Y_{..} = 10.914$$

$$(\sum Y_{ij})^2 = 119.115$$

$$\sum \sum (Y_{ijk})^2 = 7.300$$

Suma de cuadrados del analista, efecto del factor analista:

$$Sca = 0.0248$$

Suma de cuadrados del día anidado en el analista:

$$Scd = 0.756$$

Suma de cuadrados del error puro:

$$Sce = 2.2663$$

Media de cuadrados:

$$Mca = Sca / gla = 0.0248$$

$$Mcd = Scd / gld = 0.756$$

$$Mce = Sce / gle = 0.113$$

$$F_{calc a} = Mca / Mce = 0.219$$

$$F_{calc d} = Mcd / Mce = 6.690$$

$$F_{(0.99,1,20)} = 8.10$$

$$F_{(0.99,1,20)} = 8.10$$

Tabla 40. ANALISIS DE VARIANZA DE DOS FACTORES (ANDEVA) PARA EL PORCENTAJE DE RECUBRO DE ARSENICO POR 2 ANALISTAS EN 2 DIAS DIFERENTES.

FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	MEDIA DE CUADRADOS	F _{calc.}	F _(0.99,1,20)
FILAS (A) DIAS	gld =1	Scd = 0.756	Mcd = 0.756	Fd = 6.690	8.10
COLUMNAS (B) ANALISTAS	gla =1	Sca = 0.0248	Mca = 0.0248	Fa = 0.219	8.10
INTERACCION (AB)	gli =1	Sc _(AB) = -0.677	M _{cAB} = 0.677	F _{AB} = 5.99	8.10
SUBTOTAL	gls =3	Scs = 0.0787			
ERROR RESIDUAL	gle =20	Sce = 2.2663	Mce = 0.113		
TOTAL	glt =23	Sct = 2.345			

Decisión estadística:

Fa es menor que F_{0.01}.

Fd menor que F_{0.01}.

F_{AB} es menor que F_{0.01}.

7.2.6 CALCULO DE LIMITE DE DETECCION Y CUANTIFICACIÓN.

Tabla 41. CALCULO DE LIMITE DE DETECCION Y CUANTIFICACIÓN PARA ARSENICO.

CONCENTRACION NOMINAL	0.005 mg / L.
MEDIA	0.00501
DESVIACION ESTANDAR	$1.28322 \cdot 10^{-4}$
% DE RECUPERACION	100.2
COEFICIENTE DE VARIACION	2.56132
LIMITE DE DETECCION DEL METODO	$2.56132 \cdot 10^{-4}$
LIMITE DE DETECCION DEL INSTRUMENTO	$4.02932 \cdot 10^{-4}$
LIMITE DE CUANTIFICACION DEL METODO	$6.40331 \cdot 10^{-4}$
LIMITE DE CUANTIFICACION DEL INSTRUMENTO	$1.00733 \cdot 10^{-3}$

7.2.7 MUESTRAS REALES DE AGUA RESIDUAL Y RESIDUAL TRATADA.

Tabla 42. RESULTADOS OBTENIDOS DE MUESTRAS REALES.

SITIO	RESULTADOS DE AGUA RESIDUAL Y RESIDUAL TRATADA					
	ARSENICO		MERCURIO			
	ABS.	CONC.	ABS.	CONC.		
Toma de riego No. 1 San Juan de Aragón (Dia 1)	S	0.235	0.00237	S	0.002	L.D<0.00019
	T	0.735	0.00719	T	0.002	L.D<0.00019
	S	0.204	0.00207	S	0.004	L.D<0.00019
	T	0.707	0.00692	T	0.005	L.D<0.00019
	S	0.639	0.00627	S	0.000	L.D<0.00019
	T	0.730	0.00721	T	0.000	L.D<0.00019
Toma de riego No. 1 San Juan de Aragón (Dia 2)	S	0.185	0.00207	S	0.001	L.D<0.00019
	T	0.711	0.00734	T	0.000	L.D<0.00019
	S	0.200	0.00225	S	0.003	L.D<0.00019
	T	0.715	0.00737	T	0.003	L.D<0.00019
	S	0.197	0.00225	S	0.001	L.D<0.00019
	T	0.724	0.00747	T	0.002	L.D<0.00019

S = soluble

T= total

Tabla 43. RESULTADOS OBTENIDOS DE MUESTRAS REALES.

SITIO	RESULTADOS DE AGUA RESIDUAL Y RESIDUAL TRATADA					
	ARSENICO		MERCURIO			
	ABS.	CONC.	ABS.	CONC.		
Descarga cerro de la estrella (Día 1)	S	0.275	0.00288	S	0.000	L.D<0.00019
	T	0.286	0.00300	T	0.015	0.00073
	S	0.280	0.00293	S	0.001	L.D<0.00019
	T	0.285	0.00299	T	0.014	0.00072
	S	0.035	L.D<0.00040	S	0.000	L.D<0.00019
	T	0.281	0.00294	T	0.000	L.D<0.00019
Descarga cerro de la estrella (Día 2)	S	0.160	0.00146	S	0.000	L.D<0.00019
	T	0.310	0.00279	T	0.016	0.00069
	S	0.134	0.00122	S	0.000	L.D<0.00019
	T	0.329	0.00296	T	0.022	0.00098
	S	0.201	0.00181	S	0.000	L.D<0.00019
	T	0.379	0.00341	T	0.017	0.00072

S = soluble

T= total

Abs = absorbancia

Conc = concentración (mg/L)

Tabla 44. RESULTADOS OBTENIDOS DE MUESTRAS REALES.

SITIO	RESULTADOS DE AGUA RESIDUAL Y RESIDUAL TRATADA					
	ARSENICO		MERCURIO			
	ABS.	CONC.	ABS.	CONC.		
Planta de tratamiento Santa Fé Influyente (Día 1)	S	0.868	0.00745	S	0.000	L.D<0.00019
	T	1.126	0.00965	T	0.035	0.00196
	S	0.911	0.00789	S	0.000	L.D<0.00019
	T	1.276	0.01092	T	0.037	0.00203
	S	0.733	0.00630	S	0.000	L.D<0.00019
	T	1.341	0.01148	T	0.036	0.00198
Planta de tratamiento Santa Fé Influyente (Día 2)	S	0.878	0.00784	S	0.000	L.D<0.00019
	T	1.220	0.01088	T	0.044	0.00207
	S	0.837	0.00747	S	0.000	L.D<0.00019
	T	1.102	0.00986	T	0.045	0.00209
	S	0.960	0.00804	S	0.000	L.D<0.00019
	T	1.048	0.00964	T	0.041	0.00193

S = soluble

T= total

Abs = absorbancia

Conc = concentración (mg/L)

Tabla 45. RESULTADOS OBTENIDOS DE MUESTRAS REALES.

SITIO	RESULTADOS DE AGUA RESIDUAL Y RESIDUAL TRATADA					
	ARSENICO		MERCURIO			
	ABS.	CONC.	ABS.	CONC.		
P.B. Ejercito de Oriente (Día 1)	S	0.781	0.00671	S	0.000	L.D<0.00019
	T	0.217x dil 10:1	0.0019x10	T	0.001	L.D<0.00019
	S	0.733	0.00630	S	0.000	L.D<0.00019
	T	0.228x dil 10:1	0.002x10	T	0.000	L.D<0.00019
	S	0.760	0.00658	S	0.000	L.D<0.00019
	T	0.259x dil 10:1	0.00226x10	T	0.000	L.D<0.00019
P.B. Ejercito de Oriente (Día 2)	S	0.456	0.00496	S	0.000	L.D<0.00019
	T	0.906x dil 10:5	0.00963x2	T	0.000	L.D<0.00019
	S	0.560	0.00607	S	0.000	L.D<0.00019
	T	0.931x dil 10:5	0.01010x2	T	0.000	L.D<0.00019
	S	0.566	0.00614	S	0.000	L.D<0.00019
	T	0.852x dil 10:5	0.00904x2	T	0.000	L.D<0.00019

S = soluble

T= total

Abs = absorbancia

Conc = concentración (mg/L)

NOTA: Para las muestras que sobrepasan el ultimo punto de la curva de calibración que corresponde a una concentración de 0.010 mg/L es necesario realizar una dilución que nos permita evaluar su concentración en el intervalo de la curva (0.00 - 0.010 mg/L). Por ejemplo 0.852x dil 10:5 = 1.704 (absorbancia) y su concentración correspondiente es $0.00904 \times 2 = 0.0180$

7.2.8 MUESTRAS REALES DE AGUA POTABLE.

Tabla 46. RESULTADOS OBTENIDOS DE MUESTRAS REALES.

SITIO	RESULTADOS DE AGUA POTABLE			
	ARSENICO		MERCURIO	
	ABS.	CONC.	ABS.	CONC.
Línea de conducción (Dia 1)	0.151	0.00154	0	L.D<0.00019
	0.146	0.00149	0	L.D<0.00019
	0.144	0.00146	0	L.D<0.00019
Línea de conducción (Dia 2)	0.164	0.00145	0	L.D<0.00019
	0.181	0.00160	0	L.D<0.00019
	0.192	0.00166	0	L.D<0.00019

Tabla 47. RESULTADOS OBTENIDOS DE MUESTRAS REALES.

SITIO	RESULTADOS DE AGUA POTABLE			
	ARSENICO		MERCURIO	
	ABS.	CONC.	ABS.	CONC.
Línea de rebombeo (Dia 1)	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
Línea de rebombeo (Dia 2)	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019

S = soluble

T= total

Abs = absorbancia

Conc = concentración (mg/L)

Tabla 48. RESULTADOS OBTENIDOS DE MUESTRAS REALES.

SITIO	RESULTADOS DE AGUA POTABLE			
	ARSENICO		MERCURIO	
	ABS.	CONC.	ABS.	CONC.
Tanque de almacenamiento (Día 1)	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
Tanque de almacenamiento (Día 2)	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019

Tabla 49. RESULTADOS OBTENIDOS DE MUESTRAS REALES.

SITIO	RESULTADOS DE AGUA POTABLE			
	ARSENICO		MERCURIO	
	ABS.	CONC.	ABS.	CONC.
Pozo municipal (Día 1)	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
Pozo municipal (Día 2)	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019

S = soluble

T= total

Abs = absorbancia

Conc = concentración (mg/L)

Tabla 50. RESULTADOS OBTENIDOS DE MUESTRAS REALES.

SITIO	RESULTADOS DE AGUA POTABLE			
	ARSENICO		MERCURIO	
	ABS.	CONC.	ABS.	CONC.
Agua en bloque (Día 1)	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
Agua en bloque (Día 2)	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019
	0	L.D<0.00040	0	L.D<0.00019

S = soluble

T= total

Abs = absorbancia

Conc = concentración (mg/L)

Tabla 51. RESULTADOS FINALES PARA MERCURIO.

PARAMETRO	RESULTADOS		LÍMITES
	AGUA RESIDUAL	AGUA POTABLE	
LINEALIDAD DEL SISTEMA	$r = 0.99993$ $r^2 = 0.99986$	$r = 0.99993$ $r^2 = 0.99986$	$r \geq 0.99$ $r^2 \geq 0.98$
PRECISIÓN DEL SISTEMA	CV = 1.0169%	CV = 1.0169%	CV \leq 3.0
LINEALIDAD DEL METODO	$m = 0.9984$ $b = -2.68E-5$ $r = 0.99994$ $r^2 = 0.99989$ CV = 1.0057% $\bar{R} = 99.2534$	$m = 0.9984$ $b = -2.68E-5$ $r = 0.99994$ $r^2 = 0.99989$ CV = 1.0057% $\bar{R} = 99.2534$	$m \cong 1.0$ $b \cong 0.0$ $r \geq 0.99$ $r^2 \geq 0.98$ CV \leq 3.0 $\bar{R} = 97\% -103\%$
EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100%	CV = 1.1911% $\bar{R} = 98.166$	CV = 1.1911% $\bar{R} = 98.166$	CV \leq 3.0 $\bar{R} = 97\%-103\%$
PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)	Fa = 0 Fd = 0.0217	Fa = 0 Fd = 0.0217	F _{0.01} = 8.10 F _{0.01} = 8.10

Tabla 52. RESULTADOS FINALES PARA ARSENICO.

PARAMETRO	RESULTADOS		LÍMITES
	AGUA RESIDUAL	AGUA POTABLE	
LINEALIDAD DEL SISTEMA	$r = 0.99898$ $r^2 = 0.99796$	$r = 0.99898$ $r^2 = 0.99796$	$r \geq 0.99$ $r^2 \geq 0.98$
PRECISIÓN DEL SISTEMA	CV = 2.3556%	CV = 2.3556%	CV \leq 3.0
LINEALIDAD DEL METODO	$m = 0.9978$ $b = -5.2 \cdot 10^{-5}$ $r = 0.99990$ $r^2 = 0.99980$ CV = 0.31803% $\bar{R} = 98.6740$	$m = 0.9978$ $b = -5.2 \cdot 10^{-5}$ $r = 0.99990$ $r^2 = 0.99980$ CV = 0.31803% $\bar{R} = 98.6740$	$m \cong 1.0$ $b \cong 0.0$ $r \geq 0.99$ $r^2 \geq 0.98$ CV \leq 3.0 $\bar{R} = 97\% - 103\%$
EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100%	CV = 0.81750% $\bar{R} = 98.3666$	CV = 0.81750% $\bar{R} = 98.3666$	CV \leq 3.0 $\bar{R} = 97\% - 103\%$
PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD)	Fa = 0.219 Fd = 6.690	Fa = 0.219 Fd = 6.690	F _{0.01} = 8.10 F _{0.01} = 8.10

VIII. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Como primer punto para iniciar una validación de un método analítico se debe tener la linealidad del sistema, el cual consiste en una curva de calibración que se determina experimentalmente al preparar una serie de soluciones estándar del mismo elemento en estudio, de concentraciones diferentes y conocidas. Se mide la absorbancia de cada estándar y se construye una gráfica que relacione la absorbancia (Y) y la concentración de los estándares (X).

El resultado obtenido de la linealidad del sistema se comprueba al obtener el análisis de regresión el cual es útil para determinar la forma probable de la relación entre las variables cuando hay un fenómeno de causa y efecto; y su objetivo principal es el predecir o estimar el valor de una variable dependiente (Y) correspondiente al valor dado de la otra variable (independiente X). Por lo tanto debe de emplearse el análisis de regresión en situaciones experimentales en las cuales, el investigador controla la variable independiente.

Los resultados obtenidos en la precisión del sistema deben cumplir con un criterio de aceptación el cual esta representado por el coeficiente de variación (C.V= 3.0%) el cual esta definido como una medida de dispersión relativa, pues esta exenta de unidades y se expresa en porcentaje.

La linealidad del método consiste en probar que el método es exacto, ya que debe medir sin error la cantidad del analito presente en una muestra, en una cantidad constante o variable; es decir, si la cantidad de muestra adicionada contiene X cantidad del analito, el método debe medir también Y cantidad de analito, donde $Y=X$.

En exactitud y repetibilidad lo que se pretende es probar la exactitud de un método analítico el cual consiste en medir la concordancia entre el contenido del analito obtenido al aplicar el método a la muestra y su valor verdadero obteniendo el porciento de recobro.

La precisión (Reproducibilidad). Es la precisión de un método analítico expresado como la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones (analista, tiempo, instrumento).

Se realizo obteniendo datos de dos días diferentes por dos analistas diferentes; después de obtenidos los datos se procedió a realizar un análisis estadístico para contrastar las diferencias entre las medias de dos días y/o dos analistas diferentes; ya que es una técnica mediante la cual la variación total presente en un conjunto de datos se divide en varios componentes, cada uno de los cuales tiene asociado una fuente de variación específica, de manera que en el análisis es posible conocer la magnitud de las contribuciones de cada fuente de variación a la variación total.

IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Se encontró que en la linealidad de los sistemas hay un efecto lineal de la absorbancia en función de la concentración (mg/L). (ver tabla 18, gráfica 1 y tabla 30, gráfica 2).

El límite indicado en el manual pide criterios de aceptación de C.V: 3.0%, $r = 0.99$ y $r^2 \geq 0.98$ obteniéndose experimentalmente:

	Mercurio	Arsénico
r	0.9999	0.9989
r ²	0.9998	0.9998

Lo cual nos indica que los sistemas son lineales en el intervalo establecido.

En la precisión de los sistemas se tienen C.V de:

Criterio de aceptación	Mercurio	Arsénico
C.V \leq 3.0%	1.0169%	2.355%

Lo que demuestra que el sistema es preciso.

La linealidad del método nos da una ecuación de la recta:

$$Y_{Hg} = 0.9984X + (-2.68E-5)$$

$$Y_{As} = 0.9978X + (-5.20E-5)$$

Se realizaron las pruebas de hipótesis para la ordenada al origen y pendiente, la cual nos indica que b (ordenada al origen) tiende a cero y m (pendiente) se aproxima a cero. En los dos sistemas.

La repetibilidad al 100% se cumple en los dos casos con C.V de:

Criterio de aceptación	Mercurio	Arsénico
C.V \leq 3.0%	1.191%	0.8875%

Criterio de aceptación: El método es exacto, es decir existe una concordancia de los resultados obtenidos en el análisis experimental con respecto al valor de referencia.

Por lo tanto se tiene que el método es repetible por un mismo analista, entre determinaciones independientes.

El análisis de varianza para la reproducibilidad dio como resultado que no hay efecto entre los diferentes días, analistas y la interacción día/analista.

Por lo tanto:

El método analítico es reproducible por los analistas. Las medias de los analistas son iguales

El método analítico es reproducible en distintos días por un mismo analista. Las medias para los diferentes días son iguales.

El método analítico no tiene efectos de interacción.

Los límites de detección obtenidos como resultado final son:

	Mercurio	Arsénico
L.C instrumento	0.00049	0.001
L.C Método	0.00032	0.00064
L.D. instrumento	0.00019	0.00040
L.D. método	0.00012	0.00020

Para efectos de este trabajo se utilizó el L.D del instrumento el cual es la mínima concentración del analito que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones de operación establecidas.

En cuanto a las muestras reales se considero analizar algunos sitios característicos con los que se disponían en el momento de realizar el análisis los cuales fueron: descargas, influentes de planta de tratamiento, planta de bombeo, líneas de conducción, líneas de rebombeo, tanque de almacenamiento, pozo municipal, agua en bloque, etc. Las cuales se considero analizar por dos días diferentes y por triplicado el mismo sitio con muestras tomadas independientemente para cada día considerando representativos los datos obtenidos tanto de agua potable, residual y residual tratada.

X . CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el estudio de validación para el método de cuantificación de Mercurio y Arsénico en agua potable, residual y residual tratada por medio de Espectrofotometría de Absorción Atómica por generación de hidruros y vapor frío, demuestran que éste es lineal, exacto y preciso (Repetible y reproducible).

Con respecto a la estabilidad de la muestra se tiene que ésta es más estable a un pH < 2.0 debido a que se necesita que la muestra se encuentre en un medio ácido para que se pueda llevar a cabo la reacción de reducción de donde se obtienen los hidruros de interés. Así podemos concluir también que el efecto de las variables físicas (T,P), químicas (Concentración) e instrumentales sobre el método no afectan la capacidad del mismo para proporcionar resultados confiables ya que estas condiciones son variables que se fijan desde el inicio de operación del instrumento. Es decir que obteniendo una calibración adecuada del instrumento y reactivos empleados bien preparados, se obtienen resultados confiables, por lo que aun cuando el análisis se realice por diferentes analistas y/o día de análisis se obtienen resultados consistentes.

Todo ello por consiguiente nos lleva a cumplir con el objetivo principal que consiste en validar un método que cumpla con los requisitos estadísticos (ver tabla 51 y 52) y ambientales (debe cumplir con los requerimientos de las Normas Oficiales Mexicanas descritas en el capítulo 2) en cuanto a calidad de agua potable, residual y residual tratada para lo que fue implantado especialmente en el laboratorio (D.G.C.O.H) donde se llevo a cabo la experimentación. Así como el determinar los límites de cuantificación que nos indican la menor concentración de una sustancia en una muestra que puede ser determinada con exactitud y precisión aceptables bajo las condiciones de operación establecidas.

Esto se pudo comprobar determinando concentraciones de muestras reales tanto de agua potable, residual y residual tratada de algunos sitios del Distrito Federal como son líneas de conducción, líneas de rebombeo, tanques de almacenamiento, pozos municipales y agua en bloque (para agua potable); para agua residual se tomaron las muestras de tomas de riego, descargas de agua residual, influentes de planta de tratamiento y plantas de bombeo los cuales fueron seleccionados de una serie de diferentes muestras tanto de agua potable, así como de agua residual y residual tratada que son analizados durante todo el año en periodos constantes (Laboratorio D.G.C.O.H).

Por lo anterior se tiene la base para decir que el método es aceptable y confiable, por lo tanto los resultados obtenidos de las muestras reales tienen un criterio de aceptación confiable ya que se analizaron algunos sitios durante dos días y por triplicado con muestras independientes tomadas del mismo sitio de muestreo para cada análisis, obteniendo así datos consistentes, los cuales se encuentran respaldados en una base de datos de cada uno de los sitios de muestreo y del cual es monitoreado durante todo el año concluyendo así que para fines de este trabajo solo se consideraron estos datos producto de dos días de análisis; ya que no fue posible analizar la muestra durante más tiempo debido al costo que representa para el laboratorio donde se llevo a cabo la fase experimental.

Así también se concluye que las concentraciones obtenidas de las muestras reales que se encuentran por debajo del L.D del instrumento se reportan como cero, mientras que las concentraciones de las muestras que sean superiores a los límites de detección calculados se reportan como un valor real el cual no debe sobrepasar las concentraciones establecidas en las normas establecidas en el capítulo 2 :

Elemento	Agua potable Límites permisibles (mg/L)	Agua residual Límites permisibles (mg/L)
Mercurio	0.001	0.01
Arsénico	0.05	0.5

Cuando en muestras reales provenientes de industrias en general no cumplan con los límites permisibles, la Comisión Nacional del Agua en coordinación con las demás autoridades competentes vigilarán que el agua suministrada para consumo humano cumpla con las normas de calidad correspondientes, y que el uso de las aguas residuales cumpla con las normas de calidad del agua, emitidas para tal efecto; en caso contrario ejercer las atribuciones que corresponden a la federación en materia de prevención y control de la contaminación del agua y de su fiscalización y sanción, en los términos de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, salvo que corresponda a otra dependencia conforme a la ley orgánica de la Administración Pública Federal.

Concluyendo así que el método puede ser empleado con un alto grado de confiabilidad en los laboratorios que trabajan con Normas Oficiales Mexicanas en las determinaciones de Metales pesados (Mercurio y Arsénico) en agua potable, residual y residual tratada (NOM y NMX). Se recomienda determinar los límites de detección y cuantificación tanto para el instrumento; como para el método, dentro de las condiciones particulares de trabajo de cada laboratorio.

Por todo lo anterior tenemos que la implementación y validación de este método lo convierte en una herramienta favorable para detectar posibles contaminantes de los diferentes tipos de agua empleados en la industria como pueden ser: Agua residual tratada (agua de servicio, contra incendio, etc.), o en un caso muy específico agua de enfriamiento, agua para calderas (agua potable) la cual debe cumplir con ciertos límites permisibles de calidad como pueden ser metales pesados o sales, de ahí la importancia y aplicación de este trabajo en la Ingeniería Química debido a que la industrialización en México va incrementando el problema de la incorporación de agua residual industrial, se hace necesario reglamentar el límite de los vertidos, tanto en vertidos directos como en su incorporación a la red de aguas residuales urbanas obligando en su caso a pre-tratamientos en las industrias. Por esto es necesario que exista una herramienta que permita a las industrias verificar el contenido químico de sus aguas residuales para posteriormente poder darles un tratamiento y así poder descargar o reutilizar estas agua.

Para solucionar esto, es necesario que existan medios financieros para las industrias contaminadoras de las aguas. Con el financiamiento es posible que las industrias puedan crear sus propias plantas de tratamiento de aguas residuales, evitando con esto que dichas aguas se descarguen directamente al manto acuífero.

XI. ANEXO.

I. ABREVIATURAS.

b = ordenada al origen

r = coeficiente de correlación

r^2 = coeficiente de determinación

CV = coeficiente de variación

IC = intervalo de confianza

m = pendiente

n = número de replicaciones

t = número de diluciones o número de cantidades adicionadas

y = media aritmética

N = número total de determinaciones

s^2 = varianza

DE = desviación estándar

x = concentración de la solución o cantidad adicionada

y = propiedad medida o cantidad recuperada

%R = porcentaje recuperado

t = valor de la distribución t de Student con una probabilidad acumulada de 0.975

t* = valor de la distribución t de Dunnet con una probabilidad acumulada de 0.975

S_p^2 = varianza ponderada

F = valor de la distribución F de Fischer con una probabilidad acumulada de 0.975

g.l. = grados de libertad

F = factor para cálculos en la linealidad del sistema

l = factor para cálculos en la estabilidad de la muestra

c = número de comparaciones en la prueba de t de Dunnet

2. FORMULARIO ESTADÍSTICO.

2.1. LINEALIDAD DEL SISTEMA.

2.1.1. Determinación del CV, r y r^2 . Para proceder a realizar estos cálculos, es necesario que el número de replicaciones-por dilución, sean equivalentes.

a) Cálculos preliminares:

$$\Sigma x = n (x_1 + x_2 + \dots + x_t)$$

$$\Sigma y = y_{11} + y_{12} + \dots + y_{1n} + y_{21} + y_{22} + \dots + y_{2n} + \dots + y_{t1} + y_{t2} + \dots + y_{tn}$$

$$\Sigma x^2 = n (x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_t^2)$$

$$\Sigma y^2 = y_{11}^2 + y_{12}^2 + \dots + y_{1n}^2 + y_{21}^2 + y_{22}^2 + \dots + y_{2n}^2 + \dots + y_{t1}^2 + y_{t2}^2 + \dots + y_{tn}^2$$

$$\Sigma xy = x_1 (y_{11} + y_{12} + y_{1n}) + x_2 (y_{21} + y_{22} + \dots + y_{2n}) + \dots + x_t (y_{t1} + y_{t2} + \dots + y_{tn})$$

b) Coeficiente de correlación y de determinación:

$$r = [\langle nt(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y) \rangle^2 / \langle nt(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2 \rangle \langle nt(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2 \rangle]^{1/2}$$

$$r^2 = [nt(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2 / [nt(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2] [nt(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2]$$

c) Factor F:

F = propiedad medida (y) / conc. de la dilución (x)

$$F_{11} = y_{11} / x_1, \quad F_{12} = y_{12} / x_1, \quad F_{1n} = y_{1n} / x_1 \dots$$

$$F_{t1} = y_{t1} / x_t, \quad F_{t2} = y_{t2} / x_t, \quad F_{tn} = y_{tn} / x_t$$

$$\Sigma F = F_{11} + F_{12} + F_{1n} + \dots + F_{t1} + F_{t2} + F_{tn}$$

$$\Sigma F^2 = F_{11}^2 + F_{12}^2 + F_{1n}^2 + \dots + F_{t1}^2 + F_{t2}^2 + F_{tn}^2$$

$$F = \Sigma F / N$$

donde: N = no. de puntos de la linealidad del sistema

d) Coeficiente de variación

$$DE = [N (\Sigma F^2) - (\Sigma F)^2 / N (N-1)]^{1/2}$$

$$CV = (DE/F)100$$

2.1.2 Análisis de Varianza para Regresión Lineal Simple.

Fuente	g.l.	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Fcalc.
Regresión	2-1 = 1	SC _{expl}	$S^2_{expl} = \frac{SC_{expl}}{1}$	$F = \frac{S^2_{expl}}{S^2_{inexpl}}$
Error	n - 2	SC _{inexpl}	$S^2_{inexpl} = \frac{SC_{inexpl}}{n - 2}$	
Total	n - 1	SC _{total}		

* Ecuación de la recta: $Y = m x + b$

* Suma de cuadrados total: $SC_{total} = \Sigma (Y_i - \bar{Y})^2$

* Suma de cuadrados explicada: $SC_{expl} = \Sigma (Y_i - \hat{Y})^2$

* Suma de cuadrados inexplorada: $SC_{inexpl} = SC_{total} - SC_{expl}$

* F (teórica) = $F_{1-\alpha/2, n-2}$ $\alpha = 0.05$

2.2. PRECISIÓN DEL SISTEMA. Se evalúa a través del CV.

a) Cálculos preliminares:

$$\Sigma y = y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_n$$

$$\Sigma y^2 = y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + \dots + y_n^2$$

$$y = \Sigma y / N$$

$$DE = [N (\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2 / N (N-1)]^{1/2}$$

b) Coeficiente de variación:

$$CV = (DE/y)100$$

2.3. LINEALIDAD DEL MÉTODO.

2.3.1. Se determinan la m, b, r², %R y CV. Para proceder a realizar los cálculos, es necesario que el número de cantidades recuperadas (replicas) de cada cantidad adicionada, sean equivalentes.

a) Cálculos preliminares:

$$\Sigma x = x_{11} + x_{12} + \dots + x_{1n} + x_{21} + x_{22} + \dots + x_{2n} + \dots + x_{t1} + x_{t2} + \dots + x_{tn}$$

$$\Sigma y = y_{11} + y_{12} + \dots + y_{1n} + y_{21} + y_{22} + \dots + y_{2n} + \dots + y_{t1} + y_{t2} + \dots + y_{tn}$$

$$\Sigma x^2 = x_{11}^2 + x_{12}^2 + \dots + x_{1n}^2 + x_{21}^2 + x_{22}^2 + \dots + x_{2n}^2 + \dots + x_{t1}^2 + x_{t2}^2 + \dots + x_{tn}^2$$

$$\Sigma y^2 = y_{11}^2 + y_{12}^2 + \dots + y_{1n}^2 + y_{21}^2 + y_{22}^2 + \dots + y_{2n}^2 + \dots + y_{t1}^2 + y_{t2}^2 + \dots + y_{tn}^2$$

$$\Sigma xy = x_{11} y_{11} + x_{12} y_{12} + \dots + x_{1n} y_{1n} + x_{21} y_{21} + x_{22} y_{22} + \dots + x_{2n} y_{2n} + \dots + x_{t1} y_{t1} + x_{t2} y_{t2} + \dots + x_{tn} y_{tn}$$

b) Pendiente, ordenada al origen y coeficiente de determinación:

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

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

$$r^2 = [nt(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2 / [nt(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2] [nt(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2]$$

c) Porcentaje recuperado.

$$R = (y/x)100$$

$$\Sigma R = R_1 + R_2 + R_3 + \dots + R_n$$

$$\Sigma R^2 = R_1^2 + R_2^2 + R_3^2 + \dots + R_n^2$$

$$R = \Sigma R/N$$

d) Coeficiente de variación:

$$DE = [N(\Sigma R^2) - (\Sigma R)^2 / N(N-1)]^{1/2}$$

$$CV = (DE/R)100$$

2.3.2. Estimación y prueba de hipótesis para la pendiente:

$$H_0: m = M_0$$

$$H_a: m \neq M_0$$

$$* S_{y/x} = [n-1/n-2 (S_y^2 - m^2 S_x^2)]^{1/2}$$

$$* \text{Estadígrafo de contraste: } t = \frac{(m - M_0)(n-1)^{1/2} S_x}{S_{y/x}}$$

$$g.l. = n - 2, \quad \alpha = 0.05$$

* Intervalo de confianza:

$$P(m - t_{1-\alpha/2, n-2} \frac{S_{y/x}}{S_x \sqrt{n-1}} < M < m + t_{1-\alpha/2, n-2} \frac{S_{y/x}}{S_x \sqrt{n-1}}) = 1 - \alpha$$

2.3.3. Estimación y prueba de hipótesis para la ordenada al origen:

$$H_0: b = B_0$$

$$H_a: b \neq B_0$$

$$* \text{ Estadígrafo de contraste: } t = \frac{b - B_0}{S_{y/x} [1/n + X^2/(n-1)S_x^2]^{1/2}}$$

$$g.l. = n - 2, \alpha = 0.05$$

* Intervalo de confianza:

$$P(b - t_{1-\alpha/2, n-2} S_{y/x} [1/n + X^2/(n-1)S_x^2]^{1/2} < B < b + t_{1-\alpha/2, n-2} S_{y/x} [1/n + X^2/(n-1)S_x^2]^{1/2})$$

2.4.EXACTITUD Y REPETIBILIDAD AL 100%.

2.4.1.Se determina con el %R y el CV.

a)Por ciento recuperado:

$$\Sigma R = R_1 + R_2 + R_3 + \dots + R_n$$

$$\Sigma R^2 = R_1^2 + R_2^2 + R_3^2 + \dots + R_n^2$$

$$R = \Sigma R/N$$

b)Coeficiente de variación:

$$DE = [N (\Sigma R^2) - (\Sigma R)^2 / N (N-1)]^{1/2}$$

$$CV = (DE/R)100$$

2.4.2 Prueba de hipótesis para μ con σ desconocida.

$$H_0: \mu = 100$$

$$H_a: \mu \neq 100$$

* Estadígrafo de contraste:
$$t_{\text{calc.}} = \frac{R - \mu_0}{s/\sqrt{n}}$$

g.l. = $n - 2$, $\alpha = 0.05$

* Intervalo de confianza:

$$P(R - t_{1-\alpha/2} s/\sqrt{n} < \mu < R + t_{1-\alpha/2} s/\sqrt{n}) = 1-\alpha$$

2.4.3 Prueba de hipótesis para la desviación estándar de una distribución normal:

$$H_0: \sigma = \sigma_0$$

$$H_a: \sigma \neq \sigma_0$$

* Estadígrafo de contraste:
$$\chi^2 = \frac{(n-1)s^2}{\sigma_0^2}$$

* Intervalo de confianza:

$$P\left[\frac{(n-1)s^2}{\chi^2_{1-\alpha/2}} < \sigma^2 < \frac{(n-1)s^2}{\chi^2_{\alpha/2}}\right] = 1-\alpha$$

2.5.PRECISIÓN (REPRODUCIBILIDAD). Se determina a través del CV y en caso de que se requieran establecer las fuentes de variación del método, se realiza una prueba estadística adicional. Estos procedimientos sólo son aplicables cuando se utilicen 2 días, 2 analistas y 3 determinaciones.

2.5.1. Coeficiente de variación

a) Cálculos preliminares.

$$y_{...} = y_{111} + y_{112} + y_{113} + y_{121} + y_{122} + y_{123} + y_{211} + y_{212} + y_{213} + y_{221} + y_{222} + y_{223}$$
$$\Sigma y^2 = y_{111}^2 + y_{112}^2 + y_{113}^2 + y_{121}^2 + y_{122}^2 + y_{123}^2 + y_{211}^2 + y_{212}^2 + y_{213}^2 + y_{221}^2 + y_{222}^2 + y_{223}^2$$
$$y = y_{...}/N$$
$$DE = [N(\Sigma y^2) - (y_{...})^2 / N(N-1)]^{1/2}$$

b) Coeficiente de variación:

$$CV = (DE/y)100$$

2.5.2. Prueba estadística adicional. En esta prueba se evalúa el método con el estudio de las siguientes variables: analista, día. El modelo hipotético que representa el caso particular de 2 analistas en dos diferentes días y con tres replicaciones, cada uno es el siguiente:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \delta_j(i) + \epsilon_k(ij)$$

donde:

Y_{ijk} = el ensayo de la sustancia de interés de la k ésima muestra analizada por el i ésimo analista en el j ésimo día.

μ = media poblacional del ensayo de la sustancia de interés en la muestra.

α_i = efecto del analista en el ensayo (donde $i = 1 \dots a$).

$\delta_j(i)$ = efecto del día anidado en el analista (donde $j = 1 \dots d$).

$\epsilon_k(ij)$ = error del método analítico (donde $k = 1 \dots r$).

a = número de analistas ($a = 2$)

d = número de días (d = 2)

r = número de replicaciones (r = 3)

Para la evaluación se realiza el análisis de varianza que se describe a continuación.

a) Calcular la suma de las combinaciones analista-día (y_{ij}):

$$y_{11..} = y_{111} + y_{112} + y_{113} \quad y_{12..} = y_{121} + y_{122} + y_{123}$$

$$y_{21..} = y_{211} + y_{212} + y_{213} \quad y_{22..} = y_{221} + y_{222} + y_{223}$$

b) Calcular la suma para cada analista ($y_{i..}$):

$$y_{1..} = y_{111} + y_{112} + y_{113} + y_{121} + y_{122} + y_{123}$$

$$y_{2..} = y_{211} + y_{212} + y_{213} + y_{221} + y_{222} + y_{223}$$

c) Calcular la suma total ($y_{...}$):

$$y_{...} = y_{1..} + y_{2..}$$

d) Calcular la suma del cuadrado de cada analista en cada día:

$$\sum \sum y_{ij..}^2 = (y_{11..})^2 + (y_{12..})^2 + (y_{21..})^2 + (y_{22..})^2$$

e) Calcular las sumas del cuadrado de cada analista en los dos días:

$$\sum y_{i..}^2 = (y_{1..})^2 + (y_{2..})^2$$

f) Calcular la suma de cada dato elevado al cuadrado:

$$\sum \sum \sum y_{ijk}^2 = (y_{111})^2 + (y_{112})^2 + (y_{113})^2 + \dots + (y_{221})^2 + (y_{222})^2 + (y_{223})^2$$

g) Calcular la suma de cuadrados del analista (SCa), efecto del factor analista, con la siguiente fórmula:

$$SCa = \frac{\sum y_{i..}^2}{d_i} - \frac{y_{...}^2}{adr}$$

h) Calcular la suma de cuadrados del día que trabajó el analista (SCd), con la siguiente fórmula:

$$SCd = \frac{\sum \sum y_{ij.}^2}{r} - \frac{\sum y_{i..}^2}{dr}$$

i) Calcular la suma de cuadrados del error (SCe):

$$SCe = \sum \sum \sum y_{ijk}^2 - \frac{\sum \sum y_{ij.}^2}{r}$$

j) Con los datos anteriores construir la Tabla de Análisis de Varianza (ANADEVA):

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	F _{calc.}	F _{0.01} ^{1*}
Analista (α)	gla = a-1	SCa	MCa = $\frac{SCa}{gla}$	F _a = $\frac{MCa}{MCE}$	F _{gla/gld} F(1-α, gla, n)
Día (δ)	gld = (d-1)	SCd	MCd = $\frac{SCd}{gld}$	F _d = $\frac{MCd}{MCE}$	F _{gld/gle} F(1-α, gld, n)

^{1*} Estos valores se obtienen de tablas, para un α = 0.01

Interacción (AB)	$gl_{AB} = (a-1)(d-1)$	$SC_{AB} = SC_{sub} - SC_d$	$MC_{AB} = \frac{SC_{AB}}{gl_{AB}}$	$F_{AB} = \frac{MC_{AB}}{MCe}$	$F(1-\alpha, gl_{AB}, n)$
Subtotal	$gls = (ad)-1$	Sc_{sub}	_____	_____	_____
Error (ε)	$gle = (N) ad$	$SCe = SC_t - SC_{sub}$	$MCe = \frac{SCe}{gle}$	_____	_____
Total	$glt = (N-1)$		_____	_____	_____

k) Realizar la interpretación de los resultados:

Si $F_a < F_{gla/gld}$, el método analítico es reproducible por los analistas.

Si $F_a \geq F_{gla/gld}$, el método analítico no es reproducible por los analistas.

Si $F_d < F_{gld/gle}$, el método analítico es reproducible en distintos días por un mismo analista.

Si $F_d \geq F_{gld/gle}$, el método analítico no es reproducible en distintos días por un mismo analista.

2.6. ESTABILIDAD DE LA MUESTRA ANALÍTICA. Se evalúa mediante los intervalos de confianza para cada condición/tiempo.

a) Tabular los resultados:

Condición / Tiempo			
Inicial	1	2	m
Y_1	Y_4	Y_7	Y_{n-2}
Y_2	Y_5	Y_8	Y_{n-1}
Y_3	Y_6	Y_9	Y_n

b) Cálculos preliminares.

Media	Y_0	Y_1	Y_2	Y_M
Varianza	S_0^2	S_1^2	S_2^2	S_m^2

$$S_{p1}^2 = \frac{2S_0^2 + 2S_1^2}{2(c+1)}$$

$$S_{p2}^2 = \frac{2S_0^2 + 2S_2^2}{2(c+1)}$$

$$S_{pm}^2 = \frac{2S_0^2 + 2S_m^2}{2(c+1)}$$

c) Intervalo de confianza para cada condición/tiempo:

$$IC = (Y_i - Y_0) \pm t^{2*} [S_{pi}^2 (2/3)]^{1/2}$$

d) Cálculos preliminares para el coeficiente de variación: Para cada condición/tiempo/muestra, calcular el factor Y:

$$I = \frac{(\text{análisis muestra/condición/tiempo})_i}{(\text{análisis inicial})_i} \times 100$$

$$I_1 = \frac{Y_4}{Y_1} \times 100 \quad I_5 = \frac{Y_8}{Y_2} \times 100 \quad I_9 = \frac{Y_n}{Y_3} \times 100$$

^{2*} t = valor de la t de Dunnett con c comparaciones y 2(c + 1) grados de libertad y una probabilidad acumulada de 0.975.

$$I_2 = \frac{Y_5}{Y_2} \times 100$$

$$I_6 = \frac{Y_9}{Y_3} \times 100$$

$$I_3 = \frac{Y_6}{Y_3} \times 100$$

$$I_7 = \frac{Y_{n-2}}{Y_1} \times 100$$

$$I_4 = \frac{Y_7}{Y_1} \times 100$$

$$I_8 = \frac{Y_{n-1}}{Y_2} \times 100$$

Para cada condición/tiempo calcular la media del factor I:

$$I = \frac{\Sigma I (\text{condición/tiempo})}{N} \quad N = \text{no. de muestras para cada condición/tiempo}$$

$$I_1 = \frac{I_1 + I_2 + I_3}{3}$$

$$I_2 = \frac{I_4 + I_5 + I_6}{3}$$

$$I_3 = \frac{I_7 + I_8 + I_9}{3}$$

XII. BIBLIOGRAFIA

1. SAHAB. H.E.; "EL RECURSO AGUA Y SU APROVECHAMIENTO", 4a., 6-11,16, 1989.
2. HERNANDEZ M. A. "SANEAMIENTO Y ALCANTARILLADO",(7), COLECCIÓN SEINOR, ESPAÑA, 25-29, 811-89, 97-100, 1992.
3. HERNANDEZ. M. A., "DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES ", 2a., (9), COLECCIÓN SEINOR, ESPAÑA, . 97-101, 1994.
4. AYANEGUI. J., " USO O ABUSO DEL AGUA". REV. AGUA POTABLE 4 (48), 34-38, 1988
5. EZCURRA. E. " DE LAS CHINAMPAS A LA MEGAPOLIS", EL AMBIENTE EN LA CUENCA DE MEXICO, 2a, FONDO DE CULTURA ECONOMICA, MEXICO; 34-38, 1991.
6. GUAGNELLI, L. M., "OPCIONES PARA EL REUSO DEL AGUA EN MEXICO" CIENCIA Y DESARROLLO, 41-50, 1988.
7. INSTITUO NACIONAL DE ECOLOGÍA, " ESTADISTICAS DEL MEDIO AMBIENTE", INEGI , MEXICO; 92-98. 1994.
8. ALVAREZ G. A. Y SILVA M. S. " AGUAS RESIDUALES " BOLETIN II E, 17 (2) MEXICO ; 88-93, 1993.
9. MERCH, " ORIGEN DE ALGUNOS CONTAMINANTES QUIMICOS EN EL AGUA ", BLUME, ESPAÑA ; 54-60, 1992.
10. AQEIC. BOLETIN TECNICO, BARNAGRAFIL, S.A. BARCELONA ESPAÑA; 130-150, 1993.
11. BERNOULL. SNOEGINK, JENKINS D. "QUIMICA DEL AGUA", LIMUSA NORIEGA EDITORES ; 13-14, 1996.
12. VIZCAINO M., LA CONTAMINACIÓN EN MEXICO, 109-112, 1986
13. JOHN. G., EPA MERCURY PRODUCTS MINNESOTA POLLUTION CONTROL AGENCY. A REPORT FOTHER M. S ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY., V. SENIOR PLANNER, JOHN. G., 88-107, APRIL 16,1996.

14. ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, MERCURIO Y ARSENICO, 3a. (3), 243-245. 1978.
15. ANUARIO ESTADISTICO DE LA MINERIA, SECOFI Y CONSEJO DE RECURSOS MINERALES CAMARA MINERA DE MEXICO.
16. SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE, RECURSOS NATURALES Y PESCA. INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA, PROGRAMA PARA LA MINIMIZACIÓN Y EL MANEJO INTEGRAL DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS EN MEXICO 1996-2000. INE-SEMARNAP. MEXICO, 1997
17. SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE RECURSOS NATURALES Y PESCA. PROCURADURIA FEDERAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE. AUDITORIA AMBIENTAL. MANUAL DE CAPACITACIÓN PARA AUDITORES. MEXICO, 1997.
18. DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN, LEY GENERAL DEL EQUILIBRIO ECOLOGICO Y LA PROTECCIÓN AL AMBIENTE, MEXICO, 1996.
19. LEYES Y CODIGOS DE MEXICO. LEY GENERAL DEL EQUILIBRIO ECOLOGICO Y LA PROTECCIÓN AL AMBIENTE (Y DISPOSICIONES COMPLEMENTARIAS). XIV ACTUALIZADA, PORRUA, MEXICO, 1997
20. DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN. MEXICO. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, SALUD AMBIENTAL, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO LIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACIÓN, 18- ENERO 1996.
21. DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN, NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-117-SSA1-1994, BIENES Y SERVICIOS. METODO DE PRUEBA PARA LA DETERMINACIÓN DE CADMIO, ARSÉNICO, PLOMO ESTAÑO, COBRE, FIERRO, ZINC Y MERCURIO EN ALIMENTOS, AGUA POTABLE Y AGUA PURIFICADA POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN ATOMICA, MEXICO 16 AGOSTO 1995.
22. DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN, SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE, RECURSOS NATURALES Y PESCA. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-ECOL-1996, QUE ESTABLECE LOS LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES EN AGUAS Y BIENES NACIONALES, MEXICO 6- ENERO- 1997.

23. DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN , NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-CCA-031-ECOL/1993. QUE ESTABLECE LOS LIMITES PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA, ACTIVIDADES AGROINDUSTRIALES, DE SERVICIOS Y EL TRATAMIENTO DE AGUASRESIDUALES Y LOS SISTEMAS DE DRENAJE Y ALCANTARILLADA URBANO Y MUNICIPAL, México. 18-OCTUBRE - 1993.
24. DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN. NOM-CCA-032-ECOL-1993. NORMA OFICIAL MEXICANA QUE ESTABLECE LOS LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS AGUAS RESIDUALES DE ORIGEN URBANO O MUICIPAL PARA SU DISPOSICIÓN MEDIANTE RIEGO AGRICOLA, MEXICO. 1994.
25. DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN, NOM - AA--51-1981. NORMA OFICIAL MEXICANA. ANÁLISIS DE AGUA- DETERMINACIÓN DE METALES- METODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCIÓN ATOMICA, MEXICO, 1982.
26. DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN, 1998.NMX-AA-051-1997. NORMA OFICIAL MEXICANA. ANÁLISIS DE AGUA. DETERMINACIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATOMICA EN AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES, MEXICO. 1998.
27. WHITESIDE J. P., AN INTRODUCTION TO ATOMIC ABSORTION SPECTROPHOTOMETRY, PYE VONICAM Ltd; (5a), CAMBRIGE ENGLAND, 1979
28. BEATY R. D., CONCEPTS INSTRUMENTATION AND TECHNIQUES FOR ATOMIC ABSORTION SPECTROSCOPY, PERKIN ELMER CORP, 1979.
29. ROBINSON J. M. A. , ATOMIC ABSORTION SPECTROSCOPY, 2a, MARCEL DEKER INC, NEW YORK.
30. ANALYSIS OF HAZARDOUS SUBSTANCES IN BIOLOGICAL MATERIALS. (1985). Ed. FOR WORKING GROUP ANALYTICAL CHEMISTRY. FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY.
31. CASTILLO G. L. ARTEAGA M. M. FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATOMICA. F. E. S. ZARAGOZA UNAM 1996.
32. MORCILLO R. J., ORZA. S. ESPECTROSCOPIA. ESTRUCTURA Y ESPECTROS ATOMICOS, ALHAMBRA S.A, XII-XIV, 1972.

33. HAMILTON S. E., CALCULOS EN QUIMICA ANALITICA, (17a), Mc GRAW HILL. BOOK Co. BOGOTA COLOMBIA, 1996
34. WEST D. M., SKOOG D. A., QUIMICA ANALITICA, 4ª, Mc GRAW HILL; MADRID ESPAÑA, 1989.
35. " QUIMICA DEL AGUA". MANUAL DE LABORATORIO, JENKINS. D., VERNON L., 15-18, 1995
36. BRAUN R P. INTRODUCTION TO INSTRUMENTAL ANALYSIS., Mc GRAW HILL BOOK Co NEW YORK, 1987.
37. SEPARATION TECHNOLOGIES, ROHM AND HAAS Co , (1990).
38. FRITZ. J. S, SCHENK. G. H., QUANTITATIVE ANALYTICAL CHEMISTRY, ALLYN AND BEACON INC BOSTON, 1987.
39. PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS, B SKOOG D.A. , 1985.
40. CURSO DE ABSORCION ATOMICA, GBC INSTRUMENTACIÓN, MEXICO. D.F., 24-35, 1997.
41. TOTHERY E. ED. ANALYTICAL METHODS FOR GRAFITE TUBE ATOMIZAR. VARIAN AUSTRALIA PTY L.T.D. AUSTRALIA, 85-86, 1988
42. BRAUN, R.D., INTRODUCTION TO INSTRUMENTAL ANALYSIS, Mc GRAW HILL BOOK., NEW YORK, (1987).
43. MANUAL MHS-10 MERCURY/HYDRIDE SYSTEM. OPERATORS MANUAL, PERKIN ELMER. INSTRUMENT DIVISIÒN; PERKIN-ELMER CORPORATIÒN. NORWALK,CT 06856,USA. 1985.
44. BRIGHT D. AND TRUTER M.R.NATURE , 225 : 176-180, 1970.
45. FACTORES QUE AFECTAN LAS DETERMINACIONES DE MERCURIO. CENAM. CENTRO NACIONAL DE METROLOGIA. AREA DE METROLOGIA DE MATERIALES , 5a, MEXICO, 1997.
46. MANUAL DEL CURSO "HORNO DE GRAFITO Y GENERADOR DE HIDRUROS", ROMERO M. A, VARIAN.

47. FLOW INJECTION ANALYSIS SYSTEM FOR ATOMIC SPECTROSCOPY, SETTING UP AND PERFORMING ANALYSIS, MANUAL DEL INSTRUMENTO, PERKIN ELMER, JUNIO . 1992.
48. TAYLOR, J.K. "VALIDACION OF ANALYTICAL METHODS", ANALYTICAL CHEMICAL ACT 55 (6) , 1983; pp. 600-608.
49. SECRETARIA DE SALUBRIDAD Y ASISTENCIA. VALIDACION DE METODOS ANALITICOS. COMITÉ DE ELABORACIÓN DE GUIAS OFICIALES DE VALIDACION DE LA DIRECCION GENERAL DE CONTROL DE INSUMOS PARA LA SALUD, MEXICO, 1998, pp 1-72.
50. ALCANTARA A.P. " VALIDACION DE METODOS ANALITICOS". CURSO IMPARTIDO EN LOS LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL, México, 1-30, 1993.
51. CASTAÑEDA P. " VALIDACION DE METODOS ANALITICOS. COMITÉ DE ELABORACIÓN DE GUIAS OFICIALES DE VALIDACION DE CONTROL DE INSUMOS PARA LA SALUD. S.S.A.. 1991.
52. LUAL., MODELOS ESTADISTICOS Y VALIDACION DE METODOS ANALITICOS, PHARMA NEWS, 4:24-34, 1993.
53. PROTOCOLO DE OPERACIÓN DEL ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA Y EL SOFTWARE AAWINLAB, D.G.C.O.H, 1997.
54. BEATY, R. B. "CONCEPTOS, INSTRUMENTACIÓN Y TÉCNICAS DE ESPECTROFOTOMETRIA POR ABSORCION ATOMICA". PERKIN-ELMER. CORPORATION U.S.A. 1979.
55. WEST. T.S. ANAL. CHEM. ACTA, 45:77-35, 1969.
56. MAESON F.J. AND POSMA F.D. , ANAL. CHEM ,46: 1439, 1974
57. SZYDŁOWSKI, F. J. APPLIED SPECTROSCOPY PECK E. AND. BAY. B., 32 : 402-405 1978.