



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA LA CUANTIFICACIÓN
DE METALES BAJO LOS CRITERIOS DE LAS NORMAS,
NOM-141-SEMARNAT-2003 Y NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004
EN MATRICES DE JALES Y SUELOS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

PRESENTA:

KARLA JOANNA BLANCO LOZORNIO

ASESOR:

I.B.I RAFAEL MORALES ÁLVAREZ

COASESOR:

M. EN C. JUAN ADRIÁN DÍAZ RAMOS

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2016



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U.N.A.M.
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Validación de la Metodología para la Cuantificación de Metales bajo los criterios de las normas, NOM-141-SEMARNAT-2003 y NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004 en matrices de jales y suelos.

Que presenta la pasante: Karla Joanna Blanco Lozornio

Con número de cuenta: 307145080 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 04 de Noviembre de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	<u>Dra. Adriana Morales Pérez</u>	<u>Adriana Morales Pérez</u>
VOCAL	<u>M. en C. Juan Carlos Rueda Jackson</u>	<u>Juan Carlos Rueda Jackson</u>
SECRETARIO	<u>Q. Ma. del Carmen Campo Garrido Moreno</u>	<u>Q. Ma. del Carmen Campo Garrido Moreno</u>
1er. SUPLENTE	<u>Dr. Julio César Morales Mejía</u>	<u>Dr. Julio César Morales Mejía</u>
2do. SUPLENTE	<u>Q.I. Elizabeth Cruz Ruíz</u>	<u>Elizabeth Cruz Ruíz</u>

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Evelia y Alfredo, por darme la vida y su amor incondicional. Porque gracias a su apoyo y consejos he llegado a realizar la más grande de mis metas, la cual constituye la herencia más valiosa que pudiera recibir. Gracias a ustedes esto es posible, los amo.

A mi hermano Emiliano, porque iluminaste mi vida. Gracias por existir, te adoro.

A mis abuelitos Irene e Ignacio, mis segundos padres, por guiarme, cuidarme y quererme. Gracias a dios por ponerlos en mi camino, los quiero mucho.

A mis tíos, Miriam, Sandra y Alejandro, por estar conmigo y apoyarme durante todo este camino.

A mi novio Luis, por tu amor, amistad, paciencia y apoyo.

A mis amigos, por compartir momentos inolvidables a lo largo de este camino. Gracias por cada alegría, por escucharme y brindarme su cariño en todo este tiempo.

A mi asesor de tesis y amigo, Rafael Morales, por su gran paciencia, orientación, amistad y confianza. Gracias por tu apoyo y dedicación en la realización de mi tesis.

Al M. en C. Adrian Díaz por aportarme sus conocimientos, experiencia y tiempo en la realización de este trabajo.

Al Laboratorio de la Zona Metropolitana del Valle de México que pertenece a la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, porque me permitió desarrollar en estas instalaciones mi tesis, brindándome todos los recursos para su realización.

A los integrantes del jurado por emplear su tiempo y sus conocimientos en su revisión, enriqueciendo así su contenido. Gracias por apoyarme en mi formación académica.

A mi universidad, la Universidad Nacional Autónoma de México.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1 Suelos.....	3
2.2 Minería en México.....	4
2.2.1 Chihuahua.....	5
2.3 Jales.....	6
2.4 Metales pesados.....	7
2.4.1 Toxicología.....	8
2.5 Normatividad.....	10
2.6 Espectrofotometría de absorción atómica.....	11
2.6.1 Fundamento.....	11
2.6.2 Instrumentación.....	12
2.6.3 Técnicas de Espectrofotometría de Absorción Atómica.....	12
2.6.4 Interferencias.....	14
2.7 Trazabilidad.....	16
2.7.1 Validación.....	16
2.7.1.1 Competencia Técnica del analista.....	19
3. OBJETIVOS.....	20
3.1 Objetivo general.....	20
3.2 Objetivos particulares.....	20
4. METODOLOGÍA.....	21
4.1 Material.....	21
4.2 Equipo.....	21
4.3 Reactivos.....	22
4.4 Condiciones de operación.....	22
4.5 Preparación de soluciones.....	23
4.6 Diagrama general del procedimiento a seguir para validar y probar el método analítico.....	24
4.7 Procedimiento y validación del método de extracción de metales solubles con agua en equilibrio con CO ₂	25
4.7.1 Validación del método.....	26
4.7.1.1 Linealidad del método.....	26
4.7.1.2 Límite de detección y cuantificación metodológico.....	26
4.7.1.3 Exactitud, repetibilidad y sesgo del método.....	27
4.7.1.4 Reproducibilidad del método.....	27

4.7.2 Muestras de Chihuahua	27
4.7.2.1 Análisis fisicoquímico	27
4.7.2.2 Determinación de elementos metálicos.....	28
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	29
5.1 Linealidad del método	29
5.2 Limite de detección y cuantificación del método	33
5.3 Exactitud, repetibilidad y sesgo del método	42
5.4 Reproducibilidad del método.....	53
5.5 Muestras de Chihuahua	58
5.5.1 Caracterización fisicoquímica.....	58
5.5.2 Determinación de elementos metálicos	59
6. CONCLUSIONES.....	61
7. ANEXO	62
8. GLOSARIO	63
9. REFERENCIAS.....	64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Toxicología de los elementos normados	9
Tabla 2: Interferencias para los elementos analizados.....	15
Tabla 3. Criterios de validación completa y parcial	17
Tabla 4: Material	21
Tabla 5: Equipo	21
Tabla 6: Reactivos	22
Tabla 7: Condiciones de operación	22
Tabla 8: Condiciones de operación del generador de hidruros	22
Tabla 9: Intervalo de concentraciones para el método	26
Tabla 10: Concentraciones del límite de detección y cuantificación metodológico	26
Tabla 11: Concentraciones para exactitud, repetibilidad, sesgo y reproducibilidad del método	27
Tabla 12: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de Ag	29
Tabla 13: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de As.....	30
Tabla 14: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de Ba.....	30
Tabla 15: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de Cd	31
Tabla 16: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de Hg	31
Tabla 17: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de Pb	32
Tabla 18: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de Se.....	32
Tabla 19: Evaluación del coeficiente de correlación.....	33
Tabla 20: Resultados de la curva de calibración para Ag	33
Tabla 21: Valores de los blancos fortificados para Ag	34
Tabla 22: Distribución T. tomado de la US EPA. SW-846	35
Tabla 23: Resultados de la curva de calibración para As	36
Tabla 24: Valores de los blancos fortificados para As	36
Tabla 25: Resultados de la curva de calibración para Ba	37
Tabla 26: Valores de los blancos fortificados para Ba.....	37
Tabla 27: Resultados de la curva de calibración para Cd	38
Tabla 28: Valores de los blancos fortificados para Cd.....	38
Tabla 29: Resultados de la curva de calibración para Hg	39
Tabla 30: Valores de los blancos fortificados para Hg.....	39
Tabla 31: Resultados de la curva de calibración para Pb	40
Tabla 32: Valores de los blancos fortificados para Pb.....	40
Tabla 33: Resultados de la curva de calibración para Se	41
Tabla 34: Valores de los blancos fortificados para Se.....	41
Tabla 35: Límite de detección del método de cada metal.....	42
Tabla 36: Límite de cuantificación del método de cada metal	42
Tabla 37: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para Ag.....	43
Tabla 38: Resultados del porcentaje de recuperación de Ag para exactitud y repetibilidad del método ...	45
Tabla 39: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para As	46

Tabla 40: Resultados del porcentaje de recuperación de As para exactitud y repetibilidad del método ...	46
Tabla 41: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para Ba	47
Tabla 42: Resultados del porcentaje de recuperación de Ba para exactitud y repetibilidad del método ...	47
Tabla 43: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para Cd.....	48
Tabla 44: Resultados del porcentaje de recuperación de Cd para exactitud y repetibilidad del método ...	48
Tabla 45: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para Hg.....	49
Tabla 46: Resultados del porcentaje de recuperación de Hg para exactitud y repetibilidad del método ...	49
Tabla 47: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para Pb.....	50
Tabla 48: Resultados del porcentaje de recuperación de Pb para exactitud y repetibilidad del método ...	50
Tabla 49: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para Se	51
Tabla 50: Resultados del porcentaje de recuperación de Se para exactitud y repetibilidad del método ...	51
Tabla 51: Resultados obtenidos para el análisis de exactitud	52
Tabla 52: Resultados obtenidos para el análisis de repetibilidad.....	52
Tabla 53: Resultados obtenidos para el análisis de sesgo	53
Tabla 54: Valores obtenidos para reproducibilidad de Ag	54
Tabla 55: Valores obtenidos para reproducibilidad de As.....	54
Tabla 56: Valores obtenidos para reproducibilidad de Ba	55
Tabla 57: Valores obtenidos para reproducibilidad de Cd	55
Tabla 58: Valores obtenidos para reproducibilidad de Hg	56
Tabla 59: Valores obtenidos para reproducibilidad de Pb	56
Tabla 60: Valores obtenidos para reproducibilidad de Se	57
Tabla 61: Resultados obtenidos para el análisis de reproducibilidad	57
Tabla 62: Resultados obtenidos para el análisis del contraste F	58
Tabla 63: Factores fisicoquímicos relacionados con la movilidad de metales en 3 muestras de suelos contaminados de Chihuahua.....	58
Tabla 64: Contenido de metales solubles en las muestras de estudio	59
Tabla 65: Contenido de metales totales y solubles (extraídos por el método de digestión ácida y con agua meteórica) en las muestras de estudio	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Proceso de desplazamiento y destino en el medio ambiente de sustancias contaminantes.....	3
Figura 2: Celda con una longitud b , que contiene la muestra absorbente con γ de la especie que absorbe, donde se hace incidir la radiación I_0 , para obtener en la salida la radiación transmitida	11
Figura 3: Montaje del generador de hidruros.....	14
Figura 4: Curva de Calibración para Ag.....	34
Figura 5: Curva de Calibración para As.....	36
Figura 6: Curva de Calibración para Ba.....	37
Figura 7: Curva de Calibración para Cd	38
Figura 8: Curva de Calibración para Hg	39
Figura 9: Curva de Calibración para Pb.....	40
Figura 10: Curva de Calibración para Se.....	41
Figura 11: Gráfico de Control Metodológico de Ag (mg/L)	44
Figura 12: Gráfico de Control Metodológico de As (mg/L).....	46
Figura 13: Gráfico de Control Metodológico de Ba (mg/L)	47
Figura 14: Gráfico de Control Metodológico de Cd (mg/L)	48
Figura 15: Gráfico de Control Metodológico de Hg (mg/L)	49
Figura 16: Gráfico de Control Metodológico de Pb (mg/L)	50
Figura 16: Gráfico de Control Metodológico de Se (mg/L)	51

1. INTRODUCCIÓN

En México, como consecuencia del desarrollo industrial, se registra una creciente y preocupante contaminación ambiental, sobre todo a raíz de varios siglos de actividad minera y, desde hace décadas, por la intensa explotación petrolera. La industria minera es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, la cual, es mayoritariamente metálica y se dedica principalmente a la producción de Cu, Zn, Ag, Au, Fe y Pb. Desafortunadamente, la industria minera tiene un alto impacto ambiental ya que afecta desde el subsuelo hasta la atmósfera, incluyendo suelos y cuerpos de agua. Debido al procesamiento de los recursos minerales, se han generado grandes cantidades de residuos sólidos, líquidos y gaseosos que han ocasionado una gran cantidad de sitios contaminados a lo largo de todo el país (Velasco, 2004).

Los jales mineros son apilamientos de rocas molidas que quedan después de que los minerales de interés han sido extraídos de las rocas que los contienen. Las presas de jales representan un riesgo potencial para el medio ambiente cuando se conjugan diferentes factores que originan la dispersión y liberación de los elementos metálicos que se encuentran en ellas. El contenido de metales y no metales en los jales, como el plomo, arsénico, cadmio, mercurio y selenio representa un riesgo potencial por su naturaleza tóxica y bajo ciertas condiciones puede ocasionar algún daño al medio ambiente, incluyendo a la salud del hombre (Lin, 1997; Johnson et al., 2000).

Otros de los principales problemas relacionados con los jales, sobre todo con aquellos que contienen sulfuros metálicos como la pirita, es la generación de drenaje ácido, producido por la oxidación de los sulfuros en presencia de agua y oxígeno. La generación de drenaje ácido depende además de factores como la presencia de minerales productores de ácido (sulfuros) y minerales consumidores de ácido (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos); cuando estos últimos se encuentran en mayor abundancia que los primeros, ocurre un proceso de neutralización que limita la formación de ácido. Al producirse el drenaje ácido, si dentro de los jales se encuentran minerales reactivos, estos liberan los elementos metálicos que contienen en forma soluble y son transportados por el agua (Romero et al, 2007).

Sin embargo, aunque los jales no sean generadores de drenaje ácido, cuando son abandonados sin implementar controles ambientales, la acción del viento y la lluvia pueden causar su dispersión al entorno inmediato con la consecuente afectación del suelo, sedimentos y cuerpos de agua debido a las altas concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos (EPT) contenidos en estos residuos. El que un suelo contenga una alta concentración de algún EPT, no implica que represente un peligro para el ambiente y la población; ya que se requiere que estos EPT estén en formas disponibles para que puedan lixivarse y contaminar otros medios abióticos o para ser absorbidos por los organismos vivos del suelo.

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 y con la NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004, para la adecuada valoración de los jales y suelos contaminados con metales

con relación al peligro que representan para el ambiente, es necesario realizar pruebas que permitan identificar su capacidad potencial de generación de acidez y la presencia de elementos potencialmente tóxicos (EPT) disponibles para la lixiviación (EPT solubles) bajo condiciones ambientales.

Por lo anterior, en este trabajo se validó si es confiable y trazable la utilización de la metodología analítica basada en las normas NOM-141-SEMARNAT-2003 y NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004 para extraer los metales solubles en jales y suelos con agua en equilibrio con CO₂ atmosférico a pH = 5.5 y obtener una solución acuosa, para cuantificar estos por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), empleando curvas de calibración.

De igual forma, se analizó tanto la concentración total de los metales como la concentración de EPT solubles en agua de tres diferentes muestras de suelo del estado de Chihuahua, con el fin de determinar la proporción soluble de los EPT.

Asimismo, se comparte la experiencia adquirida en el laboratorio al realizar las pruebas y se detallan las limitaciones analíticas que se presentaron y que no se especifican en la norma por ser responsabilidad del usuario.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Suelos

El suelo puede definirse como aquel material no consolidado compuesto por partículas inorgánicas, materia orgánica, agua, aire y organismos, que comprende la capa superior de la superficie terrestre hasta diferentes niveles de profundidad; mientras que un suelo contaminado es aquel donde se encuentran presentes uno o más materiales peligrosos y/o residuos de toda índole y que pueden constituir un riesgo para el ambiente y la salud (Medina, 2001).

La presencia en los suelos de concentraciones nocivas de algunos elementos químicos y compuestos (contaminantes) es un tipo especial de degradación que se denomina contaminación. El contaminante está siempre en concentraciones mayores de las habituales (anomalías) y en general tiene un efecto adverso sobre algunos organismos. Por su origen puede ser natural o antropogénico. Los primeros pueden proceder de la propia roca madre en la que se formó el suelo, de la actividad volcánica o del lixiviado de mineralizaciones. Por el contrario, los antropogénicos se producen por los residuos peligrosos derivados de actividades industriales, agrícolas, mineras, etc. y de los residuos sólidos urbanos. Desde un punto de vista legal, los contaminantes antropogénicos son los verdaderos contaminantes (Galán, 2008).

La emisión de sustancias contaminantes al medio ambiente es inevitable, tanto como resultado de procesos industriales como debido a la utilización de productos manufacturados en el tratamiento y la eliminación de residuos. Al ser liberadas al medio ambiente, las sustancias contaminantes circulan y sufren alteraciones dependiendo de varios factores naturales y artificiales interrelacionados. Su desplazamiento puede ser percibido por los seres vivos como rápido o lento, en su forma original o tras sufrir alteraciones. Su trayectoria puede ser directa o compleja, como se muestra en la Figura 1, en relación a los traslados producidos en los entornos atmosféricos y subterráneo.

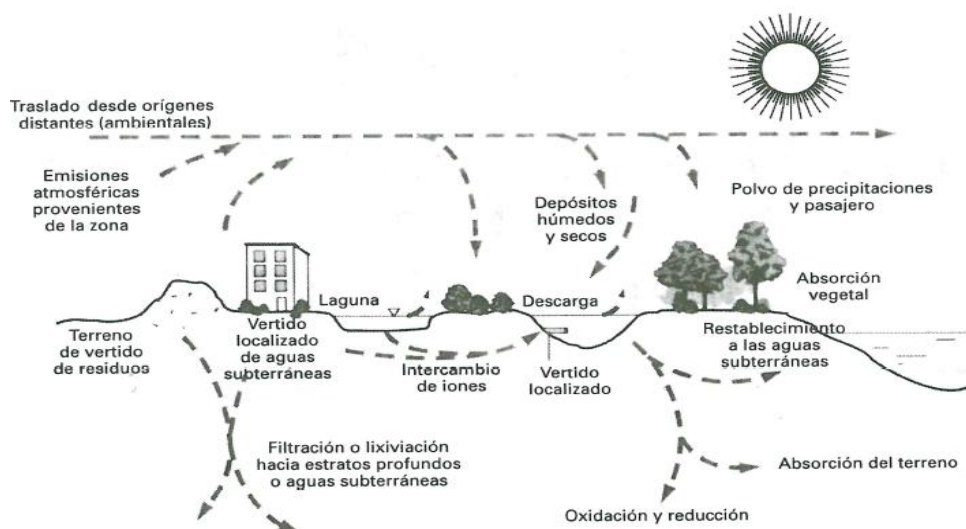


Figura 1: Proceso de desplazamiento y destino en el medio ambiente de sustancias contaminantes.

Los contaminantes pueden abandonar un suelo por volatilización, disolución, lixiviado o erosión, y pasar a los organismos cuando pueden ser asimilables (bioasimilables), lo que normalmente ocurre cuando se encuentran en forma más o menos soluble. En concreto, la posibilidad de que un elemento (contaminante o no) quede libre y pase a disolución en un suelo se llama disponibilidad.

Algunas de las causas que propician la acumulación de contaminantes en el suelo son asociadas a prácticas agrícolas inadecuadas, actividades industriales y mineras que contaminan directamente los suelos o indirectamente a partir de deposiciones atmosféricas o de las aguas superficiales (Ortiz et al., 2007).

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) define a los residuos peligrosos como aquellos que posean alguna de las características de corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad, o que contengan agentes infecciosos que les confieran peligrosidad, así como envases, recipientes, embalajes y suelos que hayan sido contaminados cuando se transfieran a otro sitio. El que un residuo sea peligroso no significa necesariamente que provoque daños al ambiente, los ecosistemas o a la salud, porque para que esto ocurra es necesario que se encuentre en una forma “disponible y/o biodisponible” que permita que se difunda en el ambiente alterando la calidad del aire, suelos y agua, así como que entre en contacto con los organismos acuáticos o terrestres y con los seres humanos.

La biodisponibilidad sería el grado de libertad en que se encuentra un elemento o compuesto de una fuente potencial para ser capturado por un organismo (ingerido o adsorbido) (Newman & Jagoe, 1994). Normalmente sólo una fracción pequeña de una sustancia potencialmente contaminante de un medio es biodisponible. Su efecto suele ser negativo, pero también puede ser indiferente para un organismo específico.

La biodisponibilidad de un elemento es función de: a) la forma química y física en la que se encuentra en el medio; y b) la capacidad de los organismos para absorberlo o ingerirlo. Estos elementos pueden ser acumulados en el organismo (bioacumulación) hasta tres, cuatro o cinco órdenes de magnitud mayores que la concentración del medio donde vive.

2.2 Minería en México

La minería es una de las principales actividades que ha contribuido a que exista actualmente un alto grado de contaminación de los suelos por metales pesados a nivel mundial, ya que es una actividad económica que se practica al menos en 158 países (Hinde, 2000, UNEP, 2000). En México, esta es una de las actividades económicas de mayor tradición, ya que contribuye en gran medida con el desarrollo económico del país, suministrando insumos a una serie de industrias (construcción, metalúrgica, siderúrgica, química y electrónica). De acuerdo con información de la Dirección General de Minas, la

industria minera nacional es mayoritariamente metálica, y se dedica principalmente a la producción de cobre, zinc, plata y plomo.

Debido al desarrollo y modernización en los procesos de extracción y procesamiento de los recursos minerales, así como a la generación de grandes cantidades de residuos provenientes de sus procesos, la industria minera en México ha generado por décadas una gran cantidad de desechos y sitios contaminados a lo largo de todo el país. La producción minera en México, se concentra en doce entidades: Chihuahua, Michoacán, Zacatecas, Durango, Sonora, Coahuila, Guanajuato, San Luis Potosí, Hidalgo, Sinaloa, Colima y Jalisco.

2.2.1 Chihuahua

El Estado de Chihuahua se localiza en la parte norte de México, con un área de 245, 962 km² donde predominan las zonas áridas y semiáridas. Las actividades económicas principales que se desarrollan en estas zonas son la ganadería, la industria, las maquiladoras, la agricultura y la minería (INEGI, 1988), siendo esta última la que más impacto podría generar sobre la contaminación por metales pesados en suelos y agua subterránea, debido a las características geohidrogeológicas de la zona (Rubio, C. et al., 1983, Razo, 2002).

Posee clima desértico y las condiciones meteorológicas propicias para presentar altas concentraciones de partículas suspendidas en la atmósfera debido a que son mínimos los mecanismos naturales para mantener la humedad en los suelos y para lavar la atmósfera (Campos et al., 2007). El estado ocupa el tercer lugar a nivel nacional en valor de producción minero-metalúrgica ya que ésta actividad económica aporta el 15 % de la producción nacional. Es el segundo lugar nacional en producción de metales como plata, plomo y zinc, además de ser el tercer lugar en la producción de oro y el cuarto lugar nacional en producción de cobre (INEGI, 2007).

Los yacimientos minerales más importantes en el estado de Chihuahua son vetas epitermales de Pb-Zn-Cu. En orden de mayor a menor proporción se reportan los siguientes sulfuros metálicos: esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS₂), pirita (FeS₂) y arsenopirita (FeAsS).

2.3 Jales

Los jales son el residuo generado por las operaciones de concentración de minerales extraídos a partir de un yacimiento mineral, su composición varía de acuerdo a la zona y tipo de yacimiento del cual provienen, así como de los reactivos empleados en la concentración de los minerales. El objetivo principal de todos los métodos de concentración es separar selectivamente uno o varios de los minerales de interés económico, produciendo un concentrado de mineral y residuo comúnmente conocido como jales.

Los jales en algunos casos son empleados como material de relleno dentro de la mina si es que el método de explotación lo permite, pero la gran mayoría de los que se generan son almacenados en grandes depósitos conocidos comúnmente como presas de jales, en sitios cercanos a la mina.

Por otro lado, también como característica propia de los jales, está su composición mineralógica, la cual influye de manera importante ya que a partir de las especies minerales y de las condiciones de óxido-reducción que prevalezcan en el ambiente, podrán ocurrir reacciones que permitan la liberación de los elementos potencialmente tóxicos (EPT).

Generalmente, estos jales contienen sulfuros metálicos residuales como pirita (FeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS), que son la fuente de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como el As, Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, etc. (Romero et al, 2007). El principal problema ambiental asociado a los jales se relaciona con la dispersión de los mismos hacia su entorno. En las zonas lluviosas, esta problemática ambiental está relacionada con la generación de drenaje ácido y su dispersión a través de los escurrimientos superficiales (dispersión hídrica), mientras que en las zonas áridas se relaciona con la dispersión provocada por el viento (dispersión eólica).

De los EPT comúnmente reportados en los jales mineros, el hierro (Fe), el zinc (Zn) y el cobre (Cu) son esenciales en la composición o funcionamiento de los organismos vivos, pero en concentraciones altas pueden causar efectos adversos (Manahan et al., 1989). En cambio, el arsénico (As), cadmio (Cd) y plomo (Pb), junto al mercurio (Hg), están reconocidos como los elementos químicos más tóxicos en la naturaleza, a los que no se les conoce alguna función biológica (Manahan et al., 1989; Baldwin and Marshall, 1999) y que aún en concentraciones bajas pueden contaminar los ecosistemas con el consecuente efecto nocivo para los organismos vivos (Nriagu, 1988).

Para evaluar el riesgo ambiental que representan los EPT en los jales y los suelos contaminados es muy importante determinar la fracción de la concentración total que se encuentra en formas disponibles bajo las condiciones ambientales prevalentes, ya que puede ser transportada y contaminar otros medios abióticos (Aguilar et al., 2004) como cuerpos de agua que muchas veces constituyen la fuente de abastecimiento de poblaciones. Así mismo, la toxicidad de los EPT es directamente proporcional a la solubilidad de las fases sólidas a las que están asociados (Traina and Laparche, 1999), la cual a su vez depende de la concentración de los EPT solubles en agua en el medio evaluado.

Para el reconocimiento de la afectación causada por EPT en un determinado receptor se utilizan como niveles de referencia las concentraciones de EPT que ocurren naturalmente (valores de fondo naturales) en la zona donde se ubica el área de estudio. Cuando las concentraciones de EPT en algún medio abiótico, que se presume contaminado, superan los valores de fondo naturales, éstas pueden representar un riesgo al ambiente o a la salud (NEPC, 1999). Para el caso de los suelos, la comunidad científica reconoce que para el establecimiento de niveles de referencia, que sirvan para identificar y manejar suelos contaminados, es necesario determinar los valores de fondo naturales de los EPT en la región donde se ubique el área de estudio (Navas and Machín, 2002; Hamon et al., 2004). Sin embargo, es muy común que para la identificación de suelos contaminados se recurra a los denominados “límites máximos permisibles”, los cuales han sido estimados con base en el riesgo ecológico y a la salud humana, asumiendo el 100% de disponibilidad de los contaminantes en los suelos evaluados. En México, la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente estableció los límites máximos permisible (PROFEPA, 2000) con base en los valores reportados en otros países. Estos niveles de referencia de PROFEPA (2000) caen dentro de los más estrictos y se aplican en forma general en todo el territorio nacional sin considerar que los suelos varían notablemente de un lugar a otro.

2.4 Metales pesados

El término de metal pesado refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y sea tóxico o venenoso en concentraciones incluso muy bajas. Los metales pesados se encuentran generalmente como componentes naturales de la corteza terrestre, en forma de minerales, sales u otros compuestos. No pueden ser degradados o destruidos fácilmente de forma natural o biológica ya que no tienen funciones metabólicas específicas para los seres vivos (Abollino et al., 2002).

El impacto ambiental causado por la contaminación por metales, depende de la capacidad de complejamiento de estos con el suelo y agua, así como de las condiciones fisicoquímicas y biológicas del entorno, los cuales pueden cambiar el estado de oxidación de los metales. El cambio de estado de oxidación y el pH pueden incrementar o disminuir el riesgo potencial de biodisponibilidad de un metal en el suelo (USEPA, 2001). En el caso particular de los suelos, si los metales se encuentran biodisponibles, pueden afectar la fertilidad y/o uso posterior de los mismos, mientras que en el caso de cuerpos de agua, pueden afectar seriamente el uso para el consumo humano.

El agua es el principal vector para el transporte de metales pesados a la litosfera. Los sólidos presentes en los suelos, acuíferos y cuerpos de agua superficiales pueden atrapar cantidades significativas de metales pesados tóxicos y actuar como reservorios en los diversos ciclos hidrológicos que tienen lugar en la superficie de la tierra (Bourg y Loch, 1995).

Los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías: pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la solución del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, complejación y precipitación; pueden ser absorbidos por las plantas y ahí incorporarse a las cadenas tróficas; pueden pasar a la atmósfera por volatilización y pueden movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas (García y Dorronsoro, 2001).

2.4.1 Toxicología

La toxicidad de los metales depende en gran medida de la forma química en la cual son introducidos en el organismo, por lo general los compuestos orgánicos de los metales son más tóxicos que los inorgánicos. El estado de oxidación puede determinar el carácter tóxico de un metal. Lo que hace tóxico a los metales pesados no son en general sus características esenciales, sino las concentraciones en las que pueden presentarse y quizá más importante aún, el tipo de especie que forman en un medio determinado.

De todos los elementos traza encontrados en suelos, hay 17 que se consideran como muy tóxicos y a la vez fácilmente disponibles en muchos suelos en concentraciones que sobrepasan los niveles de toxicidad. Éstos son: Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl y Zn. De ellos, diez son fácilmente movilizados por la actividad humana en proporciones que exceden en gran medida la de los procesos geológicos. La EPA (US Environmental Protection Agency) incluye en la lista de contaminantes prioritarios los siguientes trece elementos traza: antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y zinc, introduciendo al berilio, respecto a las listas anteriores de los más tóxicos y disponibles.

Las vías de incorporación de los metales pesados a los organismos son las siguientes:

- Inhalación: Los cationes metálicos libres son absorbidos a través de los órganos respiratorios externos, los cuales pasan directamente a la sangre.
- Contacto dérmico: Los cationes metálicos libres son absorbidos por la piel y luego pasivamente difundidos al torrente sanguíneo
- Ingesta: Los metales son adquiridos durante la ingesta de organismos contaminados.

En la Tabla 1 se describen las características toxicológicas de los elementos normados:

Tabla 1: Toxicología de los elementos normados

Elemento Normado	Clasificación del elemento	Efectos Cancerígenos	Clasificación Carcinogénica EPA*	Efectos no cancerígenos	Número de residuo peligroso EPA	Acumulación
As	Metaloide	Pulmón, piel	A	<ul style="list-style-type: none"> • Daños en el hígado • Fibrosis pulmonar • Daños neurológicos 	D004	No hay acumulación
Ag	Metal	No hay efectos cancerígenos	D	<ul style="list-style-type: none"> • Daños renales, oculares, cerebrales y hepáticos 	D011	No hay acumulación
Ba	Metal	No hay efectos cancerígenos	D	<ul style="list-style-type: none"> • Inflamación en el cerebro • Arritmia • Parálisis • Dolor de estómago • Daños en riñones 	D005	No hay acumulación
Cd	Metal	Pulmón	B1	<ul style="list-style-type: none"> • Daños en riñones • Osteoporosis • Anemia. 	D006	Riñones
Hg	Metal	No hay efectos cancerígenos	D	<ul style="list-style-type: none"> • Afecta el sistema inmunológico • Daña el sistema nervioso • Desarrollo anormal de embriones 	D009	Plasma sanguíneo
Pb	Metal	Tumores en el riñón	B2	<ul style="list-style-type: none"> • Peso de nacimiento reducido • Anemia • Aumento de la tensión sanguínea • Daños en el cerebro y riñones • Disminución de la capacidad de aprendizaje. 	D008	Huesos
Se	No metal	No hay efectos cancerígenos	D	<ul style="list-style-type: none"> • Bronquitis • Neumonía • Daño en los pulmones • Parálisis 	D010	No hay acumulación

NOTA:

*Clasificador de la EPA sobre carcinogenicidad basado en la evidencia

A: Sustancia cancerígena para el ser humano.

B1: Probable sustancia cancerígena para el ser humano, indica que existen pocos datos sobre estudios basados en el ser humano.

B2: Probable sustancia cancerígena para el ser humano, indica que existe evidencia suficiente en base a estudios en animales, pero escasa o ninguna en seres humanos.

D: Sustancia no clasificable en relación a su carcinogenicidad para el ser humano.

2.5 Normatividad

Las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) vigentes del sector ambiental en cuanto a residuos peligrosos, contaminación por metales y la caracterización de jales son las siguientes:

➤ **NOM-052-SEMARNAT-2005**

La Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Establece que los residuos en cualquier estado físico son peligrosos por presentar alguna de las siguientes características: a) corrosivo, b) reactivo, c) explosivo, d) tóxico, e) inflamable, o f) biológico infeccioso. Además la norma incluye un listado de residuos considerados como peligrosos y los separa por giro industrial y por proceso. También la norma establece los límites permisibles que hacen un residuo peligrosos por su toxicidad al ambiente, en particular hace referencia a los metales pesados Ag, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb y Se.

➤ **NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004**

La Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Además establece diferentes alternativas para determinar la concentración objetivo a la cual se debe remediar un suelo. Estas opciones incluyen las concentraciones de referencia (total y soluble), la determinación de concentraciones de fondo del suelo, el cálculo de concentraciones específicas conforme a las características propias del sitio y de concentraciones basadas en la biodisponibilidad de los contaminantes.

➤ **NOM-141-SEMARNAT-2003**

La Norma Oficial NOM-141-SEMARNAT-2003, establece las especificaciones para la caracterización del jal y la caracterización del sitio, así como los criterios para la mitigación de los impactos ambientales por la remoción de la vegetación para el cambio de uso del suelo. Asimismo, señala especificaciones y criterios ambientales para las etapas de preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales.

Esta norma fue elaborada de acuerdo con lo dispuesto en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) y hace las siguientes consideraciones de importancia:

- 1 Los residuos provenientes de plantas de beneficio de minerales producen impactos significativos sobre el medio ambiente, por lo que es necesario su control.
- 2 Las presas de jales son uno de los sistemas para la disposición final de los residuos sólidos generados por el beneficio de minerales contemplados en el reglamento de la LGEEPA en materia

de residuos peligrosos, y deben reunir condiciones de máxima seguridad, a fin de garantizar la protección de la población, las actividades económicas y sociales y, en general el equilibrio ecológico

- 3 Los jales provenientes del beneficio de antimonio, de óxidos de cobre, de piritas de cobre, de plomo y de zinc, se encuentran listados como peligrosos en la NOM-052-SEMARNAT-2005.
- 4 El procedimiento establecido en la NOM-053-SEMARNAT-1993 para llevar a cabo la prueba de extracción para la determinación de los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente, no es aplicable a los residuos mineros de acuerdo a los resultados de estudios avalados por la comunidad científica nacional e internacional.
- 5 Los metales en solución pueden ser determinados mediante la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica y por Espectroscopia de emisión por plasma acoplado por inducción (ICP). Además hace referencia a procedimientos especializados, tales como el método de generación de hidruros para arsénico y selenio, y la técnica de vapor frío para mercurio; para aquellos casos en que la técnica de absorción atómica por aspiración directa no proporcione la sensibilidad adecuada.

2.6 Espectrofotometría de Absorción Atómica

2.6.1 Fundamento

En la Espectrofotometría de absorción atómica (EAA) con flama (aspiración directa) la muestra se aspira y atomiza en una flama. Un rayo de luz proveniente de una lámpara de cátodo hueco, o de una lámpara de descarga, se dirige a través de la flama a un monocromador y a un detector que mide la cantidad de luz absorbida. La absorción depende de la presencia de los átomos libres en la flama. Debido a que la longitud de onda del rayo de luz es característica del elemento que se está determinando, la luz absorbida por la flama es una medida de la concentración del metal en la muestra. Este principio es la base de la Espectroscopia de absorción atómica.

El cálculo de la medición de concentración (γ) se basa en la Ley de Lambert y Beer:

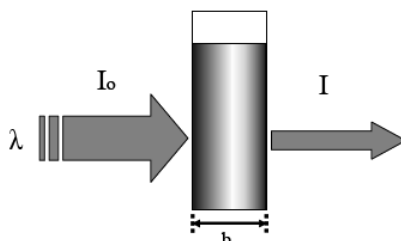


Figura 2: Celda con una longitud b , que contiene la muestra absorbente con γ de la especie que absorbe, donde se hace incidir la radiación I_0 , para obtener en la salida la radiación transmitida I .

En base a la Ley de Lambert y Beer, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la(s) especie(s) que absorbe(n) para un conjunto de condiciones instrumentales establecidas. A continuación se muestran las expresiones matemáticas usuales de la Ley de Beer:

$$\alpha = a b \gamma \quad \text{y} \quad \alpha = \log (I_0 / I)$$

Donde:

α = absorbancia

a = coeficiente de absortividadad

b = longitud del paso óptico

γ = concentración de la especie que absorbe

I_0 = radiación incidente

I = radiación transmitida

2.6.2 Instrumentación

Los instrumentos de absorción atómica constan de:

- Fuente de radiación
- Sistema de atomización
- Monocromador
- Detector
- Componentes electrónicos para procesar la señal de datos
- Visualización de datos (sistema de computo)

2.6.3 Técnicas de Espectrofotometría de Absorción Atómica

a) Flama

Esta técnica consiste en la aspiración directa de la muestra con un nebulizador con o sin esfera de impacto hacia el quemador que genera una flama de 2300 a 3600 °C, donde el elemento químico a medir es atomizado, este dispositivo es el más común y sirve para casi todo tipo de elementos químicos contenidos en muestras a intervalos de concentración de masa que van a partir generalmente de 0.5 a 100 mg/L; no es aplicable para mediciones de mercurio, arsénico y selenio en concentraciones por debajo de 1 mg/L.

b) Horno de grafito

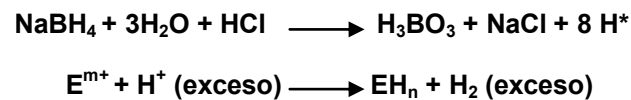
Este dispositivo consiste en un electrodo de grafito que es calentado rápidamente a 2500 °C aproximadamente, vaporizando una alícuota de la matriz y atomizando el elemento a medir, se utiliza para mediciones en el intervalo de ng/L a µg/L.

c) Generador de hidruros (GH-EAA)

Cuando se procede al análisis de muestras con muy bajo contenido de arsénico y selenio, la técnica de generación de hidruros (GH) combinada con la detección por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) es una de las alternativas más eficaces. Este dispositivo permite la reacción del arsénico y selenio

con un reactivo reductor, principalmente dentro de un contenedor cerrado y que por arrastre con una corriente de gas inerte del hidruro del elemento y con el hidrógeno generado pasa a una celda abierta contenida en el quemador del EAA donde el hidruro correspondiente se vaporiza y libera los átomos del elemento a medir. Las principales ventajas de la combinación de la GH con la EAA sobre otras técnicas de Absorción Atómica como los métodos de flama u horno de grafito son el incremento en la eficiencia de atomización, la mayor selectividad debido a que el analito es separado de la matriz como un compuesto volátil y límites de detección en el intervalo de los microgramos por litro o inferiores.

La técnica de GH-EAA consta de tres etapas fundamentales: la generación y volatilización del hidruro, la transferencia del mismo y su posterior atomización en el espectrómetro de AA. La generación del hidruro, en el presente trabajo se consigue, tratando la muestra que contiene arsénico o selenio con una disolución de borohidruro de sodio (NaBH_4) en medio ácido (HCl).



Donde H^* es el hidrógeno que se produce, "E" es el elemento formador de hidruro y "m" su estado de oxidación. La mezcla del hidruro con el resto de la dilución es bombeada a un separador gas-líquido, donde una corriente de gas inerte (generalmente argón) impulsa el hidruro hacia la flama liberándolo de la disolución (Menéndez, 1995). La atomización del hidruro se realiza en una celda de cuarzo en forma de "T" que, calentada por la flama, aumenta el tiempo de residencia de los átomos y evita la dispersión de los mismos y el ruido de fondo.

d) Vapor frío

Este dispositivo permite la reducción química de los compuestos de mercurio dentro de un contenedor cerrado y que por arrastre del metal con una corriente de gas inerte pasa a una celda abierta o cerrada en el EAA donde sin necesidad del calor se absorbe la energía de la lámpara de cátodo hueco (Figura 3), se utiliza en el intervalo de trabajo en términos de la concentración de magnitud de masa, de ng/L a $\mu\text{g/L}$ de mercurio y evita la mayoría de las interferencias que disminuyen la sensibilidad para medir este elemento.

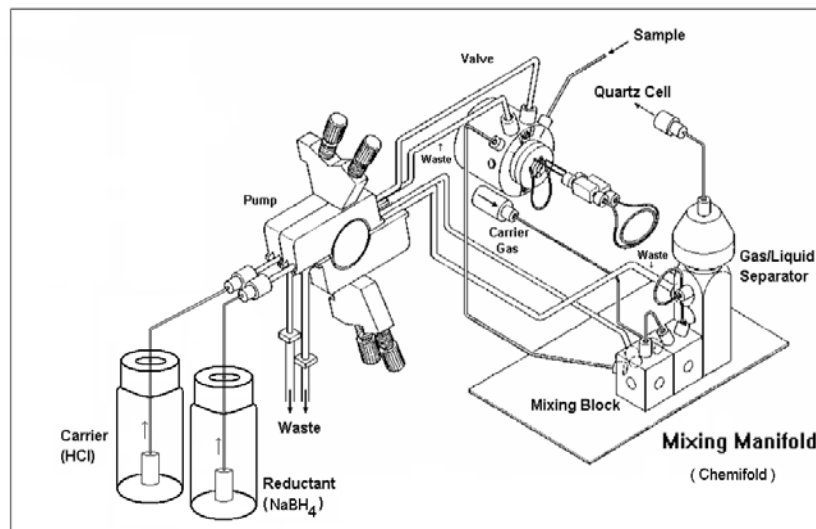


Figura 3: Montaje del generador de hidruros

2.6.4 Interferencias

Las interferencias que se pueden presentar en Espectrofotometría de Absorción Atómica son:

- Físicas: Se debe a cambios en las propiedades físicas, tales como viscosidad, densidad, tensión superficial, etc, en la disolución del analito y en los patrones, las cuales pueden afectar el proceso de nebulización y, en consecuencia, al número de átomos presentes en la flama.
- Químicas: Es causada por la carencia de absorción de átomos unidos a moléculas en la flama. Este fenómeno ocurre cuando la flama no es lo suficientemente caliente para disociar la molécula.
- Ionización: Ocurren cuando la temperatura de la flama es lo suficientemente alta para remover el electrón de un átomo neutro, originando un ión positivo.
- Espectrales: Tiene lugar cuando se produce absorción o emisión por una especie a la misma longitud de onda que el analito, o a una longitud de onda tan próxima que el monocromador no puede separar ambas señales.
- Matriz: Se presenta cuando la absorbancia registrada por la muestra y por la preparación de referencia no se correlaciona por efecto de la concentración de sales o moléculas presentes en la solución problema.

Tabla 2: Interferencias para los elementos analizados

Metal	Técnica de EAA	Interferencia	Eliminación de Interferencia
Ag	Flama	Matriz: Presencia de materia orgánica y sólidos en suspensión	Mediante una adecuada digestión de la muestra.
		Espectral: La absorción molecular y la dispersión de la luz causadas por partículas sólidas en la flama pueden causar errores positivos.	Se debe utilizar la corrección de fondo del instrumento
		Física: Las diferentes propiedades como viscosidad y/o tensión superficial existentes entre las muestras y los estándares pueden afectar los resultados analíticos.	Utilizando el método de adición interna. Igualar la matriz de los estándares con las muestras.
As	Generador de hidruros	Física: Trazas de ácido nítrico en la muestra digerida pueden causar interferencias	El ácido nítrico debe ser eliminado por calentamiento de la muestra hasta que se observen vapores de trióxido de azufre.
Ba	Flama	Ionización: Flama de óxido nítrico/ acetileno ioniza fácilmente al bario.	Esta interferencia se evita con la adición de un supresor de ionización, el cual es un elemento que proporciona una concentración de electrones relativamente alta, con lo que inhibe la ionización del bario. La interferencia se elimina empleando cloruro de potasio al 10%.
Cd	Flama	Química: Altas concentraciones de silicatos interfieren en la determinación.	La interferencia del silicato se reduce añadiendo a la muestra un exceso de lantano o estroncio. Estas especies hacen que se forme silicato de estroncio o de lantano en lugar de silicato de cadmio.
Hg	Generador de hidruros	Química: Concentraciones de sulfuro menores a 20 mg/L interfieren en la determinación	Para eliminar la posible interferencia de sulfuro adicionar permanganato de potasio.
		Química: Presencia de cloro libre	Adicionar un exceso de sulfato de hidroxilamina grado reactivo..
		Matriz: Presencia de compuestos orgánicos deprime la señal.	Mediante una adecuada digestión de la muestra.
Pb	Flama	Espectral: Altas concentraciones de calcio incrementan la lectura de la concentración de plomo	Se debe utilizar la corrección de fondo del instrumento
Se	Generador de hidruros.	Química; Altas concentraciones (≥ 1000 mg/L) de cromo, cobre, mercurio, níquel, plata, cobalto o molibdeno disminuyen la cantidad del hidruro.	Modificar la concentración del ácido y/o del borohidruro de sodio.

2.7 Trazabilidad

En algunos sectores de la química analítica existe un requisito formal, generalmente legislativo, para que los laboratorios introduzcan el aseguramiento de calidad de las mediciones, de manera de asegurar que ellos son capaces de proporcionar los datos con la calidad requerida. El aseguramiento de la calidad incluye el uso de métodos de análisis validados, el uso de procedimientos internos definidos de control de calidad, la participación en ensayos de aptitud, la acreditación según ISO/IEC 17025 y el establecimiento de la trazabilidad de los resultados de las mediciones.

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

Es importante remarcar, que para obtener trazabilidad es necesario proceder a la validación de los métodos de medida que se desarrollan en los laboratorios, esto de acuerdo a los criterios del punto 8 de Validación de Métodos de las Guías de trazabilidad del CENAM-EMA. El proceso de validación de los métodos implica el conocimiento profundo de una determinada serie de características operativas de los mismos, que debe ser estudiada en detalle en cada laboratorio, a fin de garantizar la calidad de los resultados. Para garantizar condiciones adecuadas de calidad, “el primer cuidado del analista químico es cerciorarse de que sus resultados se encuentran bajo control estadístico”. Esto implica conocer y manejar adecuadamente los conceptos básicos de la estadística descriptiva.

Adicionalmente, se deberá asegurar que el método este bajo control mediante el uso de materiales de control de calidad, ya sea material de referencia certificado (MRC) o material de referencia (MR) y la participación continua en pruebas interlaboratorio, si existen.

2.7.1 Validación

La validación es el proceso establecido para la obtención de pruebas documentadas y demostrativas de que un método de análisis es lo suficientemente fiable y reproducible para ser utilizado dentro de intervalos o parámetros definidos y para el propósito requerido. Ésta se puede interpretar para la validación de un método como el proceso de definir una necesidad analítica y confirmar que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes con las que requiere la aplicación. Está implícita la necesidad de evaluar las capacidades de desempeño del método.

La importancia de la validación de métodos recae en la relevancia que tienen las mediciones analíticas en distintos aspectos de la sociedad, estas mediciones se vuelven aún muy importantes cuando los resultados son las base para la toma de decisiones, por ejemplo, la determinación de que un suelo este contaminado o no, donde sea necesario que se realice una correcta determinación y se generen

resultados confiables sobre las afectaciones que esto podría tener. La validación del método permite a los químicos demostrar que el método es “adecuado para su propósito”.

Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso en un problema analítico específico. Existen 2 tipos de validación, la validación completa y la parcial. Los criterios de cuando se debe realizar una validación parcial o completa se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Criterios de validación completa y parcial

SITUACIÓN	GRADO DE VALIDACIÓN O REVALIDACIÓN REQUERIDA
Desarrollo de un método para un problema en particular	Completo
Existe un método evaluado para aplicarlo en un problema en particular	Completo
Un método establecido, realizar una revisión para incorporar innovaciones	Parcial o completo
Un método establecido, extenderlo o adaptarlo a un problema nuevo	Parcial o completo
Cuando el control de calidad indica que un método establecido cambia con el tiempo	Parcial o completo
Establecer un método en un laboratorio diferente	Parcial
Establecer un método con diferente instrumentación	Parcial
Establecer un método con diferente operador	Parcial

Los parámetros recomendados para la validación completa de un método de ensayo que incluye mediciones analíticas por espectrometría de EAA son:

1. Recuperación
2. Sensibilidad
3. Selectividad
4. Robustez
5. Límite de detección
6. Límite de cuantificación
7. Intervalo lineal y de trabajo
8. Reproducibilidad
9. Repetibilidad
10. Sesgo
11. Incertidumbre

Cuando se utiliza un método normalizado, es decir un método desarrollado por una Institución técnicamente reconocida, solo es necesario que el laboratorio “confirme” que lo puede realizar con los mismos criterios de desempeño bajo el cual fue validado, por lo que debe realizar esta “confirmación” o validación parcial.

Para el caso del método de extracción de metales solubles incluido en este trabajo, se realizó una validación parcial, ya que se quiere confirmar que al aplicar el método normalizado, se cumple con las especificaciones del mismo y que cuenta con la competencia analítica para realizarlo adecuadamente tomando en cuenta, que el método se realiza con un operador, instrumentación y laboratorio diferente como lo marca la Tabla 3.

Los parámetros recomendados, de acuerdo al manual de procedimientos Criterios de Aplicación de la Norma NMX-EC-17025-IMNC 2006/ISO/IEC17025:2005 del Instituto Mexicano de Normalización y Certificación A.C. y la Guía Técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean las técnicas de Espectrofotometría de Absorción Atómica y de Emisión Atómica con Plasma acoplado inductivamente del Centro Nacional de Metrología, para la realizar una validación parcial son:

1. Recuperación
2. Límite de Detección
3. Límite de cuantificación
4. Intervalo de trabajo
5. Reproducibilidad
6. Repetibilidad
7. Sesgo
8. Incertidumbre

La incertidumbre debe ser determinada mediante un método realista, de manera que el intervalo definido tenga el nivel de confianza requerido donde se hayan involucrado la mayor cantidad de fuentes de incertidumbre que afectan una medición. Para esta validación, se tendría que contar con una cantidad suficiente de muestras del mismo lugar y de otros lugares, para determinar una incertidumbre en base a reproducibilidad, que es una fuente de mayor impacto sobre esta medición y además contar con materiales de referencia certificados de suelo que indiquen la concentración soluble de los elementos aplicando este procedimiento de extracción, de los cuales no existen. Por lo tanto para este trabajo no se involucró este parámetro, ya que no se contaría con una incertidumbre en calidad de metrología aceptable.

2.7.1.1 Competencia técnica del analista

La competencia técnica del analista (anteriormente llamada prueba inicial de desempeño del analista) documenta la competencia de los analistas respecto a la validación del método en el laboratorio específico, todos los analistas que realizan algún método de ensayo deben demostrar que son competentes para operarlo a través de al menos datos sobre su sesgo, recuperación, repetibilidad, límite de cuantificación, límite de detección –si aplica al método, recuperación; y adicionalmente si es posible, los resultados de su participación en pruebas intralaboratorio o interlaboratorio, lo anterior se debe realizar para cada analista, al menos cada año y cuando se efectúan cambios importantes en el equipo.

Se debe demostrar la competencia técnica de todos y cada uno de los analistas que realizan la medición, los criterios de aceptación y rechazo, así como las evidencias de los resultados obtenidos de los analistas, basados en las especificaciones del método. En caso de que el método no cuente con dichas especificaciones, para demostrar la competencia técnica del analista, se aplica el siguiente criterio de aceptación: para recuperación, una variación máxima de 100 ± 20 % y para repetibilidad un máximo de 20% DSR (desviación estándar relativa) para muestras sintéticas.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Determinar mediante el estudio de validación que la metodología analítica de las normas, NOM-141-SEMARNAT-2003 y NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004, es reproducible y confiable para cuantificar los metales (As, Ag, Ba, Cd, Hg, Pb, Se) solubles con agua en equilibrio con CO₂ en matrices de jales y suelos a pH=5.5, mediante el uso de un material de referencia y bajo condiciones de laboratorio por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica empleando curvas de calibración.

3.2 Objetivos particulares

- Determinar la linealidad del método de los siguientes metales As, Ag, Ba, Cd, Hg, Pb y Se por el método de EAA.
- Determinar el límite de detección confiable de los siguientes metales As, Ag, Ba, Cd, Hg, Pb y Se por el método de EAA.
- Determinar el límite de cuantificación que es aceptable de precisión, repetibilidad y veracidad.
- Evaluar el sesgo para determinar la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.
- Evaluar la repetibilidad para conocer la variabilidad esperada que hay cuando el método se ejecuta por un solo analista.
- Evaluar la reproducibilidad bajo condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen en diferentes días por el mismo método.
- Realizar un manejo estadístico de los resultados para garantizar la confiabilidad de los mismos.
- Aplicar la metodología desarrollada a 3 muestras que provienen del estado de Chihuahua y determinar la proporción soluble de los EPT.

4. METODOLOGÍA

4.1 Material

Tabla 4: Material

Material
Frascos de agitación de vidrio borosilicato con tapa y septa de teflón
Frascos de politetrafluoroetileno (PTFE) de boca ancha
Manguera de teflón
Pinzas
Espátula
Charolas de aluminio
Bomba de diafragma
Matraz volumétrico de 25 y 50 mL
Membrana de 0.45 µm
Micropipetas de volumen variable con puntas desechables.
Lámparas de cátodo hueco HCL Perkin Elmer (Ag .Cd. Cu. Ba. Pb)
Lámparas de descarga sin electrodo EDL Perkin Elmer (Hg. Se. As)

4.2 Equipo

Tabla 5: Equipo

Equipo	Modelo	Marca
Potenciómetro/conductímetro	550A	Termo Orion
Placa de calentamiento con agitación	PC-420	CORNING
Sistema de filtración PECT	-	MILLIPORE
Balanza analítica	AP210S	OHAUS
Balanza granataria digital	PJ4000	METTLER
Estufa	17	GCA
Desecador	-	GLASWERK WERTHEIM
Equipo de agitación rotatorio	-	MILLIPORE
Espectrofotómetro de absorción atómica	3100	Perkin Elmer
Generador de hidruros	MHS-10	Perkin Elmer
Generador de hidruros	FIAS-100	Perkin Elmer
Fuente de energía para las lámparas de descarga	EDL SYSTEM 2	Perkin Elmer
Horno de microondas	Mars 5	CEM

4.3 Reactivos

Tabla 6: Reactivos

Reactivos	Marca	Lote
Ácido clorhídrico (HCl)	J.T Baker	8600 -C
Ácido Nítrico (HNO ₃)	J.T Baker	156151
Agua destilada	HYCEL	-
Solución buffer de pH 4	Fermont	330445
Solución buffer de pH 5	Thermo Orion	MT1
Solución buffer de pH 7	Fermont	330444
Solución buffer de pH 10	J.T Baker	E25C20
Solución estándar de conductividad 100 uS/cm	Thermo Orion	RV1
Solución estándar de conductividad 1413 uS/cm	Thermo Orion	SS1
Solución estándar multielemental 1000 mg/L	HIGH-PURITY	325229
Arena estándar	J.T Baker	C14C14
Hidróxido de sodio (NaOH)	REPROQUIFIM	6906-C
Borohidruro de sodio (NaBH ₄)	Fermont	133402
Permanganato de potasio (KMnO ₄)	J.T Baker	40036
Cloruro de potasio (KCl)	Productos Químicos Monterrey	011037

4.4 Condiciones de operación

Tabla 7: Condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica

Metal	λ (nm)	Slit (High)	Corriente (mA)	Energía (Gain)	Flama (acetileno/aire)	Quemador (cm)	Impactor
Ag	328.1	0.7	10	57	2/3	10	Espoiler
Ba ^a	553.6	0.7	25	57	1/3.5	5	Espoiler
Cd	228.7	0.7	4	46	2/4	10	Espoiler
Pb	283.7	0.7	10	56	2/3	10	Esfera de impacto

Nota:

^a Para Ba se utiliza la mezcla de acetileno/ oxido nitroso. Se agrega KCl al 10% a las soluciones con la finalidad de eliminar las interferencias por ionización.

Tabla 8: Condiciones de operación del generador de hidruros

Metal	λ (nm)	Slit (High)	Corriente (mA)	Energía (Gain)	Flama (acetileno/aire)	Quemador (cm)	Gas de arrastre (2.5 a 3.5 Bar)	Celda
As	193.7	0.7	400	32	0.5/2	10	Argón	Cuarzo
Hg	253.6	0.7	210	63	No aplica	10	Argón	Cuarzo
Se	196.0	0.7	280	39	0.5/2	10	Argón	Cuarzo

4.5 Preparación de Soluciones

- Cloruro de potasio al 10%

Se pesaron 5 g de KCl grado reactivo y se pasaron a un vaso de 250 mL el cual contenía agua desionizada, se agitó hasta disolver totalmente y se pasaron a un matraz volumétrico de 100 mL.

- Permanganato de potasio al 5%

Se pesaron 5 g de permanganato de potasio grado reactivo y se pasaron a un vaso de precipitados, el cual contenía agua desionizada, se agitó hasta disolver totalmente y se pasaron a un matraz volumétrico de 100 mL.

- Borohidruro de sodio al 3 %

Se pesaron 2 g de hidróxido de sodio grado reactivo y se pasaron a un vaso de precipitados el cual contenía agua desionizada, se agitó hasta disolver totalmente. Se pesaron 6 g de borohidruro de sodio y se agregaron al vaso de precipitados. Se agito hasta disolver y se pasaron a un matraz volumétrico de 200 mL.

- Borohidruro de sodio al 0.2 %

Se pesaron 0.25 g de hidróxido de sodio grado reactivo y se pasaron a un vaso de precipitados el cual contenía agua desionizada, se agitó hasta disolver totalmente. Se pesaron 1 g de borohidruro de sodio y se agregaron al vaso de precipitados. Se agitó hasta disolver y se pasaron a un matraz volumétrico de 500 mL.

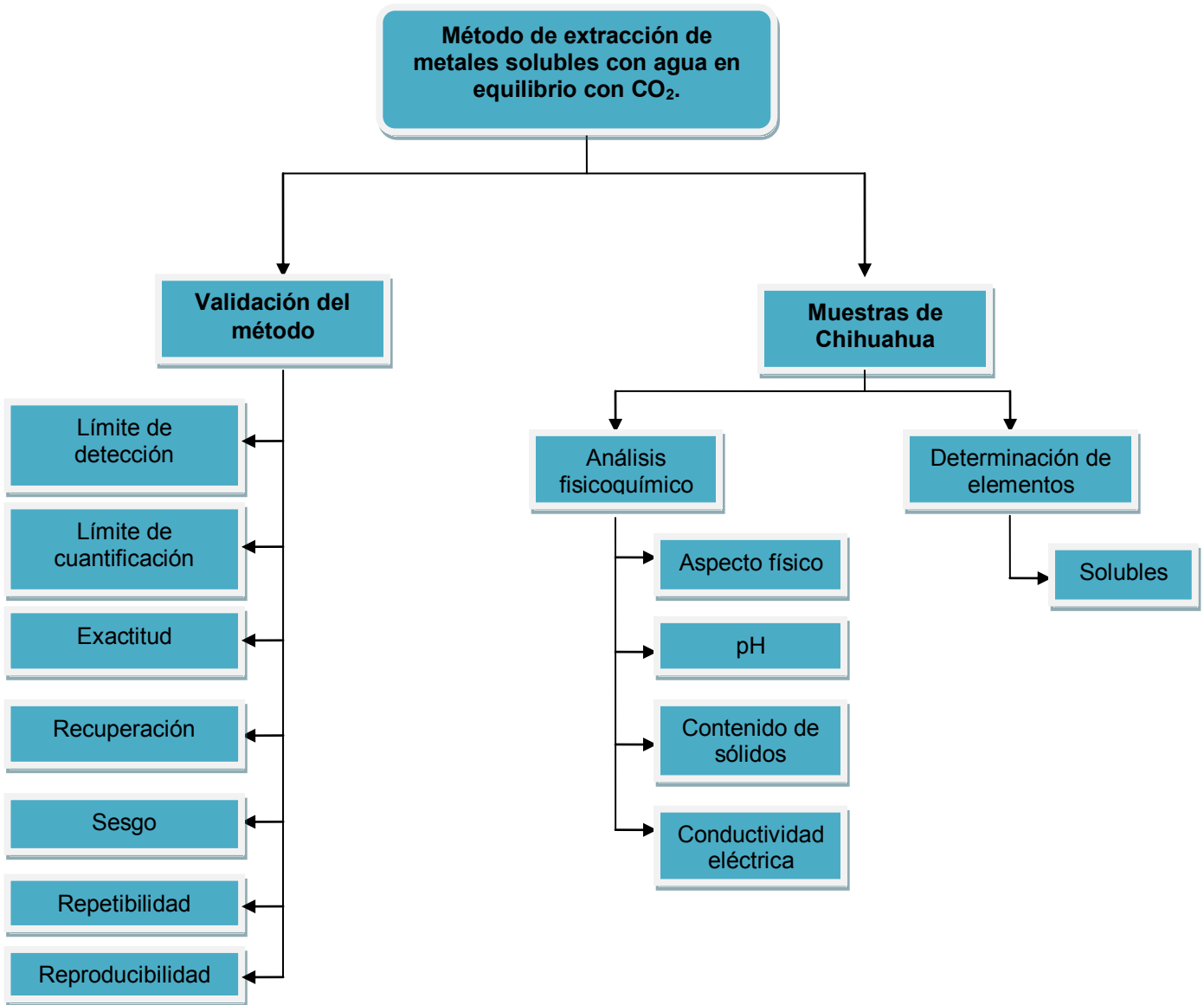
- Ácido clorhídrico al 3 %

Se tomaron 30 mL de ácido clorhídrico con un dosificador y se agregaron a un matraz volumétrico de 1000 mL, se aforo con agua desionizada y se agitó.

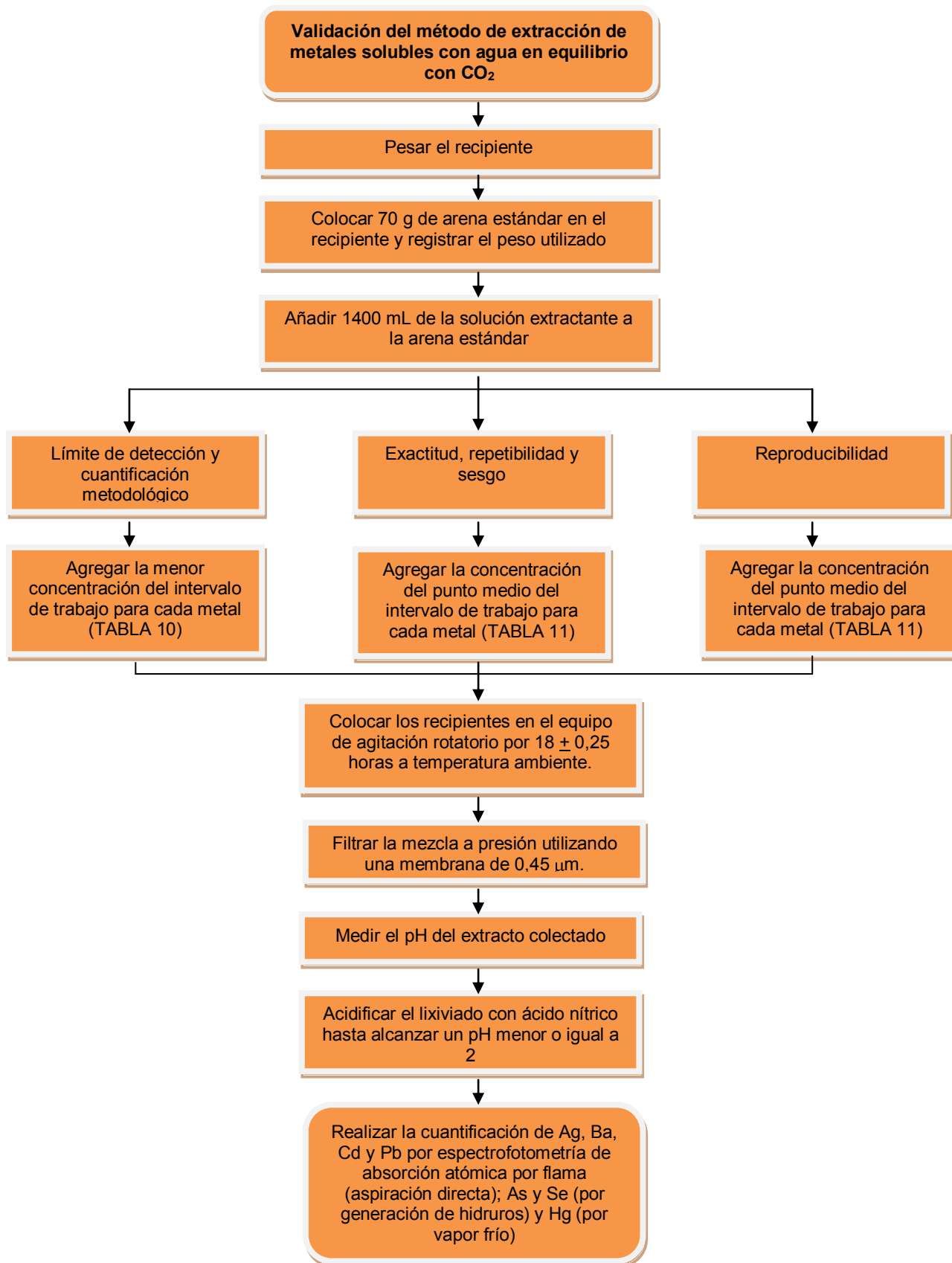
- Acondicionamiento del agua en equilibrio con CO₂

Primero se midió el pH del agua destilada el cual fue de aproximadamente 6, después se tomó el tiempo de acondicionamiento del agua destilada con el CO₂ hasta que llegara al valor de pH de 5.5 +/- 0.2, para esto se bombeó aire a través de una manguera de teflón y se colocó dentro de garrafón con 10 litros de agua destilada, se introdujo un electrodo para medir los cambios de pH, de esta prueba se determinó que el tiempo que tarda el agua en alcanzar el pH de 5.5 es de aproximadamente 30 min.

4.6 Diagrama general del procedimiento a seguir para validar y probar el método analítico



4.7 Procedimiento y validación del método de extracción de metales solubles con agua en equilibrio con CO₂



4.7.1 Validación del método

4.7.1.1 Linealidad del método

Se prepararon 5 curvas de calibración de cada metal durante 5 días a partir de una solución estándar multielemental de 1000 mg/L utilizando el agua en equilibrio con CO₂ con la finalidad de tener la misma matriz que los lixiviados. En la Tabla 9 se presentan las concentraciones utilizadas para el método analítico, se utilizaron estas concentraciones ya que abarcaban los 2 límites máximos permisibles tanto para la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 como para la NOM-052-SEMARNAT-2005. Se calculó el valor de la ordenada al origen (b), la pendiente (m) y el coeficiente de correlación (r) de todas las curvas de calibración.

Tabla 9: Intervalo de concentraciones para el método

Metal	Concentración (mg/L)					Volumen de aforo (mL)
	1	2	3	4	5	
Ag	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	50
As	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	10
Ba	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	25
Cd	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	25
Pb	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	50
Se	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	10
Hg	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050	10

Nota: Para Se y As se prepararon 50 mL a una concentración 0.1 mg/L a partir de una solución estándar de 20 mg/L y para Hg se prepararon 50 mL a una concentración de 1.0 mg/L a partir de una solución estándar de 1000 mg/L.

4.7.1.2 Límite de detección y cuantificación metodológico

Se prepararon 7 blancos adicionados independientes con la menor concentración de la curva de calibración para cada metal (Tabla 10) utilizando el procedimiento 4.7. Se midió la respuesta analítica en base a las condiciones de trabajo, posteriormente se calculó la desviación estándar (σ_{n-1}) y el coeficiente de variación (CV %) de la respuesta analítica.

Tabla 10: Concentraciones del límite de detección y cuantificación metodológico

Metal	Concentración (mg/L)
Ag	0.5
As	0.001
Ba	1.0
Cd	0.1
Pb	0.5
Se	0.001
Hg	0.01

4.7.1.3 Exactitud, repetibilidad y sesgo del método

Se prepararon 10 blancos adicionados independientes con la concentración del punto medio de la curva de calibración para cada metal (Tabla 11) utilizando el procedimiento 4.7. Se midió la respuesta analítica en base a las condiciones de trabajo, posteriormente se calculó la desviación estándar ($\sigma_n - 1$), el coeficiente de variación (CV %), el porcentaje de recuperación (%R) y el sesgo de la respuesta analítica

Tabla 11: Concentraciones para exactitud, repetibilidad, sesgo y reproducibilidad del método

Metal	Concentración (mg/L)
Ag	1.5
As	0.003
Ba	3.0
Cd	0.3
Pb	0.5
Se	0.003
Hg	0.03

4.7.1.4 Reproducibilidad del método

Se prepararon 5 blancos adicionados independientes durante 2 días con la concentración del punto medio de la curva de calibración para cada metal (Tabla 11) utilizando el procedimiento 4.7. Se midió la respuesta analítica en base a las condiciones de trabajo, posteriormente se calculó la desviación estándar ($\sigma_n - 1$) y el coeficiente de variación (CV %) de la respuesta analítica.

4.7.2 Muestras de Chihuahua

En relación a los trabajos elaborados en el laboratorio de la Zona Metropolitana del Valle de México perteneciente a la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y a su sistema de gestión implantado, se tiene establecido: "Que se debe de proteger y mantener seguros los registros y datos generados durante y posterior a su análisis por lo que la confidencialidad, imparcialidad, veracidad y respeto al derecho de propiedad en todos los trabajos encomendados por los clientes, se manejan con total discrecionalidad" por tales motivos el lugar de procedencia de las muestras de suelos no será revelado.

El análisis para las muestras fue dividido en dos etapas: 1) los análisis fisicoquímicos que incluyeron la determinación de pH, conductividad eléctrica, color y la determinación del contenido de sólidos y 2) la determinación de elementos metálicos.

4.7.2.1 Análisis fisicoquímico

- **Determinación de pH**

Se pesaron 20 g de suelo en un vaso de precipitado, se agregaron 20 mL de agua (relación 1:1) y se cubrieron con un vidrio de reloj, se agitó durante 5 minutos. Se dejó reposar la suspensión del suelo por una hora, se filtró y se calibró el pH, empleando un potenciómetro con electrodo de vidrio, al que previamente se había ajustado el pH utilizando soluciones buffer de pH 4, 7 y 5.

- **Conductividad eléctrica (CE)**

Se pesaron 5 g de suelo en un vaso de precipitado, se agregaron 25 mL de agua (relación 1:5) y se cubrieron con un vidrio de reloj, se agitó durante 10 minutos. Se dejó reposar la suspensión del suelo

durante 10 minutos, se filtró y se midió la conductividad en el sobrenadante, empleando un conductímetro, al que previamente se había calibrado utilizando soluciones estándar de conductividad de 100 y 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

- **Determinación del contenido de sólidos**

Se secaron tres recipientes, a una temperatura de 104 ± 2 °C, se enfriaron en un desecador y se pesaron los recipientes. Se registró el dato y se repitió la operación hasta lograr peso constante. Se colocó en cada recipiente 50 g de las muestras a analizar. Se pesaron los recipientes con las muestras para determinar el peso (P_H). Se secaron las muestras durante 18 horas a 104 ± 2 °C, después del tiempo se enfrió la muestra en el desecador a temperatura ambiente y se registró el peso (P_s).

Cálculo de la fracción de sólido:

$$FS = P_s / P_H$$

Donde:

FS: Fracción de sólidos

P_s : Peso en gramos de la muestra después del secado

P_H : Peso en gramos de la muestra húmeda (antes del secado)

4.7.2.2 Determinación de elementos metálicos

- **Concentración de metales solubles**

Para determinar la concentración de EPT solubles en las muestras sólidas del estado de Chihuahua se realizó el procedimiento de extracción de acuerdo a la NOM-141-SEMARNAT-2003 y NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004, la cual consiste en obtener extractos para análisis químicos a partir de la agitación de las muestras sólidas con agua en equilibrio con CO_2 ($\text{pH} = 5.5 \pm 0.2$) en una relación sólido a líquido de 1:20, con el fin de simular escenarios en los cuales las muestras sólidas reaccionan al contacto con agua liberando en parte a los EPT y favoreciendo reacciones ácido-base de los minerales que determinan el pH final. Los análisis químicos se realizaron por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA); los metales se determinaron por EAA-flama, As y Se por generación de hidruros y Hg por vapor frío

- **Concentración de metales totales**

Con la finalidad de determinar qué porcentaje de los metales es extraíble, se determinó la concentración de metales totales de acuerdo al procedimiento de digestión ácida descrito en la NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004. Se pesaron 0.5 g de muestra y se utilizó el sistema de digestión por microondas en 2 etapas, usando como mezcla de digestión 9 mL de HNO_3 y 3 mL de HCl; esta mezcla se digirió durante 3 min a una temperatura de 140 °C. La segunda etapa fue por 2 min a 175 °C y se mantuvo durante 5 minutos más esa temperatura. Al final del programa de microondas se dejó enfriar los recipientes por 15 minutos antes de sacarlos de la unidad de microondas. La solución restante se filtró y se aforó a 50 mL con agua destilada. Los análisis químicos se realizaron por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA); los metales se determinaron por EAA-flama, As y Se por generación de hidruros y Hg por vapor frío.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Linealidad del método

La linealidad del método se determinó a partir de la preparación de 5 curvas de calibración durante 5 días con 5 niveles de concentración para cada uno de los metales a evaluar a partir de una solución estándar. Los datos de linealidad obtenidos para Ag son los siguientes:

Tabla 12: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de Ag

Concentración X (mg/L)	Absorbancia (Y)				
	1	2	3	4	5
0.5	0.042	0.039	0.040	0.039	0.037
1.0	0.090	0.078	0.084	0.081	0.074
1.5	0.132	0.116	0.124	0.121	0.111
2.0	0.173	0.154	0.163	0.159	0.146
3.0	0.257	0.229	0.243	0.232	0.223
Parámetros de evaluación					
$\Sigma x =$		40			
$\Sigma y =$		3.188			
$\Sigma xy =$		6.556			
$\Sigma x^2 =$		82.500			
$\Sigma y^2 =$		0.523			
$n =$		25			

A partir de estos datos anteriores se obtienen los valores numéricos de la ordenada al origen (b) y la pendiente (m) utilizando las siguientes fórmulas:

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

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

Y para el coeficiente de correlación:

$$r = \sqrt{\frac{[n(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[n(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2][n(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2]}}$$

Por lo tanto se obtiene los siguientes valores:

$$m = 0.079 \quad \frac{1}{\text{mg/L}}$$

$$b = 0.002 \quad \text{mg/L}$$

$$r = 0.993$$

En las siguientes Tablas (13-18) se muestran los resultados obtenidos en el análisis de linealidad para los demás elementos evaluados.

Tabla 13: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de As

Concentración X (mg/L)	Absorbancia (Y)				
	1	2	Día 3	4	5
0.001	0.062	0.065	0.065	0.061	0.061
0.002	0.135	0.132	0.131	0.133	0.134
0.003	0.193	0.194	0.193	0.203	0.193
0.004	0.274	0.256	0.255	0.278	0.273
0.005	0.334	0.312	0.312	0.359	0.338
Parámetros de evaluación					
$\Sigma x =$		0.075			
$\Sigma y =$		4.946			
$\Sigma xy =$		0.000			
$\Sigma x^2 =$		0.000			
$\Sigma y^2 =$		1.206			
n=		25			
m=		67.044			
b=		-0.003			
r=		0.995			

Tabla 14: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de Ba

Concentración X (mg/L)	Absorbancia (Y)				
	1	2	Día 3	4	5
1.0	0.009	0.010	0.009	0.010	0.009
2.0	0.020	0.019	0.020	0.021	0.020
3.0	0.029	0.027	0.029	0.030	0.028
4.0	0.038	0.037	0.038	0.041	0.038
5.0	0.047	0.046	0.048	0.050	0.047
Parámetros de evaluación					
$\Sigma x =$		75			
$\Sigma y =$		0.720			
$\Sigma xy =$		2.634			
$\Sigma x^2 =$		275.000			
$\Sigma y^2 =$		0.025			
n=		25			
m=		0.009			
b=		0.000			
r=		0.997			

Tabla 15: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de Cd

Concentración X (mg/L)	Absorbancia (Y)				
	1	2	Día 3	4	5
0.1	0.016	0.016	0.015	0.016	0.015
0.2	0.031	0.030	0.031	0.031	0.028
0.3	0.045	0.044	0.047	0.048	0.045
0.4	0.059	0.056	0.060	0.063	0.061
0.5	0.072	0.069	0.075	0.078	0.074
Parámetros de evaluación					
$\Sigma x =$		7.5			
$\Sigma y =$		1.125			
$\Sigma xy =$		0.410			
$\Sigma x^2 =$		2.750			
$\Sigma y^2 =$		0.061			
n=		25			
m=		0.146			
b=		0.001			
r=		0.995			

Tabla 16: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de Hg

Concentración X (mg/L)	Absorbancia (Y)				
	1	2	Día 3	4	5
0.01	0.066	0.066	0.064	0.070	0.070
0.02	0.135	0.131	0.125	0.140	0.119
0.03	0.211	0.201	0.186	0.211	0.203
0.04	0.291	0.270	0.249	0.284	0.262
0.05	0.368	0.329	0.300	0.353	0.331
Parámetros de evaluación					
$\Sigma x =$		0.75			
$\Sigma y =$		5.036			
$\Sigma xy =$		0.159			
$\Sigma x^2 =$		0.028			
$\Sigma y^2 =$		1.249			
n=		25			
m=		6.791			
b=		-0.002			
r=		0.990			

Tabla 17: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de Pb

Concentración X (mg/L)	Absorbancia (Y)				
	1	2	Día 3	4	5
0.5	0.011	0.011	0.009	0.010	0.011
1.0	0.023	0.022	0.021	0.021	0.021
1.5	0.033	0.032	0.030	0.030	0.032
2.0	0.044	0.041	0.041	0.041	0.042
3.0	0.065	0.063	0.060	0.061	0.063
Parámetros de evaluación					
$\Sigma x =$		40			
$\Sigma y =$		0.838			
$\Sigma xy =$		1.461			
$\Sigma x^2 =$		82.500			
$\Sigma y^2 =$		0.036			
n=		25			
m=		0.021			
b=		0.000			
r=		0.997			

Tabla 18: Datos de absorbancia obtenidos para la linealidad de Se

Concentración X (mg/L)	Absorbancia (Y)				
	1	2	Día 3	4	5
0.001	0.065	0.063	0.064	0.064	0.072
0.002	0.111	0.117	0.123	0.118	0.120
0.003	0.163	0.174	0.173	0.167	0.185
0.004	0.203	0.237	0.236	0.239	0.245
0.005	0.260	0.301	0.293	0.288	0.297
Parámetros de evaluación					
$\Sigma x =$		0.075			
$\Sigma y =$		4.387			
$\Sigma xy =$		0.011			
$\Sigma x^2 =$		0.0003			
$\Sigma y^2 =$		0.931			
n=		25			
m=		56.252			
b=		0.007			
r=		0.991			

La linealidad del sistema es la capacidad del sistema para describir una relación matemática, donde la concentración sea directamente proporcional a la respuesta analítica y garantizar que esta relación sea precisa y reproducible a lo largo de un rango bien definido. Para los métodos cuantitativos es necesario conocer el rango de concentraciones del analito o valores de la propiedad en que se basa el método sobre el cual puede ser aplicado.

Existen tres maneras de verificar el intervalo de concentraciones para el cual el modelo lineal es válido, ninguna de ellas excluye a la otra: la primera es la investigación del gráfico de residuos ($y_i - \hat{y}$) en función de la concentración. Otra manera de verificar la validez del modelo lineal es mediante el

coeficiente de correlación (r) y el tercer método es el análisis de varianza de la regresión. Por lo tanto, para comprobar si el modelo es lineal se verificó el coeficiente de correlación, donde se calcularon los parámetros de la pendiente y el intercepto de las curvas de calibración.

El coeficiente de correlación (r), nos indica que los valores de absorbancia-concentración están linealmente relacionados. Los resultados obtenidos del coeficiente de correlación para cada elemento se muestran a continuación:

Tabla 19: Evaluación del coeficiente de correlación

Metal	Coefficiente de Correlación (r)
Ag	0.993
As	0.995
Ba	0.997
Cd	0.995
Hg	0.990
Pb	0.998
Se	0.991

Los resultados obtenidos en la Tabla 19 indican que el modelo es capaz de explicar la respuesta (absorbancia) a partir del uso de la variable concentración. De manera que, en el intervalo de concentración comprendido para cada elemento, se satisfacen las condiciones de linealidad del método analítico, ya que se cumplen los requerimientos de un coeficiente de correlación (r) mayor a 0.99 de acuerdo a lo que indica la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, obteniendo un modelo lineal en las curvas de calibración para todos los elementos.

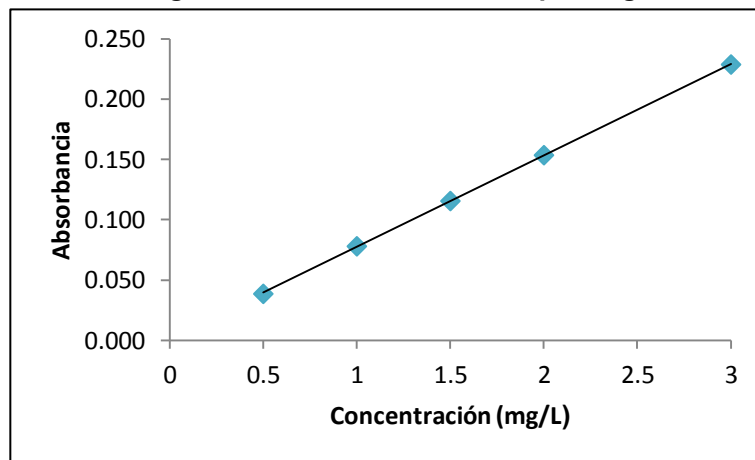
5.2 Límite de detección y cuantificación del método

El límite de detección y cuantificación del método fue determinado a partir de los valores obtenidos de 7 blancos adicionados con el menor nivel de concentración de la curva de calibración para cada elemento. A continuación se presentan los datos de Ag como ejemplo del tratamiento de los resultados para la obtención del LDM y LCM.

Tabla 20: Resultados de la curva de calibración para Ag

Concentración X (mg/L)	Absorbancia Y	Valores de linealidad	
0.5	0.039	m	0.076
1.0	0.078	b	0.001
1.5	0.116	r	0.999
2.0	0.154	r^2	0.999
3.0	0.229	-----	

Figura 4: Curva de Calibración para Ag



A partir de las repeticiones de la concentración de 0.5 mg/L se obtuvo la respuesta de cada una de las lecturas mediante la ecuación de la recta obtenida por la regresión lineal de la curva de calibración (Tabla 20).

Tabla 21: Valores de los blancos adicionados para Ag

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Absorbancia Y	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²
1	0.5	0.032	0.396	0.157
2	0.5	0.033	0.413	0.171
3	0.5	0.032	0.403	0.163
4	0.5	0.033	0.410	0.168
5	0.5	0.038	0.478	0.228
6	0.5	0.036	0.456	0.207
7	0.5	0.034	0.426	0.182
			ΣX = 2.982	ΣX ² =1.276

Finalmente se calculó la desviación estándar a partir de la siguiente ecuación:

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

Donde:

N: número de blancos leídos

Por lo tanto:

$$\sigma_{n-1} = 0.030$$

El límite de detección metodológico (LDM) se determinó de acuerdo a lo establecido en la SW-846 de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) mediante la siguiente ecuación:

$$\text{LDM} = (t_{n-1, 0.99\%}) (\sigma_{n-1})$$

De acuerdo a la tabla de distribución t (Tabla 22), para un intervalo de confianza del 99% con n=7, se tiene que el valor de t = 3.14.

Tabla 22: Distribución T. tomado de la US EPA. SW-846

Número de muestras	T estadística
3	6.96
4	4.54
5	3.75
6	3.36
7	3.14
8	3.00
9	2.90
10	2.82

Por lo tanto:

$$\mathbf{LDM = 0.094 \text{ mg/L}}$$

El límite de cuantificación metodológico (LCM) para Ag de acuerdo a EPA es:

$$\mathbf{LCM = LDM * 5}$$

Por lo tanto:

$$\mathbf{LCM = 0.472 \text{ mg/L}}$$

En las siguientes Tablas (23-34) se muestran los resultados obtenidos en el análisis del LDM y LCM para todos los elementos evaluados.

Tabla 23: Resultados de la curva de calibración para As

Concentración X (mg/L)	Absorbancia Y	Valores de linealidad	
0.001	0.065	m	61.763
0.002	0.132	b	0.006
0.003	0.194	r	0.999
0.004	0.256	r ²	0.999
0.005	0.312	-----	

Figura 5: Curva de Calibración para As

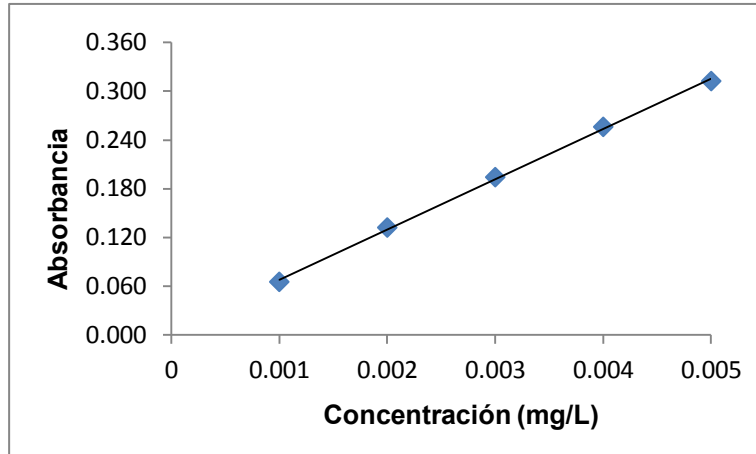


Tabla 24: Valores de los blancos adicionados para As

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Absorbancia Y	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²
1	0.001	0.050	0.001	0.000005
2	0.001	0.045	0.001	0.000004
3	0.001	0.043	0.001	0.000004
4	0.001	0.049	0.001	0.000005
5	0.001	0.051	0.001	0.000005
6	0.001	0.052	0.001	0.000005
7	0.001	0.047	0.001	0.000004
			$\Sigma X = 0.005$	$\Sigma X^2 = 0.000003$
			σ_{n-1}	0.00005
			L.D.M (mg/L)	0.0002
			L.C.M (mg/L)	0.001

Tabla 25: Resultados de la curva de calibración para Ba

Concentración X (mg/L)	Absorbancia Y	Valores de linealidad	
1	0.010	m	0.011
2	0.022	b	-0.000
3	0.032	r	0.999
4	0.042	r ²	0.999
5	0.054	-----	

Figura 6: Curva de Calibración para Ba

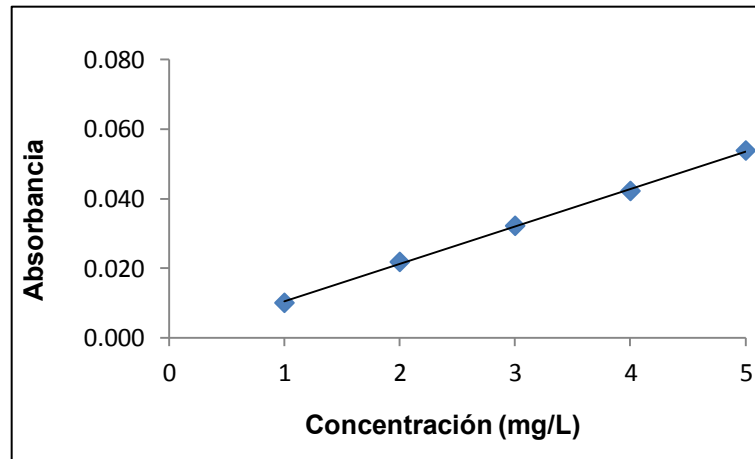


Tabla 26: Valores de los blancos adicionados para Ba

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Absorbancia Y	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²
1	1.0	0.011	1.030	1.060
2	1.0	0.009	0.898	0.806
3	1.0	0.010	0.947	0.897
4	1.0	0.011	1.003	1.005
5	1.0	0.010	0.980	0.960
6	1.0	0.011	1.045	1.092
7	1.0	0.009	0.862	0.744
			ΣX: 6.765	ΣX ² :6.565
			σ_{n-1}	0.068
			L.D.M (mg/L)	0.213
			L.C.M (mg/L)	1.065

Tabla 27: Resultados de la curva de calibración para Cd

Concentración X (mg/L)	Absorbancia Y	Valores de linealidad	
0.001	0.015	m	0.150
0.002	0.031	b	0.001
0.003	0.047	r	0.999
0.004	0.060	r ²	0.999
0.005	0.075	-----	

Figura 7: Curva de Calibración para Cd

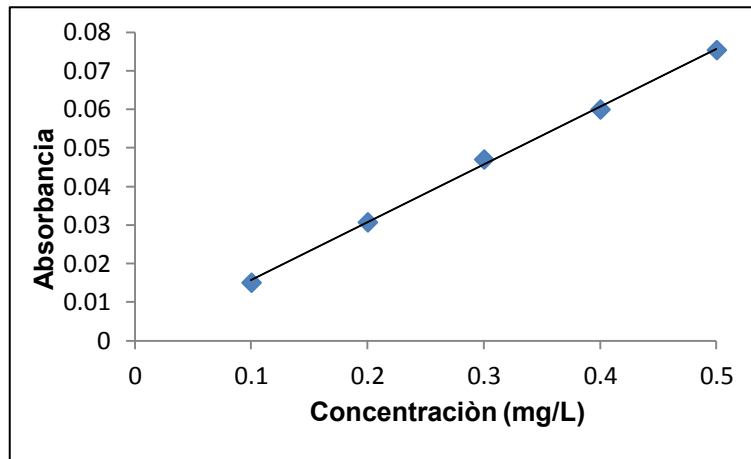


Tabla 28: Valores de los blancos adicionados para Cd

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Absorbancia Y	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²
1	0.1	0.014	0.087	0.007
2	0.1	0.014	0.089	0.008
3	0.1	0.013	0.085	0.007
4	0.1	0.013	0.084	0.007
5	0.1	0.014	0.087	0.008
6	0.1	0.015	0.097	0.010
7	0.1	0.015	0.096	0.009
			ΣX: 0.625	ΣX ² : 0.056
			σ_{n-1}	0.005
			L.D.M (mg/L)	0.027
			L.C.M (mg/L)	0.133

Tabla 29: Resultados de la curva de calibración para Hg

Concentración X (mg/L)	Absorbancia Y	Valores de linealidad	
0.01	0.066	m	6.653
0.02	0.131	b	-0.000
0.03	0.201	r	0.999
0.04	0.270	r ²	0.999
0.05	0.329	-----	

Figura 8: Curva de Calibración para Hg

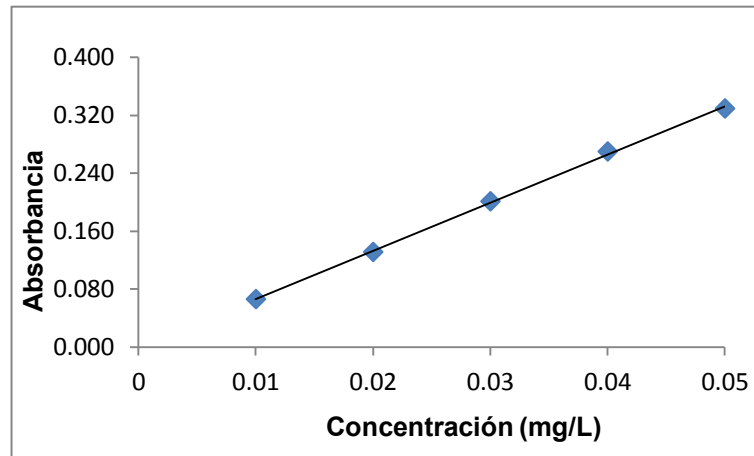


Tabla 30: Valores de los blancos adicionados para Hg

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Absorbancia Y	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²
1	0.01	0.060	0.009	0.000082
2	0.01	0.060	0.009	0.000082
3	0.01	0.055	0.008	0.000069
4	0.01	0.051	0.008	0.000059
5	0.01	0.056	0.008	0.000071
6	0.01	0.050	0.008	0.000058
7	0.01	0.053	0.008	0.000064
			ΣX: 0.058	ΣX ² : 0.0005
			σ_{n-1}	0.001
			L.D.M (mg/L)	0.002
			L.C.M (mg/L)	0.009

Tabla 31: Resultados de la curva de calibración para Pb

Concentración X (mg/L)	Absorbancia Y	Valores de linealidad	
0.5	0.012	m	0.025
1.0	0.025	b	-0.000
1.5	0.037	r	0.999
2.0	0.049	r ²	0.999
3.0	0.076	-----	

Figura 9: Curva de Calibración para Pb

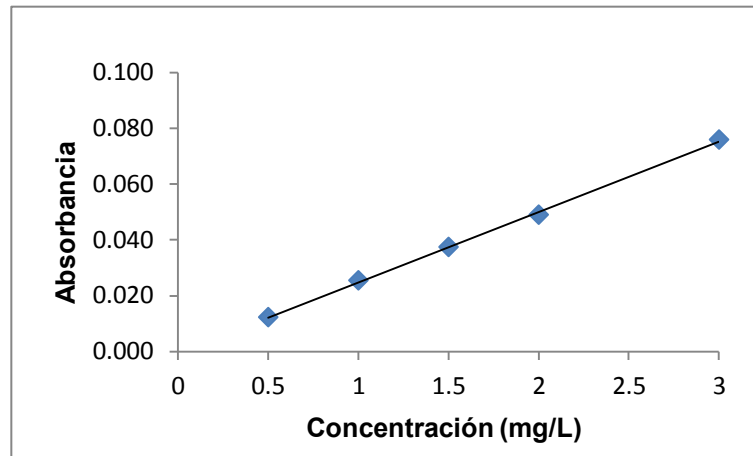


Tabla 32: Valores de los blancos adicionados para Pb

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Absorbancia Y	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²
1	0.5	0.011	0.441	0.194
2	0.5	0.010	0.430	0.185
3	0.5	0.010	0.404	0.163
4	0.5	0.009	0.385	0.148
5	0.5	0.010	0.407	0.166
6	0.5	0.010	0.414	0.172
7	0.5	0.010	0.395	0.156
			$\Sigma X = 2.875$	$\Sigma X^2: 1.183$
			σ_{n-1}	0.020
			L.D.M (mg/L)	0.098
			L.C.M (mg/L)	0.490

Tabla 33: Resultados de la curva de calibración para Se

Concentración X (mg/L)	Absorbancia Y	Valores de linealidad	
0.001	0.068	m	69.680
0.002	0.147	b	0.003
0.003	0.215	r	0.999
0.004	0.277	r ²	0.998
0.005	0.352	-----	

Figura 10: Curva de Calibración para Se

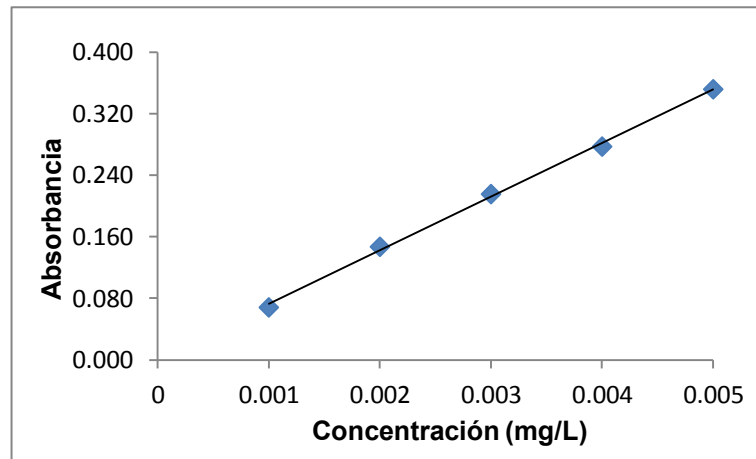


Tabla 34: Valores de los blancos adicionados para Se

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Absorbancia Y	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²
1	0.001	0.065	0.001	0.0000008
2	0.001	0.064	0.001	0.0000008
3	0.001	0.063	0.001	0.0000007
4	0.001	0.062	0.001	0.0000007
5	0.001	0.063	0.001	0.0000007
6	0.001	0.060	0.001	0.0000007
7	0.001	0.068	0.001	0.0000009
			$\Sigma X = 0.006$	$\Sigma X^2 = 0.000005$
			$\bar{\sigma}_n - 1$	0.00004
			L.D.M (mg/L)	0.0001
			L.C.M (mg/L)	0.001

En términos generales y de acuerdo a EPA, el límite de detección metodológico es la concentración mínima del analito que puede detectarse a un nivel de confianza predeterminado. Para efectos de este método, el nivel de confianza es del 99%. Este límite de detección generalmente se logra por analistas experimentados con equipo bien calibrado y bajo condiciones no rutinarias.

Tabla 35: Límites de detección del método de cada metal

Metal	LDM (mg/L)
Ag	0.094
As	0.0002
Ba	0.213
Cd	0.027
Hg	0.002
Pb	0.098
Se	0.0001

Cuando las mediciones se realizan para niveles bajos en el análisis de trazas, es importante conocer cuál es la concentración más pequeña del analito que puede ser detectada confiablemente por el método. Para propósitos de validación es suficiente proporcionar una indicación del nivel al cual la detección resulta problemática.

El límite de cuantificación metodológico es la concentración más baja que se puede lograr de forma fiable dentro de los límites especificados de precisión y exactitud en condiciones rutinarias de operación. El LCM es generalmente de 5 a 10 veces el límite de detección del método.

Tabla 36: Límites de cuantificación del método de cada metal

Metal	LCM (mg/L)
Ag	0.472
As	0.001
Ba	1.065
Cd	0.133
Hg	0.009
Pb	0.490
Se	0.001

Se deduce que el valor obtenido para el límite de cuantificación metodológico para todos los elementos es aceptable, ya que se calculó y es reportado conforme a lo requerido por la EPA, por lo tanto el LCM será 5 veces el valor del LDM para cada elemento.

5.3 Exactitud, repetibilidad y sesgo del método

Para determinar la exactitud y la repetibilidad del método se prepararon 10 blancos adicionados con la concentración del punto medio de la curva de calibración para cada metal. A continuación se muestran los resultados obtenidos para Ag:

Tabla 37: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para Ag

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²
1	1.5	1.547	2.395
2	1.5	1.501	2.252
3	1.5	1.436	2.063
4	1.5	1.425	2.030
5	1.5	1.435	2.058
6	1.5	1.568	2.458
7	1.5	1.452	2.108
8	1.5	1.452	2.107
9	1.5	1.434	2.057
10	1.5	1.459	2.129
		ΣX = 14.708	ΣX ² = 21.657

A partir de los resultados anteriores se calculó la media utilizando la siguiente fórmula:

$$\bar{X} = \frac{\sum x}{N}$$

Donde N es el número de mediciones realizadas (10), con lo que tenemos:

$$\bar{X} = 1.471 \text{ mg/L}$$

La desviación estándar se calculó utilizando la siguiente fórmula:

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

$$\sigma_{n-1} = 0.051$$

De los datos anteriores se elaboró el gráfico de control de exactitud del método para Ag, donde los límites de control se calcularon a partir de:

$$\text{Límite superior de control (LSC)} = \bar{X} + 3\sigma_{n-1}$$

$$\text{Límite inferior de control (LIC)} = \bar{X} - 3\sigma_{n-1}$$

$$\text{Límite superior de alarma (LSA)} = \bar{X} + 2\sigma_{n-1}$$

$$\text{Límite inferior de Alarma (LIA)} = \bar{X} - 2\sigma_{n-1}$$

Por lo tanto tenemos que:

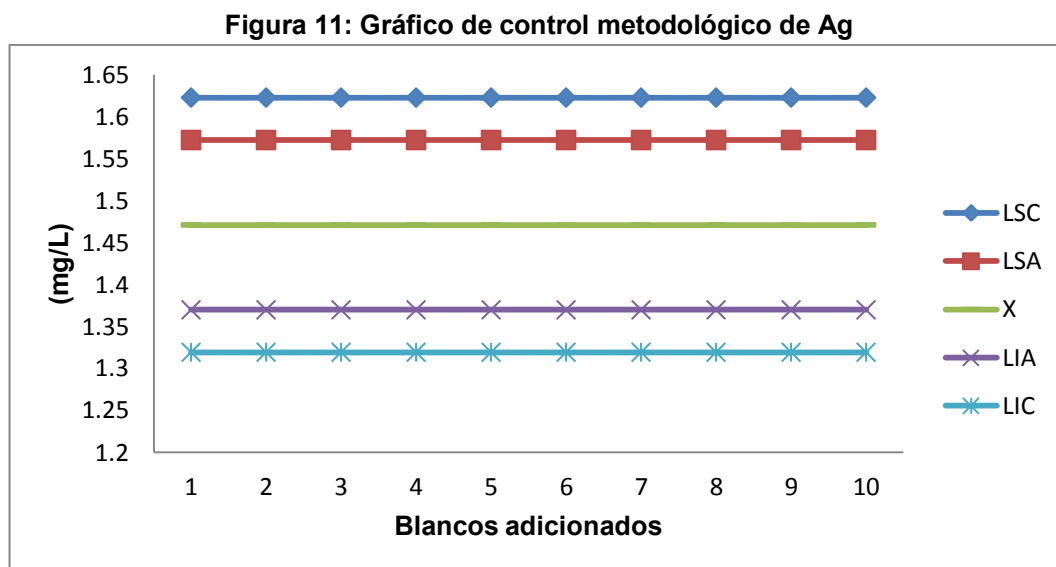
$$\text{LSC} = (1.4708) + 3 (0.0506) = 1.623 \text{ mg/L}$$

$$\text{LIC} = (1.4708) - 3 (0.0506) = 1.319 \text{ mg/L}$$

$$\text{LSA} = (1.4708) + 2 (0.0506) = 1.572 \text{ mg/L}$$

$$\text{LIA} = (1.4708) - 2(0.0506) = 1.370 \text{ mg/L}$$

Con los límites obtenidos se construyó el gráfico de control dibujando una línea paralela el eje de las abscisas (X), representando la media como una línea central y las líneas paralelas a la línea central, representando los límites de control y los límites de alarma superior e inferior.



La exactitud del método para Ag se evaluó por medio del porcentaje de recuperación (R) a partir de los datos que se encuentran en la Tabla 37.

$$R = \frac{\text{Concentración recuperada}}{\text{Concentración adicionada}} \times 100 [=] \%$$

La repetibilidad del método para Ag se evaluó por medio del coeficiente de variación (CV %) del %R.

$$CV = \frac{\sigma_{n-1}}{\bar{X}} \times 100 [=] \%$$

Y el sesgo:

$$\text{Sesgo} = 100 - X \text{ Recuperación } (\%)$$

Tabla 38: Resultados del porcentaje de recuperación de Ag para exactitud y repetibilidad del método

Blanco Fortificado	Recuperación (%) X	X ²	Parámetros de evaluación	
1	103.169	10643.776	\bar{X}	98.056
2	100.040	10008.022	σ_{n-1}	3.370
3	95.752	9168.382	C.V. (%)	3.437
4	94.984	9021.932	Sesgo(%)	1.944
5	95.641	9147.117		
6	104.518	10923.971		
7	96.801	9370.490		
8	96.774	9365.303		
9	95.610	9141.246		
10	97.276	9462.706		
	$\Sigma X = 980.565$	$\Sigma X^2 = 96252.945$		

En las siguientes Tablas (39-50) se muestran los resultados obtenidos para la evaluación de estos parámetros para todos los elementos analizados.

Tabla 39: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para As

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²	Parámetros de Evaluación	
				\bar{X}	0.003
1	0.003	0.003	0.00001	σ_{n-1}	0.0003
2	0.003	0.003	0.00001	LSC	0.004
3	0.003	0.004	0.00001	LIC	0.002
4	0.003	0.003	0.00001	LSA	0.004
5	0.003	0.003	0.00001	LIA	0.002
6	0.003	0.003	0.00001		
7	0.003	0.003	0.00001		
8	0.003	0.003	0.00001		
9	0.003	0.003	0.00001		
10	0.003	0.003	0.00001		
		$\Sigma X = 0.031$	$\Sigma X^2 = 0.0001$		

Figura 12: Gráfico de Control Metodológico de As

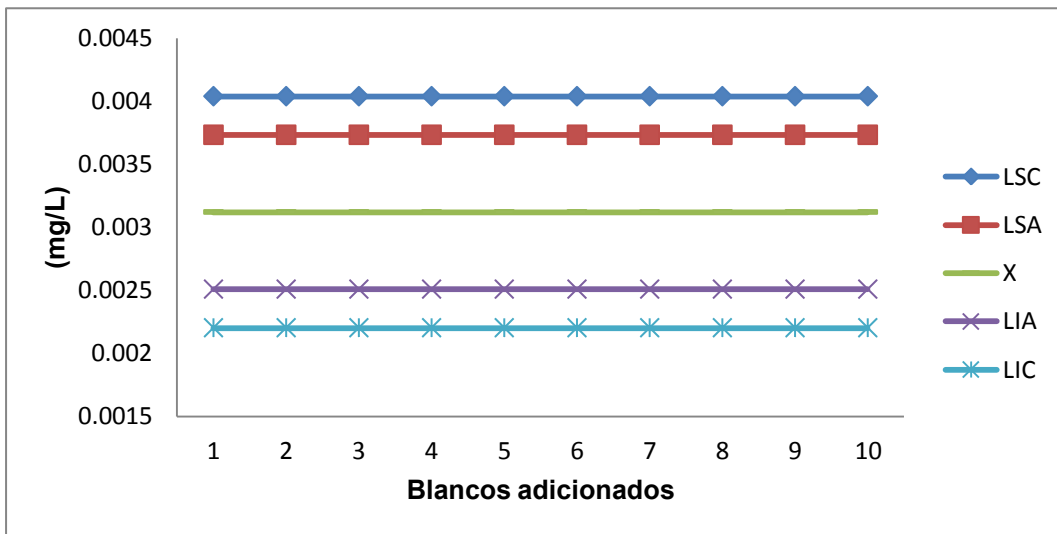


Tabla 40: Resultados del porcentaje de recuperación de As para exactitud y repetibilidad del método

Blanco adicionado	Recuperación (%) X	X ²	Parámetros de evaluación		
			\bar{X}	103.967	
1	95.755	9169.084	σ_{n-1}	10.204	
2	101.436	10289.330	C.V. (%)	9.815	
3	120.221	14453.169	Sesgo (%)	3.967	
4	111.388	12407.212			
5	110.116	12125.533			
6	103.082	10625.967			
7	116.233	13510.110			
8	90.473	8185.364			
9	99.273	9855.195			
10	91.687	8406.506			
		$\Sigma X = 1039.665$	$\Sigma X^2 = 19027.470$		

Tabla 41: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para Ba

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²	Parámetros de Evaluación	
1	3	2.757	7.603	\bar{X}	2.940
2	3	2.929	8.580	σ_{n-1}	0.120
3	3	3.060	9.366	LSC	3.299
4	3	2.858	8.170	LIC	2.581
5	3	2.974	8.846	LSA	3.180
6	3	2.778	7.718	LIA	2.701
7	3	3.138	9.849		
8	3	2.967	8.805		
9	3	2.918	8.516		
10	3	3.020	9.121		
		$\Sigma X = 29.402$	$\Sigma X^2 = 86.575$		

Figura 13: Gráfico de Control Metodológico de Ba

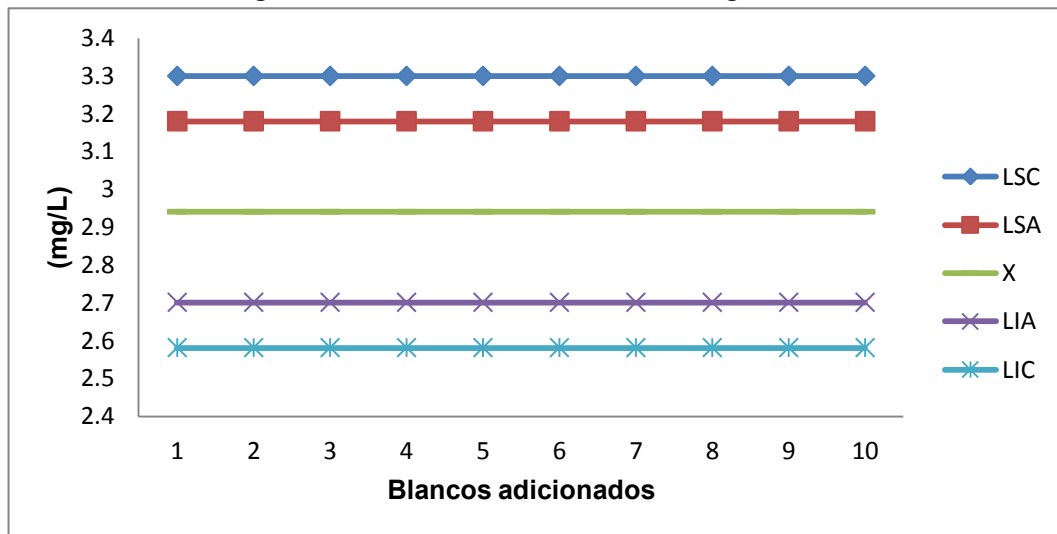


Tabla 42: Resultados del porcentaje de recuperación de Ba para exactitud y repetibilidad del método

Blanco adicionado	Recuperación (%) X	X ²	Parámetros de evaluación		
1	91.912	8447.848	\bar{X}	98.006	
2	97.637	9532.989	σ_{n-1}	3.991	
3	102.012	10406.536	C.V. (%)	4.072	
4	95.277	9077.783	Sesgo (%)	1.994	
5	99.142	9829.208			
6	92.602	8575.155			
7	104.611	10943.455			
8	98.913	9783.712			
9	97.276	9462.667			
10	100.672	10134.937			
		$\Sigma X = 980.056$	$\Sigma X^2 = 96194.290$		

Tabla 43: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para Cd

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²	Parámetros de Evaluación	
				\bar{X}	
1	0.3	0.286	0.082	\bar{X}	0.288
2	0.3	0.293	0.086	σ_{n-1}	0.014
3	0.3	0.303	0.092	LSC	0.331
4	0.3	0.267	0.071	LIC	0.246
5	0.3	0.267	0.071	LSA	0.316
6	0.3	0.280	0.079	LIA	0.260
7	0.3	0.309	0.096		
8	0.3	0.301	0.090		
9	0.3	0.288	0.083		
10	0.3	0.288	0.083		
		$\Sigma X = 2.882$	$\Sigma X^2 = 0.832$		

Figura 14: Gráfico de Control Metodológico de Cd

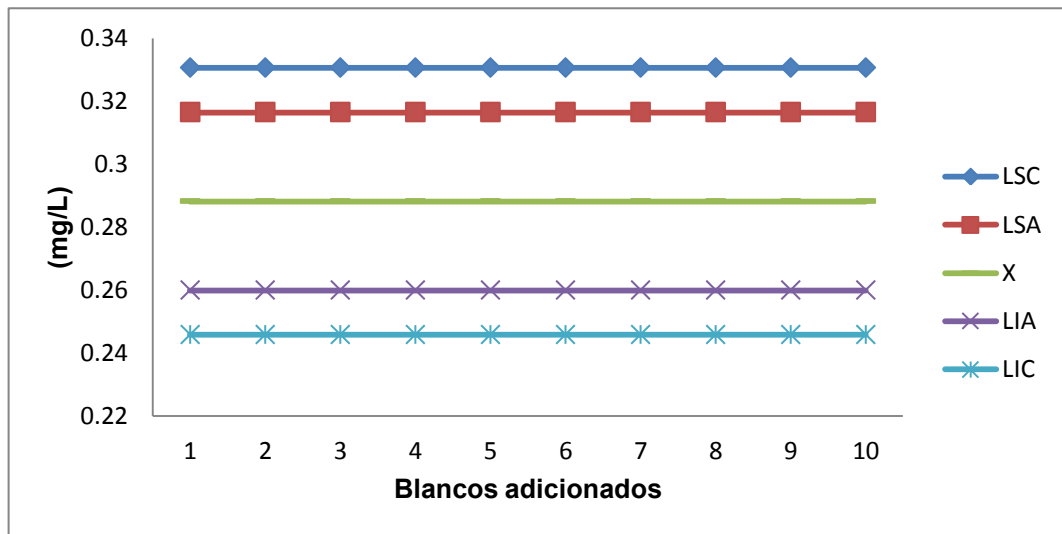


Tabla 44: Resultados del porcentaje de recuperación de Cd para exactitud y repetibilidad del método

Blanco adicionado	Recuperación (%) X	X ²	Parámetros de evaluación		
			\bar{X}		
1	95.300	9082.131	\bar{X}	96.060	
2	97.657	9536.800	σ_{n-1}	4.712	
3	100.962	10193.360	C.V. (%)	4.905	
4	88.979	7917.309	Sesgo(%)	3.940	
5	88.990	7919.211			
6	93.480	8738.437			
7	103.033	10615.767			
8	100.207	10041.398			
9	96.122	9239.374			
10	95.867	9190.418			
		$\Sigma X = 960.596$	$\Sigma X^2 = 92474.207$		

Tabla 45: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para Hg

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²	Parámetros de Evaluación	
				\bar{X}	
1	0.03	0.029	0.001	\bar{X}	0.032
2	0.03	0.029	0.001	σ_{n-1}	0.003
3	0.03	0.030	0.001	LSC	0.040
4	0.03	0.036	0.001	LIC	0.024
5	0.03	0.033	0.001	LSA	0.037
6	0.03	0.032	0.001	LIA	0.026
7	0.03	0.029	0.001		
8	0.03	0.036	0.001		
9	0.03	0.031	0.001		
10	0.03	0.033	0.001		
		$\Sigma X = 0.317$	$\Sigma X^2 = 0.010$		

Figura 15: Gráfico de Control Metodológico de Hg

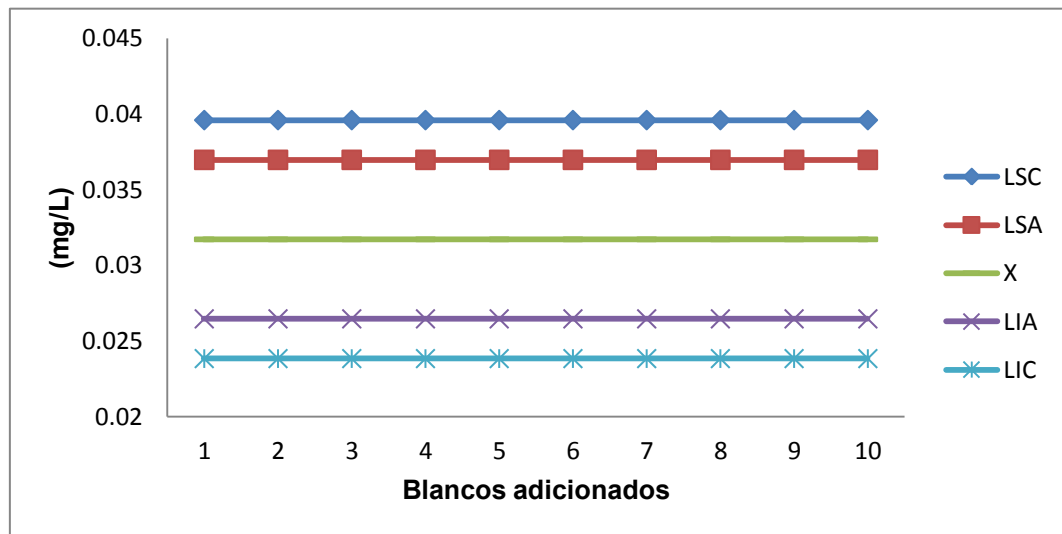


Tabla 46: Resultados del porcentaje de recuperación de Hg para exactitud y repetibilidad del método

Blanco adicionado	Recuperación (%) X	X ²	Parámetros de evaluación	
			\bar{X}	
1	95.224	9067.540	\bar{X}	105.684
2	98.153	9634.031	σ_{n-1}	8.760
3	101.174	10236.178	C.V. (%)	8.289
4	119.285	14228.919	Sesgo(%)	5.684
5	109.260	11937.733		
6	108.128	11691.700		
7	95.403	9101.688		
8	118.724	14095.491		
9	102.233	10451.648		
10	109.260	11937.733		
		$\Sigma X = 1056.844$	$\Sigma X^2 = 112382.662$	

Tabla 47: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para Pb

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²	Parámetros de Evaluación	
				\bar{X}	
1	1.5	1.454	2.115	\bar{X}	1.461
2	1.5	1.477	2.182	σ_{n-1}	0.035
3	1.5	1.518	2.306	LSC	1.567
4	1.5	1.417	2.008	LIC	1.354
5	1.5	1.503	2.260	LSA	1.532
6	1.5	1.468	2.155	LIA	1.390
7	1.5	1.479	2.187		
8	1.5	1.450	2.102		
9	1.5	1.412	1.994		
10	1.5	1.428	2.039		
		$\Sigma X = 14.607$	$\Sigma X^2 = 21.347$		

Figura 16: Gráfico de Control Metodológico de Pb

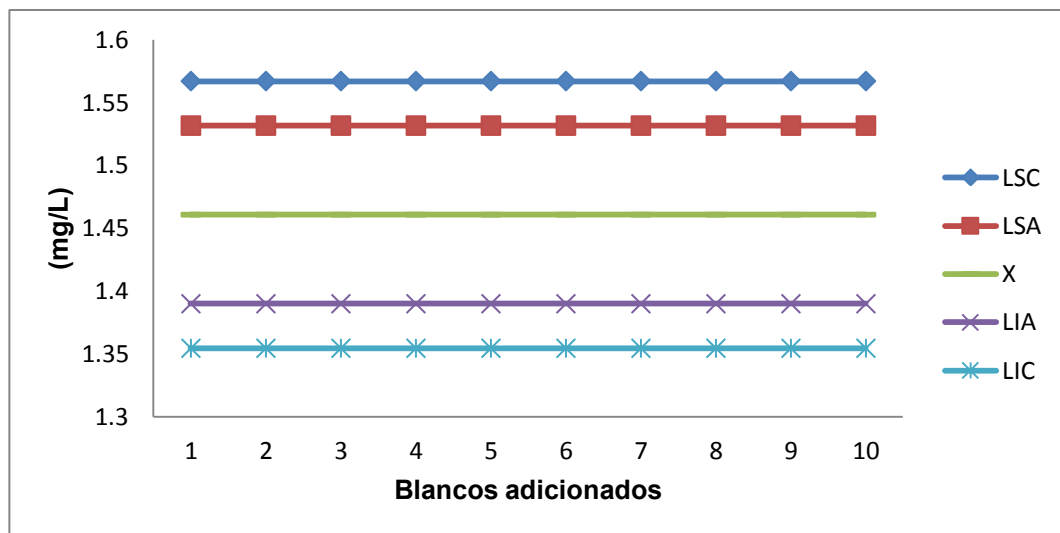


Tabla 48: Resultados del porcentaje de recuperación de Pb para exactitud y repetibilidad del método

Blanco adicionado	Recuperación (%) X	X ²	Parámetros de evaluación		
			\bar{X}		
1	96.957	9400.692	\bar{X}	97.377	
2	98.478	9697.901	σ_{n-1}	2.363	
3	101.227	10246.865	C.V. (%)	2.427	
4	94.458	8922.264	Sesgo(%)	2.623	
5	100.214	10042.771			
6	97.871	9578.692			
7	98.580	9718.075			
8	96.661	9343.426			
9	94.132	8860.823			
10	95.197	9062.527			
		$\Sigma X = 973.775$	$\Sigma X^2 = 94874.036$		

Tabla 49: Resultados de exactitud y repetibilidad del método para Se

Blanco adicionado	Concentración adicionada (mg/L)	Concentración recuperada X (mg/L)	X ²	Parámetros de Evaluación	
				\bar{X}	
1	0.003	0.003	0.00001	\bar{X}	0.003
2	0.003	0.003	0.00001	σ_{n-1}	0.0002
3	0.003	0.003	0.00001	LSC	0.0035
4	0.003	0.003	0.00001	LIC	0.0024
5	0.003	0.003	0.00001	LSA	0.0033
6	0.003	0.003	0.00001	LIA	0.0026
7	0.003	0.003	0.00001		
8	0.003	0.003	0.00001		
9	0.003	0.003	0.00001		
10	0.003	0.003	0.00001		
		$\Sigma X = 0.030$	$\Sigma X^2 = 0.0001$		

Figura 17: Gráfico de Control Metodológico de Se

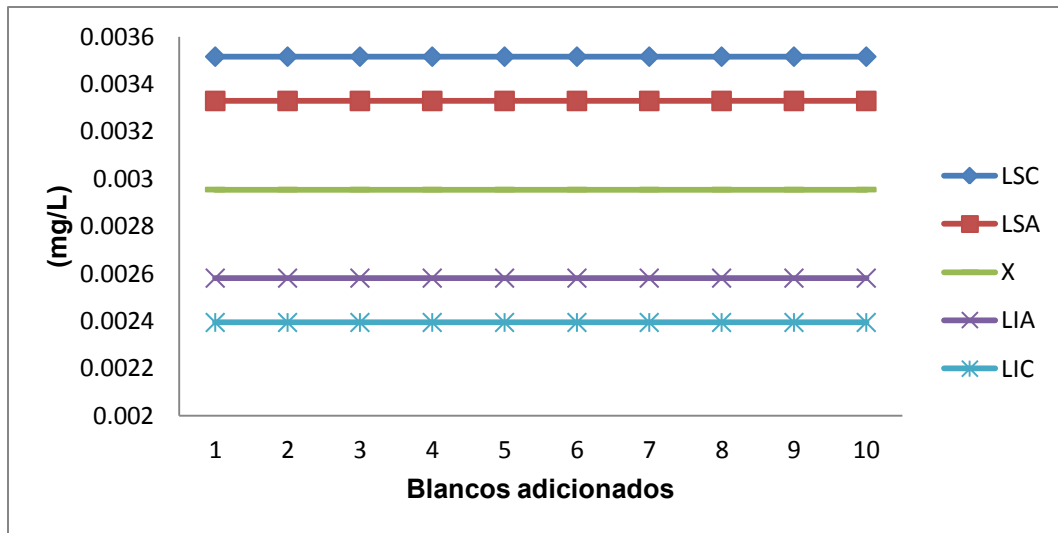


Tabla 50: Resultados del porcentaje de recuperación de Se para exactitud y repetibilidad del método

Blanco adicionado	Recuperación (%) X	X ²	Parámetros de evaluación	
			\bar{X}	
1	88.619	7853.268	\bar{X}	98.472
2	91.373	8348.964	σ_{n-1}	6.235
3	99.275	9855.459	C.V. (%)	6.332
4	103.544	10721.429	Sesgo(%)	1.528
5	101.870	10377.429		
6	100.049	10009.736		
7	90.146	8126.361		
8	99.848	9969.557		
9	106.667	11377.778		
10	103.333	10677.778		
	$\Sigma X = 984.723$	$\Sigma X^2 = 97317.759$		

La exactitud es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el resultado del valor de referencia aceptado. Se expresa como el porcentaje de recobro obtenido del análisis de muestras a las que se les ha adicionado cantidades conocidas de sustancia (Eurachem, 2005).

Tabla 51: Resultados obtenidos para análisis de exactitud

Metal	Recuperación (%)
Ag	98.056
As	103.967
Ba	98.006
Cd	96.060
Hg	105.684
Pb	97.377
Se	98.472

En la Tabla 51, se muestran los parámetros estadísticos referentes a la evaluación de la exactitud, en cuyo caso muestran que el método es exacto, debido a que el promedio de los porcentajes de recuperación calculados para cada uno de los metales evaluados, se encuentran dentro del criterio de aceptación que esta reportado en la NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004 el cual es 80-120 %.

El gráfico de control es una representación gráfica de una característica de calidad, medida o calculada a partir de una muestra, en función del número de la muestra o el tiempo. La gráfica tiene una línea central que representa el valor medio de la característica de calidad, correspondiente al estado bajo control (es decir solamente hay causas fortuitas). En la gráfica también se muestran 2 líneas horizontales, llamadas límite superior de control (LSC) y límite inferior de control (LIC). Se escogen estos límites de manera que si el proceso está bajo control, casi la totalidad de los puntos muestrales se halle entre ellos. Mientras los puntos se encuentren entre las líneas, se considera que el proceso está bajo control por lo tanto no es necesario tomar ninguna acción. Si uno o más puntos caen entre los límites superior e inferior de alarma (LSA y LIA) entonces hay que sospechar que el proceso no está funcionando adecuadamente. Los límites de alarma mejoran la sensibilidad del diagrama de control.

La repetibilidad es la precisión en condiciones de repetibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempo cortos (Eurachem,2005).

Tabla 52: Resultados obtenidos para análisis de repetibilidad

Metal	C.V. %
Ag	3.437
As	9.815
Ba	4.072
Cd	4.905
Hg	8.289
Pb	2.427
Se	6.332

En la Tabla 52, se muestran los parámetros estadísticos referentes a la evaluación de la repetibilidad, en cuyo caso muestran que el método es repetible, ya que el coeficiente de variación es menor del 20%, por lo que los resultados obtenidos se encuentran dentro del criterio de aceptación de precisión del método reportado en la NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004.

El sesgo es la diferencia entre el valor promedio obtenido de los resultados de prueba con respecto a un valor de referencia aceptado o conocido. El sesgo del método surge de los errores sistemáticos

inherentes al método cualquiera que sea el laboratorio que lo usa. Una diferencia sistemática mayor con respecto al valor de referencia aceptado se refleja por un valor de sesgo más grande.

Tabla 53: Resultados obtenidos para análisis de sesgo

Metal	Sesgo (%)
Ag	1,944
As	3.967
Ba	1,994
Cd	3.940
Hg	5.684
Pb	2,623
Se	1.528

En la Tabla 53, se muestran los parámetros estadísticos referentes a la evaluación del sesgo, el porcentaje de recuperación obtenido para los metales evaluados es menor del 20%, por lo que los resultados obtenidos se encuentran dentro del criterio de aceptación de exactitud del método reportado en la NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004. De acuerdo a la Entidad Mexicana de Acreditación, el sesgo no debe ser mayor del 15%, por lo tanto se comprueba que los resultados cumplen con lo establecido y se deduce que el método es exacto, en términos de sesgo.

5.4 Reproducibilidad del método

Para determinar la reproducibilidad del método se prepararon 5 blancos adicionados con la concentración del punto medio de la curva de calibración en dos días diferentes para cada metal. El cálculo de reproducibilidad para Ag se determinó a partir de las fórmulas utilizadas anteriormente de la desviación estándar y el coeficiente de variación (C.V. %) utilizando los 10 datos (Tabla 54).

Además se calculó la desviación estándar de cada día ($\sigma_n - 1$) para realizar una comparación entre ellas mediante un contraste F a partir de la siguiente fórmula:

$$F = \sigma_1^2 / \sigma_2^2$$

En las siguientes Tablas (55-60) se muestran los resultados obtenidos para la evaluación de estos parámetros para todos los metales analizados.

Tabla 54: Valores obtenidos para reproducibilidad de Ag

	Concentración (mg/L)	
	Y	
	Día	
	1	2
Analista 1	1.548	1.484
	1.501	1.405
	1.436	1.463
	1.425	1.406
	1.435	1.341
σ	0.053	0.056
σ^2	0.003	0.003
F calculada	0.896	
C.V. (n =10)	4.002	

Tabla 55: Valores obtenidos para reproducibilidad de As

	Concentración (mg/L)	
	Y	
	Día	
	1	2
Analista 1	0.003	0.003
	0.003	0.004
	0.004	0.003
	0.003	0.003
	0.003	0.004
σ	0.0003	0.0005
σ^2	0.0000001	0.0000003
F calculada	0.274	
C.V.	12.810	

Tabla 56: Valores obtenidos para reproducibilidad de Ba

	Concentración (mg/L)	
	Y	
	Día	
	1	2
Analista 1	3.127	2.778
	3.131	3.138
	3.007	2.967
	2.888	2.918
	2.847	3.020
σ	0.132	0.132
σ^2	0.017	0.018
F calculada	0.986	
C.V.	4.222	

Tabla 57: Valores obtenidos para reproducibilidad de Cd

	Concentración (mg/L)	
	Y	
	Día	
	1	2
Analista 1	0.270	0.280
	0.289	0.309
	0.283	0.301
	0.281	0.288
	0.288	0.288
σ	0.008	0.011
σ^2	0.0001	0.0001
F calculada	0.453	
C.V.	3.785	

Tabla 58: Valores obtenidos para reproducibilidad de Hg

	Concentración (mg/L)	
	Y	
	Día	
	1	2
Analista 1	0.029	0.026
	0.029	0.031
	0.030	0.030
	0.036	0.032
	0.033	0.036
σ	0.003	0.003
σ^2	0.000009	0.000012
F calculada	0.734	
C.V.	9.646	

Tabla 59: Valores obtenidos para reproducibilidad de Pb

	Concentración (mg/L)	
	Y	
	Día	
	1	2
Analista 1	1.468	1.401
	1.479	1.487
	1.450	1.481
	1.412	1.408
	1.428	1.449
σ	0.028	0.040
σ^2	0.001	0.002
F calculada	0.478	
C.V.	2.238	

Tabla 60: Valores obtenidos para reproducibilidad de Se

	Concentración (mg/L)	
	Y	
	Día	
	1	2
Analista 1	0.003	0.003
	0.003	0.003
	0.003	0.003
	0.003	0.003
	0.003	0.003
σ	0.0002	0.0002
σ^2	0.00000003	0.00000004
F calculada	0.882	
C.V.	6.045	

La reproducibilidad es la precisión bajo condiciones de reproducibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en diferentes laboratorios, por diferentes operadores, usando diferentes equipos (Eurachem, 2005).

Tabla 61: Resultados obtenidos para el análisis de reproducibilidad

Metal	C.V. %
Ag	4.002
As	12.810
Ba	4.222
Cd	3.785
Hg	9.646
Pb	2.238
Se	6.045

En la Tabla 61, se muestran los parámetros estadísticos referentes a la evaluación de la reproducibilidad, en cuyo caso muestran que el método es reproducible, ya que el coeficiente de variación es menor del 20%, por lo que los resultados obtenidos se encuentran dentro del criterio de aceptación de precisión del método reportado en la NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004.

Para determinar si existe diferencia significativa entre los resultados obtenidos en los 2 días, se realizó un contraste F para comparar las desviaciones estándar y deducir si estas son precisas en condiciones de reproducibilidad. El valor de F es un contraste de significación que prueba la veracidad de una hipótesis denominada hipótesis nula. La hipótesis nula es aquella mediante la cual un método analítico no está sujeto a errores sistemáticos; por lo tanto el término nulo indica que no hay diferencia entre el valor conocido y el observado. Para probar si es significativa la diferencia entre 2 varianzas muestrales, esto es, para probar:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

se calcula el contraste estadístico F:

$$F = \sigma_1^2 / \sigma_2^2$$

El valor calculado de F se compara con cierto valor crítico (obtenido de tablas), si el valor calculado es mayor que el de tablas se rechaza la hipótesis nula. Este valor crítico de F depende del tamaño de las muestras, del nivel de significación y del tipo de contraste realizado.

Tabla 62: Resultados obtenidos para análisis del contraste de F

Metal	F calculada
Ag	0.896
As	0.274
Ba	0.986
Cd	0.453
Hg	0.734
Pb	0.478
Se	0.882

En este caso se uso un contraste de una cola, con un nivel de significación de 0.01 (99% de confianza) y tomando 4 como el número de grados de libertad de numerador y denominador. En la Tabla que se encuentra en el Anexo se tomó el valor crítico de F que es de $F_{4,4} = 15.98$. El valor calculado de F para cada uno de los metales es menor que éste, por lo tanto no hay diferencia significativa entre la varianza a un 99% de nivel de confianza y se puede concluir que la hipótesis nula es aceptada.

5.5 Muestras de Chihuahua

5.5.1 Caracterización fisicoquímica

Se determinaron los principales factores relacionados con la movilidad de los metales: pH, conductividad en agua y humedad, empleando para la medición de las dos primeras una relación 1:1 (peso/volumen), en la Tabla 63 se resumen las características fisicoquímicas de las muestras.

Tabla 63: Factores fisicoquímicos relacionados con la movilidad de metales en 3 muestras de suelos contaminados de Chihuahua

	Aspecto	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Ps ^a	PH ^b	Fs ^c	Humedad %
Muestra 1	Sólido gris	7.544	2181	49.1036	50.3927	0.9744	2.56
Muestra 2	Sólido gris	7.308	2124	49.4629	50.1928	0.9854	1.46
Muestra 3	Sólido gris	7.357	2310	49.3699	50.3742	0.9800	1.99

a. Ps: Peso en gramos de la muestra después del secado

b. PH: Peso en gramos de la muestra húmeda (antes del secado).

c. Fs: Fracción de sólidos

Las tres muestras estudiadas presentaron carácter neutro (pH aproximadamente de 7.0); valores de conductividad eléctrica entre los 2100 a 2310 $\mu\text{S}/\text{cm}$, contenido de humedad inferior al 3%.

El pH es el factor más influyente en la movilización de metales debido a las reacciones de hidrólisis de los cationes, provocando un aumento de la solubilidad y por tanto de la movilidad de los metales de

forma inversamente proporcional al pH del jal y de los suelos; de tal manera que a pH neutros y básicos se encuentran minerales poco solubles. La acidez por lo general está asociada con suelos lixiviados; la alcalinidad mayormente aparece en regiones más secas por lo tanto esto concuerda con las características del estado de Chihuahua.

La conductividad eléctrica (CE) de mezclas de suelo-agua indica la cantidad de sales presentes en el suelo. Los valores relativamente altos de CE en las muestras indican la presencia de minerales solubles en el medio. Adicionalmente, valores de conductividad elevados favorecen la complejación de los metales, dado que implican un elevado contenido salino y por tanto de aniones complejantes. De acuerdo a los valores establecidos en la Guía para la Evaluación de la Calidad del suelo, las muestras tienen un comportamiento ligeramente salino, por lo que la movilización de los metales es baja.

Se entiende por humedad del suelo a la masa de agua contenida por unidad de masa de sólidos del suelo. El exceso de agua en los suelos favorece la lixiviación de sales y de algunos otros compuestos; por lo tanto, el agua es un regulador importante de las actividades, físicas, químicas y biológicas en el suelo. En términos generales, estas condiciones fisicoquímicas no favorecen la movilidad de los metales.

5.5.2 Determinación de los elementos metálicos

Para determinar la concentración de EPT solubles en las muestras sólidas del estado de Chihuahua se realizó el procedimiento de extracción de acuerdo a la NOM-141-SEMARNAT-2003 y NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004, en las cuales se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 64: Contenido de metales solubles en la muestras de estudio

Elemento	CR _s ^a (mg/L)	LMP ^b (mg/L)	Muestra 1 (mg/L)	Muestra 2 (mg/L)	Muestra 3 (mg/L)
Ag	0.500	5.0	<LD	<LD	0.131
As	0.500	5.0	0.344	0.387	0.065
Ba	10.000	100.0	<LD	<LD	<LD
Cd	0.100	1.0	0.051	0.048	0.045
Hg	0.020	0.2	<LD	<LD	<LD
Pb	0.500	5.0	0.270	0.062	0.126
Se	0.100	1.0	0.1342	0.108	<LD

NOTA:

a. CR_s: Concentración de referencia de contaminantes solubles, de acuerdo con lo establecido en la Tabla 2 de la NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004

b. Límite máximo permisible (LMP) de acuerdo con lo establecido en la NOM-052-SEMARNAT-2005

De acuerdo con los resultados de la Tabla 64 las muestras contienen muy bajas concentraciones solubles de casi todos los metales, en el caso de Selenio (Se), la concentración de la muestra 1 y 2 se encuentra por arriba de la concentración de referencia de contaminantes solubles que está establecido en la Tabla 2 de la NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004 por lo tanto existe riesgo para el medio ambiente. En general, los valores de las concentraciones solubles de los EPT en las muestras, extraídos con el procedimiento que indica la NOM-141-SEMARNAT-2003, ninguno excedió el LMP de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT-2005. Estos resultados son congruentes con las condiciones poco favorables para la movilidad de los metales presentes en la caracterización fisicoquímicas de las muestras (Tabla 63).

El selenio (Se) existe tanto en fuentes naturales de la corteza terrestre y se encuentra altamente disponible para los seres vivos en zonas áridas con suelos alcalinos como de actividades antropogénicas, ambas contribuyen a la bioacumulación en plantas y animales, lo cual es incorporado a la cadena alimenticia. La contaminación por Se es consecuencia de diferentes actividades industriales como la industria electrónica, y la elaboración de productos químicos diversos. La concentración y

disponibilidad de Se en un ambiente determinado depende del pH, el potencial de óxido-reducción, la solubilidad de sus sales, interacciones biológicas y reacciones cinéticas. El Se, tiene varios estados de oxidación como selenuro (Se^{2-}), selenio elemental (Se^0), selenito (Se^{4+}), selenato (Se^{6+}), cada estado de oxidación muestra un comportamiento químico diferente. Los selenuros y el selenio elemental se presentan en ambientes ácidos, reductores y ricos orgánicamente, son insolubles y por lo tanto no son biológicamente disponibles (Broadley et al., 2006). Para las condiciones redox y de pH de la mayoría de los suelos y ambientes acuáticos, los selenitos y selenatos deben ser las formas dominantes de selenio. El selenato es biológicamente disponible debido a la solubilidad de sus sales y su pobre adsorción por partículas.

La importancia de cuantificar el contenido de metales solubles, radica en que el contenido total de metales: (i) puede encontrarse como parte de la mineralogía del material; o bien. (ii) éstos pueden transformarse o incorporarse en fases sólidas que se vuelven más estables con el tiempo, conduciendo a una disminución en la biodisponibilidad del contaminante, este proceso se conoce como intemperización.

Con la finalidad de determinar qué porcentaje de los metales es lixiviable, se determinó la concentración de metales totales de acuerdo al procedimiento de digestión ácida descrito en el apéndice normativo B.2 de la NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004, en el cual se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 65: Contenido de metales totales y solubles (extraídos por el método de digestión ácida y con agua meteórica) en las muestras de estudio.

Elemento	LMP (mg/kg) ^a		MUESTRA 1		MUESTRA 2		MUESTRA 3	
	Res	Ind	Concentración total (mg/kg) ^b	Concentración soluble (mg/L) ^c	Concentración total (mg/kg) ^b	Concentración soluble (mg/L) ^c	Concentración total (mg/kg) ^b	Concentración soluble (mg/L) ^c
	Ag	390	5100	64.2	0.08	21.1	0.07	14.1
As	22	260	1914.5	0.34	3002.5	0.39	3965.1	0.06
Ba	5400	67000	214.9	0.18	248.2	0.11	183.7	0.19
Cd	37	450	23.3	0.05	31.1	0.05	26.6	0.04
Hg	23	310	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	400	800	868.2	0.27	1134.0	0.06	1382.3	0.12
Se	390	5100	4.1	0.13	1.8	0.11	<LD	<LD

NOTA:

a. Límites máximos permisibles de metales totales en suelos, de acuerdo con los criterios interinos establecidos por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Res/Ind indican el tipo de uso de suelo: residencial e industrial, respectivamente.

b. Los metales totales fueron extraídos de acuerdo al método de digestión ácida (Apéndice normativo B.2) establecido en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

c. Los metales solubles fueron extraídos con agua meteórica (mezcla 1:20 suelo: agua, pH = 5.5± 0.2).

En la Tabla 65 se muestran las concentraciones de metales totales y solubles de las muestras estudiadas del Estado de Chihuahua. Los tres suelos presentaron altas concentraciones totales de As y Pb con lo cual están fuera de los límites máximos permisibles de acuerdo a la Tabla 1 de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, no presentaron movilidad significativa en la extracción de As y Pb a pesar de las altas concentraciones en estos residuos.

6. CONCLUSIONES

- Se realizó satisfactoriamente la validación parcial del método con el instrumento y equipos empleados para tal fin, al cumplir con los criterios de aceptación de las normas mexicanas NOM-141-SEMARNAT-2003 y NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004.
- En base en criterios estadísticos de las guías de instituciones nacionales, como el Centro Nacional de Metrología y la Entidad Mexicana de Acreditación; e internacionales, como la Environmental Protection Agency (EPA) y EURACHEM, el método para la cuantificación de los metales (As, Ag, Ba, Cd, Hg, Pb, Se) solubles con agua en equilibrio con CO₂ en matrices de jales y suelos, es reproducible y confiable, mediante el uso de un material de referencia certificado y bajo condiciones de laboratorio empleando el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica propuesto en las normas mencionadas.
- Se cumple con la linealidad del método para los siguientes metales As, Ag, Ba, Cd, Hg, Pb y Se, por el método de EAA, en términos de coeficiente de correlación (r), cumpliendo con lo establecido en la NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004.
- Los niveles de desempeño como son el límite de detección metodológico (LDM), límite de cuantificación metodológico (LCM), exactitud en términos de porcentaje de recuperación y sesgo, precisión en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, cumplen satisfactoriamente con los criterios de la NOM-141-SEMARNAT-2003 y NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004.
- Se caracterizaron adecuadamente las 3 muestras de Chihuahua, con la finalidad de evaluar si los metales son peligrosos por su toxicidad, comparando los resultados con los límites máximos permisibles (LMP) de la Tabla 2 de la NOM-052-SEMARNAT-2005 y la Tabla 2 de la NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004.
- Se determinó que las 3 muestras estudiadas del estado de Chihuahua presentaron concentraciones de metales solubles por debajo de la concentración de referencia del contaminante soluble en As, Cd y Pb y dos de ellas CR_s en Se, por lo tanto se consideran tóxicas para el ambiente por contener un elemento biodisponible.

7. ANEXO

Tabla de distribución F

Grados de libertad del denominador	Grados de libertad del numerador					
	1	2	3	4	5	6
1	4052.00	4999.50	5403.00	5625.00	5764.00	5859.00
2	98.50	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33
3	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91
4	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21
5	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67
6	13.75	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47
7	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19
8	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37
9	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80
10	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62

8. GLOSARIO

Blanco adicionado: solución de agua a la cual se le agregan concentraciones conocidas del analito a determinar, la cual es analizada de la misma forma que una muestra real.

Coefficiente de variación: También llamada desviación estándar relativa, es una estimación del error dividida por una estimación del valor absoluto de la cantidad medida.

Concentración de referencia total (CR_T): masa del elemento químico regulado, expresada en mg, por unidad de masa del suelo en estudio, expresada en kg, base seca, por encima de la cual se considera existe riesgo de que se generen efectos adversos para la salud.

Concentración total: masa del elemento químico regulado, expresada en mg, por unidad de masa del suelo en estudio, expresada en kg, base seca, extraído del suelo por digestión (ácida o alcalina) de acuerdo al método especificado.

Concentración soluble: masa del elemento químico regulado, expresada en mg, por unidad de volumen de la solución extractante, expresada en L, determinada de acuerdo al método de extracción especificado en la norma, NOM-141-SEMARNAT-2003 y NOM-147-SEMARNAT/SAA1-2004.

Desviación Estándar: Proporciona una medida de la dispersión de un conjunto de resultados alrededor del valor promedio.

Material de Referencia (MR): material o sustancia en la cual uno o más valores de sus propiedades son homogéneos y bien definidos como para ser utilizados en la calibración de aparatos, en la evaluación de un método de medición o para asignar valores a otros materiales. (ISO/IEC Guide 30 - 1992, 2.1)

Material de Referencia Certificado (MRC): material de referencia acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza. (ISO/IEC Guide 30 - 1992, 2.2)

Matriz: Componente analítico que se comporta como la matriz de una muestra real, en este caso se utiliza arena estándar de uso específico para ensayos de laboratorio.

9. REFERENCIAS

- 1) Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentaste, E., Sarzanini, C. and Barberis, R. (2002). Distribution and Mobility of Metals in Contaminated Sites. Chemometric Investigation of Pollutant Profiles. *Environmental Pollution*, 119: 177.
- 2) Broadley, M. R., P. J. White, R. J. Bryson, M. C. Meacham, H. C. Bowen, S. E. Johnson, M. J. Hawkesford, S. P. Mc Grath, F. J. Zhao, N. Breward, M. Harriman, and M. Tucker. (2006). Biofortification of UK food crops with selenium. *Proc. Nutr. Soc.* 65: 169-181.
- 3) Campos, A., Alcaraz, G.I., Herrera, E.F., Sosa, M., Jiménez, J., Delgado, M., E. (2007). Análisis temporal de las concentraciones, distribución de tamaño y morfología de partículas suspendidas menores a 10 micras en la ciudad de Chihuahua, México. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales* 3 (1): 44-5
- 4) CENAM, (2005). Métodos analíticos adecuados a su propósito, Guía de laboratorio para validación de métodos y tópicos relacionados.
- 5) CENAM-EMA, (2008). Guía Técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean las técnicas de Espectrofotometría de Absorción Atómica y de Emisión Atómica con plasma acoplado inductivamente.
- 6) Galán, E., Romero A. (2008). Contaminación de Suelos por Metales Pesados. *Rev. Sociedad Española de Minerología*. 10,48-53
- 7) Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Medición de Conductividad Electrolítica / noviembre 2012. Fecha de emisión 2012-11-30, fecha de entrada en vigor 2013-01-01, revisión 02.
- 8) Guía para la evaluación de la calidad y salud del suelo. Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de Norteamérica (USDA), Agosto 1999.
- 9) Gutiérrez Ruiz, Margarita, Santos Jallath, José E. (1999); Impacto Ambiental en el Entorno de un Depósito de Jales- Un Enfoque General; en seminario de Geotecnia y Manejo de Residuos Mineros, Sociedad Mexicana de Suelos, A.C; Diciembre de 1999.
- 10) Gutiérrez, M.R. (2007). Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista Mexicana de Cienc. Geol.* 24(7) ,170-184
- 11) Hamon, R.E., McLaughlin, M.J., Gilkes, R.J., Rate A.W., Zarcinas B., (2004), Geochemical indices allows estimation of heavy metal background concentration in soils: *Global Biogeochemical Cycles*, 18, 1-6.
- 12) Hinde, C. (2000). The global mining industry in Mining and sustainable development II. Challenges and perspectives, *Industry and Environment*, UNEP, 23, p. 95
- 13) INECC-CCA, (2010). Guía para la Implantación, Validación y Verificación del desempeño continuo de un método analítico, México
- 14) Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, INEGI (2007). Anuario Estadístico del Estado de Chihuahua. Tomo I. Instituto Nacional de Estadística e Informática. México.
- 15) Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, INEGI (1998). Perfiles de Suelos. Dpto. de Edafología.
- 16) Johnson R.H., Blowes D.W., Robertson W.D. y Jambor J.L. (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *J. Contam. Hydrol.* 41, 49-80.

- 17) Martín-Romero F., Armienta M.A., Gutiérrez M.E. y Villaseñor G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el Impacto ambiental de jales mineros. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24, 43-54.
- 18) Menéndez A, (1995). Investigación de Nuevos Métodos Enzimático de Extracción para el Análisis de Especies de Arsénico en Alimentos. Tesis de Licenciatura, Universidad de Oviedo. España.
- 19) Miller, James N. y Miller, J.C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. (4ta. Ed.). Madrid: Pearson Educación, S.A.
- 20) Montgomery, D.C, (1991). *Control Estadístico de la Calidad*, México: Grupo Editorial Iberoamericana.
- 21) Navas, A., Machín, J., (2002). Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragon (northeast Spain): controlling factors and environmental implications: *Applied Geochemistry*, 17, 961–973.
- 22) Newman, M.C. & Jagoe, C.H. (1994). Inorganic toxicants-ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments. In *Bioavailability-Physical, Chemical, and Biological Interactions*, SETAC Spec. Pub. Series, J.L. Hameling, P.F. Landrum, H.L. Bergman & W.H. Benson, eds. CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla., 39-61
- 23) Norma Mexicana NMX-EC-17025-IMNC 2006/ISO/IEC17025:2005. Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- 24) LaGrega, M.D y Buckingham, P.L. (1996). *Gestión de Residuos Tóxicos: Tratamiento, Eliminación y Recuperación de Suelos*. España, Edit. McGraw-Hill
- 25) Lin Z. (1997). Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Sci. Total Environ.* 198, 13-31.
- 26) Ortiz, B.I., Sanz J.G., Dorado M.V. & Villar S.F. (2007). Técnicas de recuperación de suelos contaminados. Informe de Vigilancia Tecnológica. Universidad de Alcalá. Dirección General de Universidades e Investigación. España.
- 27) Procuraduría Federal de Protección al Ambiente PROFEPA (2000). Disposiciones y procedimientos para la caracterización y restauración de suelos contaminados: México, D.F., Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Subprocuraduría de Auditoría Ambiental, Dirección General de Emergencias Ambientales, 225 p.
- 28) Quevedo, O. y Luna, B. (2003). Determinación de As (III) y As (V) en aguas naturales por generación de hidruro con detección por Espectrometría de Absorción Atómica, *Revista CENIC Ciencias Químicas*, Vol. 34, No. 3.
- 29) Ramos-Gómez M y Avelar Javier (2012). Movilidad de metales en jales procedentes del distrito minero de Guanajuato, México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 28 (1), 49-59
- 30) Ramos-Arroyo J.R. y Siebe-Grabach D. (2006). Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 23, 54-74.
- 31) Razo, S. I. (2002). Evaluación de la contaminación por metales pesados y el riesgo en la salud en un sitio minero de sulfuros polimetálicos: caso de Villa de la Paz-Matehuala. Tesis de Maestría. Facultad de ingeniería. Universidad de Autónoma de San Luis Potosí. S. L. P. México.
- 32) Romero F.M., Armienta M.A. y González-Hernández G. (2007), The solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México. *Appl. Geochem.* 22, 109-127.

- 33) Rubio, C., Cárdenas, R. M. y Gutiérrez, P. G. (1983). Grado de contaminación por plomo en cabello y orina de niños de la Zona de Ávalos del Estado de Chihuahua. Tesis Profesional Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua.
- 34) Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 1993, Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente: México, D.F, Diario Oficial de la Federación, 22 de Octubre de 1993.
- 35) Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2003, Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, que establece el procedimiento para caracterizar los jales así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y pos-operación de presas de jales: México, D.F., Diario Oficial de la Federación, 13 de septiembre del 2003.
- 36) Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2004, Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio, México, D.F. , Diario Oficial de la Federación, 2 de Marzo del 2007.
- 37) Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP). 2000. Identificación y Caracterización de Sitios Contaminados con Residuos Peligrosos. Información proporcionada por la Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas. INE, México.
- 38) United Nations Environment Programme (UNEP), 2000, Mining and Sustainable development II. Challenges and Perspectives, Industry and Environment, 23, p. 95.
- 39) U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2001, Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report. 10th Edition. Office of Solid Waste and Emergency Response. <http://www.epa.gov/TIO>
- 40) Volke T., Velasco, J.A (2004), Evaluación de Tecnologías de Remediación para suelos contaminados por metales, México D.F.: Instituto de Ecología - Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- 41) Wayne, D. (1987), Bioestadística: Base para el Análisis de las Ciencias de la Salud, (3ra.Ed.). México:

