

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

Titulado:

“Validación y estimación de la incertidumbre en la determinación de talio bajo la metodología ISO 11885 usando la técnica espectrometría de emisión óptica – plasma de acoplamiento inductivo”

Presentado por:

AUGUSTO GERARDO PRADO ORÉ

Asesor:

CHRISTIAN JACINTO HERNÁNDEZ

LIMA – PERU

2014

## ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>9</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>10</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>11</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>12</b>
<b>CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1. TOXICIDAD DEL TALIO [2]</b> .....	<b>13</b>
<b>1.2. DIRECTIVA RELATIVA A LAS NORMAS DA CALIDAD AMBIENTAL EN EL     ÁMBITO DE LA POLÍTICA DE AGUAS [3]</b> .....	<b>14</b>
<b>1.3. ALCANCE DEL ESTÁNDAR INTERNACIONAL ISO 11885 [4]</b> .....	<b>15</b>
<b>1.4. PRINCIPIO DEL ESTÁNDAR INTERNACIONAL ISO 11885 [4]</b> .....	<b>16</b>
<b>1.5. TÉCNICA ANALÍTICA: PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO –     ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA (ICP – OES) [5]</b> .....	<b>16</b>
<i>1.5.1. INSTRUMENTACIÓN DE UN ICP-OES</i> .....	<i>16</i>
<i>1.5.2. INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA</i> .....	<i>17</i>
<i>1.5.3. PROCESO DE EMISIÓN</i> .....	<i>21</i>
<i>1.5.4. COLECCIÓN Y DETECCIÓN DE EMISIÓN</i> .....	<i>23</i>
<b>1.6. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO</b> .....	<b>33</b>
<i>1.6.1. PLANIFICACIÓN DE LA VALIDACIÓN [8]</i> .....	<i>34</i>
<i>1.6.2. CRITERIOS PARA LA REVALIDACIÓN [9]</i> .....	<i>36</i>
<i>1.6.3. INFORME DE VALIDACIÓN [9]</i> .....	<i>37</i>
<b>1.7. PARÁMETROS DE VALIDACIÓN</b> .....	<b>38</b>
<i>1.7.1. LINEALIDAD Y RANGO DE TRABAJO [10]</i> .....	<i>38</i>
<i>1.7.2. DETERMINACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN         DEL MÉTODO</i> .....	<i>39</i>

1.7.3.	<i>DETERMINACIÓN DE LA PRECISIÓN [11]</i> .....	43
1.7.4.	<i>DETERMINACIÓN DE LA VERACIDAD [11]</i> .....	45
1.7.5.	<i>DETERMINACIÓN DE LA SELECTIVIDAD – ESPECIFICIDAD</i> .....	48
1.7.6.	<i>DETERMINACIÓN DE LA ROBUSTEZ</i> .....	49
1.7.7.	<i>DETERMINACIÓN DE LA SENSIBILIDAD</i> .....	50
1.7.8.	<i>INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN [12, 13]</i> .....	50
<b>CAPITULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....		<b>56</b>
<b>2.1</b>	<b>ALCANCE DEL MÉTODO DE ENSAYO</b> .....	<b>56</b>
2.1.1	<i>DETERMINATION DEL TALIO BAJO LA METODOLOGÍA ISO 11885:</i> <i>Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled</i> <i>plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)</i> .....	56
<b>2.2</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>56</b>
2.2.1	<i>EQUIPOS Y MATERIALES</i> .....	56
2.2.2	<i>REACTIVOS</i> .....	57
2.2.3	<i>ESTÁNDAR INTERNO</i> .....	57
2.2.4	<i>ESTÁNDARES DE CALIBRACIÓN</i> .....	57
2.2.5	<i>ESTÁNDARES DE VERIFICACIÓN CALIBRACIÓN</i> .....	58
<b>2.3</b>	<b>PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES</b> .....	<b>58</b>
2.3.1	<i>ESTÁNDAR DE MANGANESO</i> .....	58
2.3.2	<i>ESTÁNDAR INTERNO DE EUROPIO</i> .....	58
2.3.3	<i>ESTÁNDAR INTERMEDIO DE CALIBRACIÓN</i> .....	58
2.3.4	<i>CURVA DE CALIBRACIÓN</i> .....	60
2.3.5	<i>SOLUCIÓN DE VERIFICACIÓN DE CALIBRACIÓN</i> .....	62
2.3.6	<i>PREPARACIÓN DEL BLANCO DE CALIBRACIÓN</i> .....	63
2.3.7	<i>PREPARACIÓN DEL BLANCO REACTIVO</i> .....	63
2.3.8	<i>PREPARACIÓN DEL BLANCO FORTIFICADO DE LABORATORIO</i> ...	63
<b>2.4</b>	<b>CONDICIONES AMBIENTALES</b> .....	<b>63</b>

2.5	CONDICIONES DE SEGURIDAD.....	64
2.6	DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO EXPERIMENTAL.....	64
CAPÍTULO 3: OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA ANALÍTICA.....		66
3.1	CONDICIONES INSTRUMENTALES Y PARÁMETROS EXPERIMENTALES .....	66
3.2	OPTIMIZACIÓN DEL ICP.OES, OPTIMA 7300 DV.....	68
3.3	CUANTIFICACIÓN DEL ANALITO, TALIO .....	71
3.4	ESPECTRO DE EMISIÓN .....	76
CAPÍTULO 4: VALIDACIÓN DEL TALIO BAJO LA METODOLOGÍA ISO -11885.....		78
4.1	EVALUACIÓN DEL INTERVALO DE TRABAJO DEL MÉTODO.....	78
4.2	EVALUACIÓN DE LA LINEALIDAD DEL MÉTODO .....	78
4.3	EVALUACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO.....	81
4.3.1	<i>DETERMINACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN INSTRUMENTAL (LDI).....</i>	<i>81</i>
4.3.2	<i>DETERMINACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO (LDM).....</i>	<i>83</i>
4.3.3	<i>CONSISTENCIA DE LA DETERMINACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN.....</i>	<i>84</i>
4.3.4	<i>DETERMINACIÓN DEL LIMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO (LCM).....</i>	<i>85</i>
4.4	EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIDAD DEL MÉTODO.....	85
4.5	EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO .....	87
4.5.1	<i>CALCULO DE LA PRECISIÓN DE RESULTADOS ANALÍTICOS .....</i>	<i>87</i>
4.5.2	<i>CALCULO DE LA REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD.....</i>	<i>89</i>
4.6	EVALUACIÓN DE LA VERACIDAD DEL MÉTODO.....	90
4.7	EVALUACIÓN DE LA ROBUSTEZ.....	91

<b>4.8</b>	<b>INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DEL MÉTODO.....</b>	<b>92</b>
4.8.1	<i>ESPECIFICACIÓN DEL MESURANDO .....</i>	92
4.8.2	<i>MODELO MATEMÁTICO.....</i>	92
4.8.3	<i>IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE .....</i>	93
4.8.4	<i>DIAGRAMA DE MAGNITUDES DE INFLUENCIA .....</i>	98
4.8.5	<i>REPRESENTACIÓN GRAFICA DE MAGNITUDES DE INFLUENCIA.....</i>	99
<b>CAPÍTULO 5: ASEGURAMIENTO DE CALIDAD DEL ENSAYO DE TALIO EN AGUA DE</b>		
	<b>CONSUMO.....</b>	<b>101</b>
5.1	<b>EVALUACIÓN DEL BLANCO DE PROCESO.....</b>	<b>101</b>
5.2	<b>EVALUACIÓN DE DUPLICADOS .....</b>	<b>102</b>
5.3	<b>EVALUACIÓN DEL MATERIAL DE REFERENCIA .....</b>	<b>102</b>
5.4	<b>GRAFICO DE CONTROL .....</b>	<b>103</b>
5.5	<b>CRITERIOS DE CONTROL DE CALIDAD INICIAL.....</b>	<b>104</b>
5.6	<b>CRITERIOS DE CONTROL DE CALIDAD MEDIANTE GRÁFICOS DE</b> <b>CONTROL.....</b>	<b>105</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>		<b>106</b>
<b>REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA.....</b>		<b>107</b>
<b>ANEXOS .....</b>		<b>108</b>

PARÁMETROS DE VALIDACIÓN PARA UN MÉTODO ESPECTROMÉTRICO.....	34	TABLA Nº 1.1:
ACTIVIDADES INVOLUCRADAS A LA IMPLEMENTACIÓN DE UN ENSAYO ANALÍTICO.....	35	TABLA Nº 1.2:
PLANIFICACIÓN DE LA EJECUCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE VALIDACIÓN.....	36	TABLA Nº 1.3:
CONCENTRACIÓN DE LA FÓRMULA DE HORWITZ QUE DEPENDEN DE LA UNIDAD.....	44	TABLA Nº 1.4:
RECUPERACIÓN PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES.....	46	TABLA Nº 1.5
CONDICIONES INSTRUMENTALES Y PARÁMETROS EXPERIMENTALES PARA UN OPTIMA 7300 DV.....	67	TABLA Nº 3.1:
ESTÁNDARES DE CALIBRACIÓN DE UN ICP-OES.....	78	TABLA Nº 4.1:
VALOR DE LA CONCENTRACIÓN OBTENIDA POR EL EQUIPO OPTIMA 7300 DV.....	79	TABLA Nº 4.2:
ANÁLISIS DE RESIDUALES A PARTIR DE UNA REGRESIÓN LINEAL.....	80	TABLA Nº 4.3:
CÁLCULO DEL LÍMITE DE DETECCIÓN INSTRUMENTAL A PARTIR DE TRES DÍAS NO CONSECUTIVOS.....	82	TABLA Nº 4.4:
CÁLCULO DEL LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO A PARTIR DE TRES DÍAS NO CONSECUTIVOS.....	83	TABLA Nº 4.5:
CONSISTENCIA DE LA DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO.....	84	TABLA Nº 4.6:
SENSIBILIDAD DEL ENSAYO DE TALIO EN AGUA DE CONSUMO.....	86	TABLA Nº 4.7:
CÁLCULO DE LA VARIANZA Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR POR TRES ANALISTAS.....	87	TABLA Nº 4.8:
CÁLCULO DE LA REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD.....	89	TABLA Nº 4.9:
CÁLCULO DEL PROMEDIO DE LOS TRES ANALISTAS.....	90	TABLA Nº 4.10:
CÁLCULO DE LOS LÍMITES SUPERIOR E INFERIOR AL 95 % DE CONFIANZA.....	91	TABLA Nº 4.11:

## LISTA DE TABLAS

<b>TABLA N° 4.12:</b>	<b>PRUEBA DE YOUTDEN &amp; STEINER PARA EVALUAR LA ROBUSTEZ.</b> .....	<b>91</b>
<b>TABLA N° 4.13:</b>	<b>IDENTIFICACIÓN DE VARIABLES CON POSIBLE INFLUENCIA EN LOS RESULTADOS.....</b>	<b>92</b>
<b>TABLA N° 4.14:</b>	<b>INFORMACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DEL TL.....</b>	<b>93</b>
<b>TABLA N° 4.15:</b>	<b>INFORMACIÓN DE CADA FACTOR .....</b>	<b>95</b>
<b>TABLA N° 4.16:</b>	<b>INCERTIDUMBRE ASOCIADA AL ANALISTA.....</b>	<b>96</b>
<b>TABLA N° 4.17:</b>	<b>INCERTIDUMBRE ASOCIADA AL SESGO.....</b>	<b>97</b>
<b>TABLA N° 4.18:</b>	<b>INCERTIDUMBRE COMBINADA Y EXPANDIDA .....</b>	<b>98</b>
<b>TABLA N° 5.1:</b>	<b>LÍMITES DE CONTROL DE BLANCOS DE PROCESO (LRB).....</b>	<b>101</b>
<b>TABLA N° 5.2:</b>	<b>CARTA R - LÍMITES DE CONTROL DE PRECISIÓN - DUPLICADOS.....</b>	<b>102</b>
<b>TABLA N° 5.3</b>	<b>LÍMITES DE CONTROL DE RECUPERACIÓN - BLANCO FORTIFICADO.....</b>	<b>102</b>
<b>TABLA N° 5.4:</b>	<b>CRITERIOS DE CONTROL A PARTIR DE LOS RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN.....</b>	<b>105</b>
<b>TABLA N° 5.5:</b>	<b>CRITERIOS DE CONTROL A PARTIR DE LOS GRÁFICOS DE CONTROL.....</b>	<b>105</b>

FIGURA Nº 1.1:	COMPONENTES MAYORITARIOS Y DISPOSICIÓN DE UN INSTRUMENTO TÍPICO DE ICP-OES [5]..... 17
FIGURA Nº 1.2:	NEBULIZADOR CONCENTRICO USADO PARA ICP-OES [5]..... 18
FIGURA Nº 1.3:	BOMBA PERISTÁLTICA USADO PARA ICP-OES [5]..... 19
FIGURA Nº 1.4:	CÁMARA DE NEBULIZACIÓN USADA EN EL ICP-OES [5]..... 20
FIGURA Nº 1.5:	ESQUEMA DE UNA ANTORCHA USADA EN EL ICP-OES [5]..... 22
FIGURA Nº 1.7:	VISTA HORIZONTAL DEL ICP [5]..... 23
FIGURA Nº 1.6:	VISTA LATERAL DEL ICP [5]..... 23
FIGURA Nº 1.8:	SEPARACIÓN DE LA LUZ EN DOS LONGITUDES DE ONDA POR UNA REJILLA DE DIFRACCIÓN [5]..... 25
FIGURA Nº 1.9:	MONTAJE DE PASCHEN-RUNGE USADO EN UN CÍRCULO POLICROMADOR DE ROWLAND [5]..... 26
FIGURA Nº 1.10:	MONTURAS DE MONOCROMADORES SZERNY-TURNER (A) Y EBERT (B) [5]..... 27
FIGURA Nº 1.11:	DISPOSICIÓN DE UN FOTOCÁTODO, DINODO Y ÁNODO DE UN TUBO FOTOMULTIPLICADOR (PMT [5])..... 30
FIGURA Nº 1.12:	MONTAJE ÓPTICO ECHELLE [5]..... 31
FIGURA Nº 1.13:	PLANO DE SALIDA QUE ILUSTR A EL ARREGLO BIDIMENSIONAL PRODUCIDO POR LA MONTURA ECHELLE [5]..... 32
FIGURA Nº 2.1:	DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO EXPERIMENTAL..... 65
FIGURA Nº 3.1:	VENTANA PRINCIPAL DEL CONTROLADOR DEL PLASMA..... 68
FIGURA Nº 3.2:	ESTABILIDAD (ARRIBA) E INESTABILIDAD (ABAJO) DE UN PLASMA..... 69
FIGURA Nº 3.3:	ALINEACIÓN DE UNA ANTORCHA EN VISTA RADIAL (IZQUIERDA) Y AXIAL (DERECHA)..... 70
FIGURA Nº 3.4:	VENTANA DEL ESTADO DEL SISTEMA..... 72

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA N° 3.5:</b>	<b>VENTANA QUE MUESTRA EL MODO AUTOMÁTICO O MANUAL DEL ESPACIO DE TRABAJO.....</b>	<b>72</b>
<b>FIGURA N° 3.6:</b>	<b>VENTANA QUE MUESTRA EL MÉTODO DE ANÁLISIS.....</b>	<b>73</b>
<b>FIGURA N° 3.7:</b>	<b>VENTANA QUE MUESTRA EL ANÁLISIS DE CONTROL AUTOMÁTICO.....</b>	<b>73</b>
<b>FIGURA N° 3.8:</b>	<b>VENTANA QUE MUESTRA DONDE SE GUARDARAN LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS.....</b>	<b>74</b>
<b>FIGURA N° 3.9:</b>	<b>VENTANA QUE MUESTRA EL EDITOR DE LA POSICIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA.....</b>	<b>75</b>
<b>FIGURA N° 3.10:</b>	<b>VENTANA QUE MUESTRA EL ANÁLISIS DE CONTROL AUTOMÁTICO.....</b>	<b>76</b>
<b>FIGURA N° 3.11:</b>	<b>VENTANA QUE MUESTRA EL ESPECTRO CARACTERÍSTICO DE TALIO.....</b>	<b>77</b>
<b>FIGURA N° 4.1:</b>	<b>GRÁFICO DE CURVA DE CONCENTRACIÓN ADICIONADA VS CONCENTRACIÓN OBTENIDA POR UN EQUIPO ÓPTIMA 7300 DV .....</b>	<b>79</b>
<b>FIGURA N° 4.2:</b>	<b>GRÁFICO DE RESIDUALES QUE SE OBTIENEN A PARTIR DE LA REGRESIÓN LINEAL.....</b>	<b>80</b>
<b>FIGURA N° 4.3:</b>	<b>GRÁFICO DE CONTROL DE PENDIENTES DEL TALIO .....</b>	<b>86</b>
<b>FIGURA N° 4.4:</b>	<b>DIAGRAMA DE MAGNITUDES DE INFLUENCIA.....</b>	<b>99</b>
<b>FIGURA N° 4.5:</b>	<b>REPRESENTACIÓN DE MAGNITUDES DE INFLUENCIA DE TALIO .....</b>	<b>100</b>
<b>FIGURA N° 5.1:</b>	<b>GRÁFICO DE CONTROL DE BLANCOS DE PROCESO.....</b>	<b>103</b>
<b>FIGURA N° 5.2:</b>	<b>GRÁFICO DE CONTROL DE DUPLICADOS .....</b>	<b>104</b>

## INTRODUCCION

La realidad que la naturaleza contribuya a la contaminación a menudo se pasa por alto o se ignora la búsqueda de la fuente de los problemas que implican la contaminación por metales. Las actividades humanas pueden acelerar los procesos naturales. Por lo tanto, las operaciones mineras en áreas sensibles pueden generar contaminación tóxica, ya sea por la liberación de elementos naturales dentro de las rocas, o por adición de compuestos artificiales tales como lixiviados de cianuro o hidrocarburos[1]. Para proporcionar una identificación confiable de la causa de la contaminación, es importante preguntar qué tipo de datos a nivel básico existen en relación con la migración natural de los metales tóxicos antes del inicio de las actividades mineras. Estos datos son esenciales para que el impacto de la contaminación relacionada con la dispersión del metal inducido por las actividades humanas se debe medir de manera adecuada.

La solubilidad de compuestos de talio es relativamente alta de manera que el talio monovalente se transporta fácilmente a través de corrientes acuosas en el medio ambiente. El talio se incluye en la lista de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) como uno de los contaminantes tóxicos prioritarios y estableció como nivel máximo de contaminantes en el agua potable una concentración de 2 mg/L.

La mayoría de países de la Unión Europea y algunos países como México y Estados Unidos son rigurosos, en cuanto a control de sus aguas, debido a que sus autoridades locales así lo exigen como protección de la salud de sus respectivas poblaciones.

Establecer valores límites para el talio provenientes de la industria o alguna actividad antropogénica, es aún distante comparándonos solo con países de nuestro continente como Brasil, Argentina o Chile.

## RESUMEN

La implementación del método para la determinación de talio en muestras de agua mediante la técnica de Plasma de Acoplamiento Inductivo – Espectrometría de Emisión Óptica en un laboratorio de ensayo abarcó desde la planificación de las actividades hasta la presentación del estudio de validación del método y como consecuencia del mismo los criterios de aseguramiento de calidad necesarios para asegurar resultados confiables y de esta forma cumplir con los lineamientos de la ISO/IEC 17025: 2005 – “Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y/o calibración” y los requerimientos del ente acreditador en nuestro país el INDECOPI, que a la fecha ya es reconocido internacionalmente.

En el marco teórico se explicara brevemente en que consiste la técnica de Plasma de Acoplamiento Inductivo – Espectrometría de Emisión Óptica , de la misma forma se presentara una directiva relativa a las normas de calidad ambiental para aguas y por último lo que concierne a la implementación y la validación del método de ensayo.

Asimismo, el presente trabajo presenta los resultados de los parámetros de validación, los criterios de aseguramiento de calidad resultantes y las respectivas conclusiones del estudio de validación.

El intervalo de trabajo del método para determinar talio va desde 0.25 a 10.0 mg/L, demostrando linealidad en este intervalo. El límite de detección del método tiene un valor de 0.0050 mg/L y el de cuantificación tiene un valor de 0.0250 mg/L.

La precisión y la incertidumbre fueron evaluadas en dos niveles de concentración a medida que aumenta la concentración evaluada disminuye el coeficiente de variación (precisión) y la incertidumbre.

En todos los niveles tenemos menos de 5 % de variación para la precisión de **repetibilidad** y reproducibilidad. La veracidad se evaluó en dos niveles demostrando que el sesgo del laboratorio no es significativo en los análisis.

La selectividad y la robustez fueron evaluadas demostrando que el método es selectivo y robusto.

Por último, se establecieron controles de calidad como parte del aseguramiento de calidad comparando los obtenidos de la validación con los resultantes del monitoreo de datos mediante gráficos de control permitiendo acotar más los rangos de aceptación de cada control de calidad.

### **OBJETIVO GENERAL**

- ✓ Implementar el método para la determinación de talio bajo la metodología ISO 11885: Water quality.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Sustentar la determinación espectrométrica del talio usando la metodología ISO 11885.
- ✓ Demostrar la capacidad del laboratorio para realizar el ensayo analítico mediante el estudio de validación.
- ✓ Evaluar los parámetros de validación requeridos mediante pruebas estadísticas de fuentes reconocidas.
- ✓ Establecer criterios de aseguramiento de calidad que permitan mantener bajo control los resultados emitidos para este método de ensayo.

# CAPITULO 1:

## MARCO TEÓRICO

### 1.1. TOXICIDAD DEL TALIO [2]

El talio está presente en el medio ambiente como consecuencia de procesos naturales y procedentes de fuentes debidas a actividades humanas. Está muy extendido en la naturaleza y se encuentra sobre todo en las menas de sulfuro de diversos metales pesados, aunque suele estar en concentraciones bajas. Sólo hay unas pocas zonas con concentraciones naturales de talio muy elevadas. La producción industrial es muy pequeña (el consumo industrial en todo el mundo en 1991 fue de 10-15 toneladas/año). En el pasado, el talio se produjo como producto secundario en la fundición de otros metales; sin embargo, desde el 1984 no se ha producido en EE. UU. En la actualidad, todo el talio proviene de importación y de reservas de talio. El talio y sus compuestos tienen una amplia variedad de aplicaciones industriales. Ahora se ha limitado rigurosamente su uso como insecticida. Sus principales aplicaciones están en las industrias eléctrica y electrónica y en la producción de vidrios especiales. Otro campo importante de aplicación es el uso de radioisótopos en medicina para la escintigrafía, así como el diagnóstico de melanomas y el uso de compuestos de ariltalio (III) en bioquímica.

## **1.2. DIRECTIVA RELATIVA A LAS NORMAS DE CALIDAD AMBIENTAL EN EL ÁMBITO DE LA POLÍTICA DE AGUAS [3]**

Según la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, establece normas de calidad ambiental relativas a la presencia, en las aguas superficiales, de sustancias o grupos de sustancias identificadas como prioritarias en razón del riesgo significativo que presentan para el medio acuático, o a través de él, y de otros contaminantes determinados.

Las sustancias prioritarias están definidas por la Directiva 200/60/CE (o Directiva marco de aguas), que establece una lista de 33 sustancias prioritarias, entre las cuales se encuentran el cadmio, el plomo, el mercurio, el talio y sus componentes, el benceno, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) e, incluso, el DDT total. Entre las sustancias prioritarias, 20 están clasificadas como peligrosas.

Las normas de calidad ambiental consideradas son límites de concentración; es decir, la cantidad de las sustancias en cuestión en el agua no debe superar determinados umbrales. Dos son los tipos de normas propuestas:

- ✓ Valor o concentración media anual de talio: el objetivo de esta norma es garantizar la calidad del medio acuático a largo plazo;
- ✓ Concentración máxima admisible de talio, medida de forma puntual: el objetivo de esta segunda norma es limitar los picos de contaminación a corto plazo.

Las normas de calidad propuestas difieren según se trate de aguas superficiales continentales (ríos y lagos) y de otras aguas superficiales (de transición, costeras y aguas territoriales). Además, se prevén normas específicas para los metales y determinadas sustancias.

Los Estados miembros deben velar por que se cumplan las normas citadas. También han de comprobar que la concentración de las sustancias consideradas no aumente de manera significativa en los sedimentos o en la biota pertinente.

La directiva prevé asimismo que los Estados miembros fijen zonas de mezcla, en las que se autorice la superación de las normas de calidad en la medida en que no afecten al cumplimiento de esas normas en el resto de las masas de aguas superficiales. Las zonas deben estar claramente delimitadas en los planes de gestión de las cuencas hidrográficas elaborados en virtud de la Directiva marco de aguas.

Para cada cuenca hidrográfica, los Estados miembros deben elaborar un inventario de emisiones, vertidos y pérdidas de las sustancias identificadas por la presente directiva. Partiendo de dicho inventario, la Comisión ha de comprobar si, de aquí a 2018, se cumplen los objetivos de reducción gradual de la contaminación debida a las sustancias prioritarias y de interrupción o supresión gradual de emisiones, vertidos y pérdidas de sustancias peligrosas prioritarias. La fecha límite propuesta para el cumplimiento del objetivo de interrupción es el año 2025.

### **1.3. ALCANCE DEL ESTÁNDAR INTERNACIONAL ISO 11885 [4]**

Este estándar internacional especifica un método para la determinación de metales totales y disueltos en diferentes matrices (agua subterránea, superficial, potable y residual) para los siguientes elementos Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr.

Tomando en cuenta las interferencias específicas y adicionales que ocurran, estos elementos también pueden ser determinados en digestiones de agua, lodos y sedimentos (por ejemplo: digestión de aguas como se indica en ISO 15587-1 o ISO 15587-2). El método es adecuado para concentraciones de material particulado en agua residual por debajo de los 2 g/L.

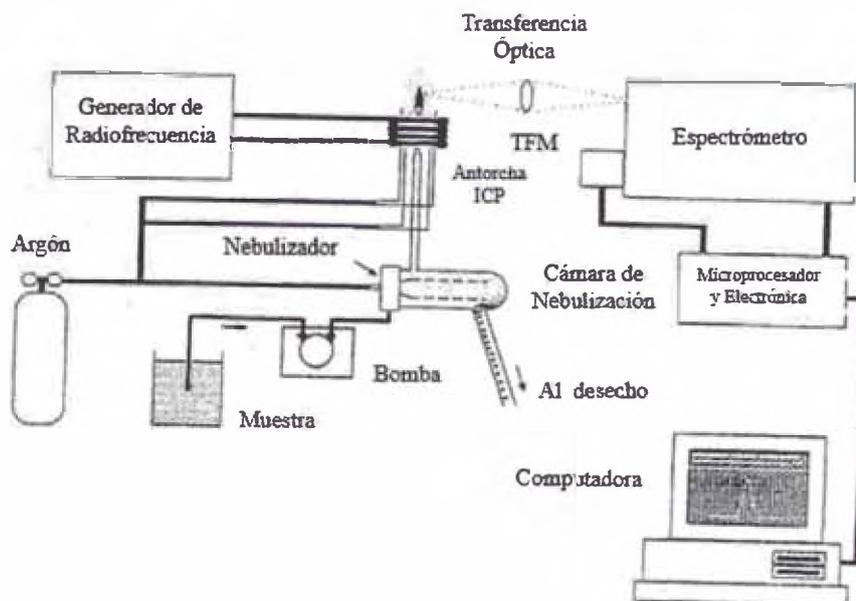
#### **1.4. PRINCIPIO DEL ESTÁNDAR INTERNACIONAL ISO 11885 [4]**

La base del método es la medida de emisión de luz mediante una técnica espectroscópica óptica. Las muestras son nebulizadas y el aerosol que se produce se transporta a la antorcha del plasma donde se produce la excitación. Los espectros característicos de emisión se producen por un plasma de acoplamiento inductivo (ICP) de radiofrecuencia. Los espectros son dispersados por un espectrómetro de rejilla y las intensidades de las líneas son almacenadas por un detector. Las señales que provienen del detector son procesadas y controladas por un sistema informático. Se usa una técnica adecuada para corrección de fondo para compensar las contribuciones de fondo variable para la determinación de traza de elementos.

#### **1.5. TÉCNICA ANALÍTICA: PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO – ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA (ICP – OES) [5]**

##### **1.5.1. INSTRUMENTACIÓN DE UN ICP-OES**

En la técnica de Plasma de Acoplamiento Inductivo-Espectrometría de Emisión Óptica, la muestra generalmente se transporta al instrumento como una corriente de muestra líquida. En el interior del instrumento, el líquido se convierte en un aerosol a través de un proceso conocido como nebulización. A continuación, el aerosol de la muestra se transporta al plasma donde es desolvatado, vaporizado, atomizado, excitado y/o ionizado por el plasma. Los átomos e iones excitados emiten su radiación característica que se elige mediante un dispositivo que ordena la radiación por longitud de onda. Se detecta la radiación y las señales electrónicas se convierten en información de concentración por los analistas. La figura N° 1.1 muestra una representación de la disposición de un instrumento típico de ICP-OES.



*Figura N° 1.1: Componentes mayoritarios y disposición de un instrumento típico de ICP-OES [5].*

## 1.5.2. INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA

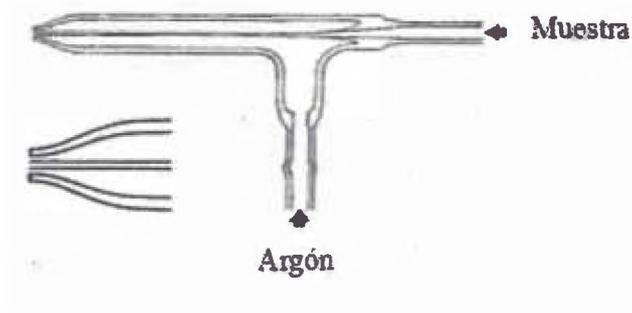
### Nebulizador

Los nebulizadores son dispositivos que convierten un líquido en un aerosol que puede ser transportado al plasma. El proceso de nebulización es uno de los pasos críticos en ICP-OES. El sistema ideal de introducción de la muestra sería uno que proporcione al plasma toda la muestra de tal forma que el plasma pueda ser reproducible para desolvatar, vaporizar, atomizar, ionizar y excitar. Debido a que solo son útiles pequeñas gotas en el ICP, la capacidad de producir pequeñas gotas para una amplia variedad de muestras determina en gran parte la utilidad de un nebulizador para ICP-OES.

La mayoría de nebulizadores comerciales para ICP son del tipo neumático. Estos nebulizadores utilizan flujos de gas a alta velocidad para crear un aerosol. El uso de nebulizadores neumáticos en ICP-OES sigue su uso y desarrollo en espectrometría de absorción atómica de flama, con una diferencia importante especial en

consideraciones de diseño. En absorción atómica de flama, el flujo de gas que se emplea a menudo para la nebulización es del orden de diez litros por minuto, mientras que el flujo de nebulización óptimo para un ICP es de un litro por minuto aproximadamente.

El tipo de nebulizador neumático comúnmente usado en AAS de flama, y por lo tanto uno de los primeros nebulizadores utilizados por ICP-OES, es el nebulizador concéntrico. Un nebulizador concéntrico típico usado por ICP-OES (nebulizador Meinhard) se muestra en la figura N° 1.2. En este nebulizador, la solución se introduce a través de un tubo capilar a una región de baja presión creada por un gas que fluye rápidamente al otro extremo del capilar. El gas a baja presión y alta velocidad se combina para convertir la solución en un aerosol.

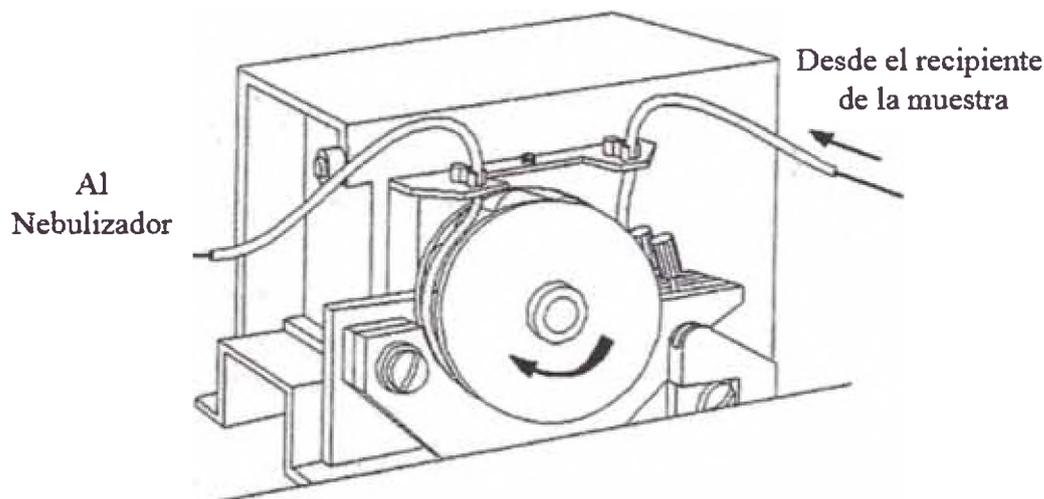


**Figura N° 1.2:** *Nebulizador concéntrico usado para ICP-OES [5].*

### Bomba peristáltica

Esta bomba utiliza una serie de rodillos que empujan la muestra en soluci3n a trav3s de una tubería usando un proceso conocido como peristalsis. La bomba por sí misma no está en contacto con la soluci3n, solo con la tubería que transporta la soluci3n desde el recipiente de la muestra al nebulizador. Por lo tanto, no es una preocupaci3n de posible contaminaci3n de la soluci3n con estos tipos de bombas.

La tubería especial que se utiliza con una bomba peristáltica debe ser compatible con la muestra que está pasando a trav3s de él. La mayoría de los tipos de tubería para bombas peristálticas son compatibles con un medio acuoso débilmente ácido. Sin embargo, el bombeo de soluciones fuertemente ácidas o disolventes orgánicos requiere por lo general el uso de tuberías hechas de materiales específicos. Los manuales del fabricante del instrumento ICP-OES a menudo incluyen guías para la selecci3n de la tubería adecuada. Si no se proporciona esta informaci3n, el analista debe consultar las tablas de resistividad química para seleccionar la tubería adecuada cuando se utilizan ácidos fuertes o disolventes orgánicos. La figura N° 1.3, muestra una bomba peristáltica usada en el equipo ICP-OES.

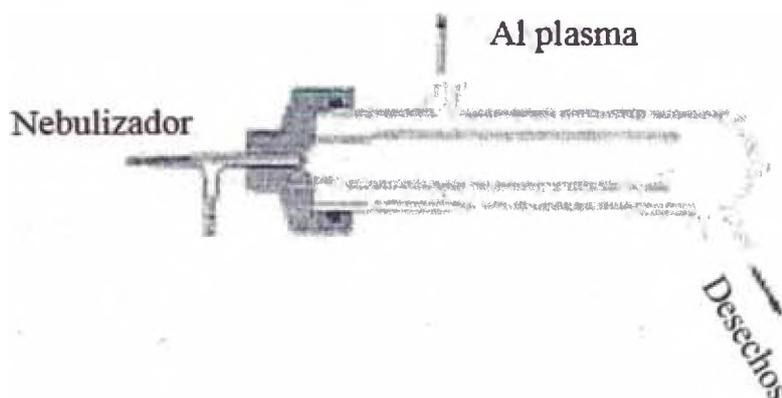


*Figura N° 1.3: Bomba peristáltica usado para ICP-OES [5].*

### Cámara de nebulización

Una vez que el nebulizador crea el aerosol de la muestra, esta debe ser transportada a la antorcha para que pueda ser inyectada al plasma. Debido a que se coloca una cámara de nebulización entre el nebulizador y la antorcha, sólo son adecuadas gotas muy pequeñas para inyectarlas al plasma. Algunos diseños típicos de cámara de nebulización para ICP se muestran en la figura N° 1.4. La función primaria de la cámara de nebulización es para eliminar gotas grandes de aerosol. El propósito secundario de la cámara de nebulización es para suavizar los pulsos que se producen durante la nebulización, a menudo debido al bombeo de la solución.

En general, las cámaras de nebulización para ICP están diseñadas para permitir el paso de gotas de 10 nm de diámetro aproximadamente o menor al plasma. Para los nebulizadores típicos, el volumen de gotas constituye alrededor del 1 - 5 % de la muestra que se introduce al nebulizador. El resto de la muestra 95-99 % se vierte en un recipiente de desechos. Las cámaras de nebulización fabricadas de materiales resistentes a la corrosión permiten al analista introducir muestras que contengan ácido fluorhídrico que podrían dañar las cámaras de nebulización de vidrio.



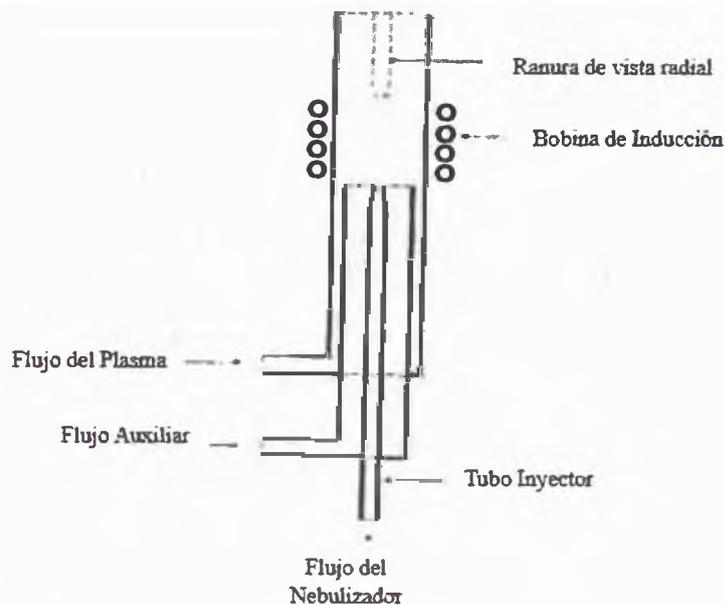
**Figura N° 1.4:** Cámara de nebulización usada en el ICP-OES [5].

### 1.5.3. PROCESO DE EMISIÓN

#### **Antorcha**

Las antorchas contienen tres tubos concéntricos para el flujo de argón y para la inyección de aerosol. El espacio entre los dos tubos externos se mantiene estrecho de manera que el gas que se introduce entre ellos fluye a alta velocidad. Esta cámara exterior también está diseñada para hacer que el gas alrededor de la cámara avance tangencialmente en espiral hacia arriba. Una de las funciones de este gas es mantener las paredes de la antorcha de cuarzo fría y por lo tanto, este flujo de gas conocido inicialmente como flujo refrigerante o flujo de plasma, ahora se llama flujo de gas "externo". Para los ICP de argón, el flujo de gas externo es generalmente cerca de 7 - 15 litros por minuto.

La cámara entre el flujo externo y el flujo interno envía un flujo de gas directamente al plasma en forma de toroide. Este flujo mantiene la descarga del plasma lejos de los tubos intermedios y de los inyectores y hace más fácil la introducción de la muestra en aerosol al plasma. En el funcionamiento normal de la antorcha, este flujo, conocido anteriormente como flujo auxiliar, ahora conocido como el flujo de gas intermedio, es de aproximadamente 1,0 L / min. El flujo intermedio se introduce por lo general para reducir la formación de carbono en la punta del tubo inyector cuando se están analizando muestras orgánicas. Sin embargo, también puede mejorar el rendimiento con muestras acuosas. Con algunas configuraciones de la antorcha y de introducción de muestra, el flujo intermedio puede ser tan alta como 2 o 3 L / min o no se utiliza en absoluto. La figura N° 1.5, muestra el esquema de una antorcha usada en el ICP-OES.



*Figura N° 1.5: Esquema de una antorcha usada en el ICP-OES [5].*

### Generador de radiofrecuencia

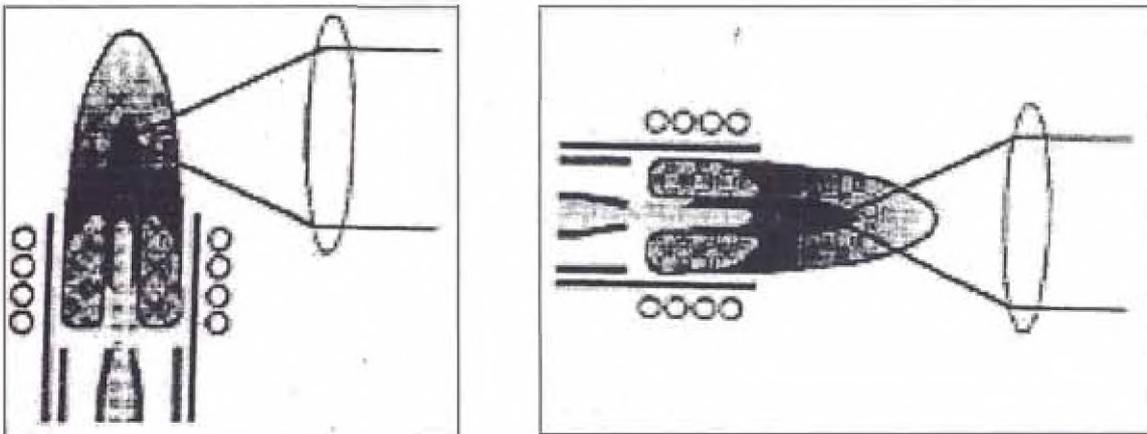
El generador de radiofrecuencia (RF) es un dispositivo que proporciona la energía para la generación de la descarga y sostenimiento del plasma. Esta potencia, típicamente varía de 700 a 1500 vatios aproximadamente, se transfiere a través de una bobina de inducción que rodea la parte superior de la antorcha y al gas del plasma. La bobina de inducción, que actúa como una antena para transferir la potencia de RF al plasma, se hace generalmente de tubería de cobre y se enfría con agua o gas durante la operación.

La mayoría de los generadores de RF utilizados para ICP-OES operan a una frecuencia que varía entre 27 y 56 MHz. Tradicionalmente, muchos generadores de ICP se hacían funcionar a 27.12 MHz. Sin embargo, un creciente número de instrumentos ahora operan a 40.68 MHz debido a la mejora en la eficiencia de acoplamiento y reducción de la intensidad de emisión de fondo realizado a estas frecuencias.

#### 1.5.4. COLECCIÓN Y DETECCIÓN DE EMISIÓN

##### Óptica de transferencia

La radiación de emisión de la región del plasma conocida como la zona analítica normal (NAZ) es analizada para la medición espectrométrica. Hasta hace poco, la zona analítica se observó desde el lado del plasma que opera en una orientación vertical como se muestra en la figura N° 1.6. Este enfoque clásico de la espectroscopia de ICP se conoce como vista radial o lateral del plasma. A principios de la década de 1990, se comercializó una nueva disposición de la zona analítica normal del ICP. El plasma se hizo girar a una posición horizontal y la zona del extremo del plasma se observa cómo se ilustra en la figura N° 1.7. Esta configuración se conoce como vista axial del ICP. Recientemente, se han introducido instrumentos que combinan tanto la vista radial y axial, llamados de doble vista.



*Figura N° 1.6: Vista lateral del ICP* *Figura N° 1.7: Vista horizontal del ICP*  
[5].

No tiene importancia si la configuración del ICP tiene vista de tipo radial o axial, por lo general la radiación se recoge mediante el enfoque óptico de una lente convexa o un espejo cóncavo. Esta óptica a continuación, enfoca la imagen del

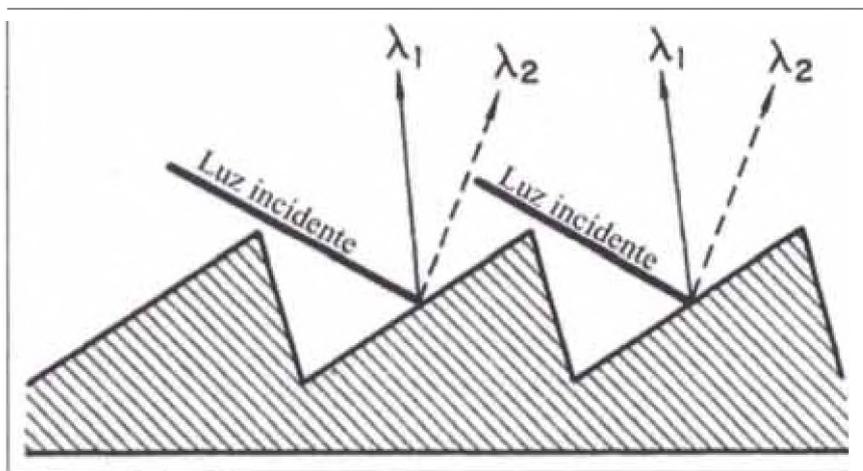
plasma sobre la rendija de entrada del dispositivo de dispersión de longitud de onda o espectrómetro. En algunos instrumentos configurados de vista lateral, el enfoque de la óptica utiliza una combinación de espejos que permiten medir la emisión a diferentes alturas en el interior del plasma. Este ajuste de la altura hace que la vista sea más flexible en el instrumento, aunque no es necesario para la mayoría de los análisis. (Para fines de ICP, la vista, es la capacidad de medir la emisión a diferentes alturas y es irrelevante para la mayoría de aplicaciones. Sin embargo, la capacidad de ajustar el espejo simplifica alinearla antorcha).

### **Fuentes de dispersión para longitud de onda**

El siguiente paso en ICP-OES es la separación de la radiación emitida por un elemento con la radiación emitida por otros elementos y moléculas. Esta separación de la emisión se puede hacer de varias maneras. La dispersión física por una rejilla de difracción a diferentes longitudes de onda es de lejos la más común. Otros dispositivos comunes menos usados incluyen prismas, instaladores e interferómetros. Dado que, hasta la década de 1990, la mayoría de los análisis en ICP-OES se llevaron a cabo utilizando dispositivos de dispersión basados en rejillas de difracción, la siguiente discusión se limitará a los instrumentos convencionales basados mayormente en su uso. Sin embargo, hay un dispositivo de dispersión de longitud de onda adicional, llamado rejilla Echelle, que se ha convertido desde la década de 1990 en uno de los componentes más importantes de los instrumentos de ICP.

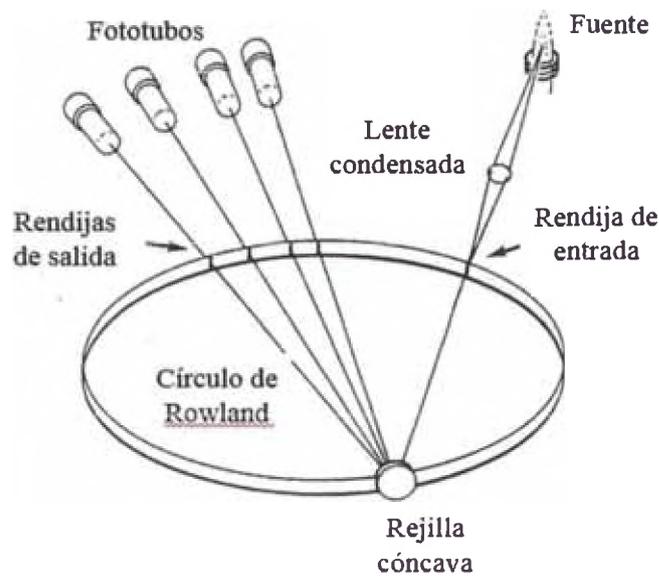
Una rejilla de difracción reflexión es simplemente un espejo con líneas muy juntas impresas o grabadas en su superficie. La mayoría de las rejillas utilizadas en instrumentos de ICP-OES tienen una línea, o ranura, con una densidad de 600 a 4.200 líneas por milímetro. Cuando la luz incide sobre una rejilla, se difracta en un ángulo que depende de la longitud de onda de la luz y de la densidad de líneas de la rejilla. En general, cuanto mayor sea la longitud de onda y más alta sea la densidad de las líneas, mayor será el ángulo de difracción. La figura N° 1.8 muestra gráficamente los caminos que tomarían los rayos de luz a dos longitudes de onda diferentes cuando sean difractadas por una rejilla.

Para separar previamente la luz policromática, la rejilla se incorpora en un instrumento óptico llamado espectrómetro. La función del espectrómetro es para formar un haz de luz bien definido, dispersar la longitud de onda en base a una rejilla, y enfocar la luz dispersada sobre un círculo o plano de salida. En otras palabras, el espectrómetro recibe luz blanca o radiación policromática y se dispersa en una radiación monocromática. Se utiliza una o más ranuras en el círculo o plano de salida para permitir que ciertas longitudes de onda pasen al detector mientras se bloquean otras longitudes de onda.



**Figura N° 1.8:** Separación de la luz en dos longitudes de onda por una rejilla de difracción [5].

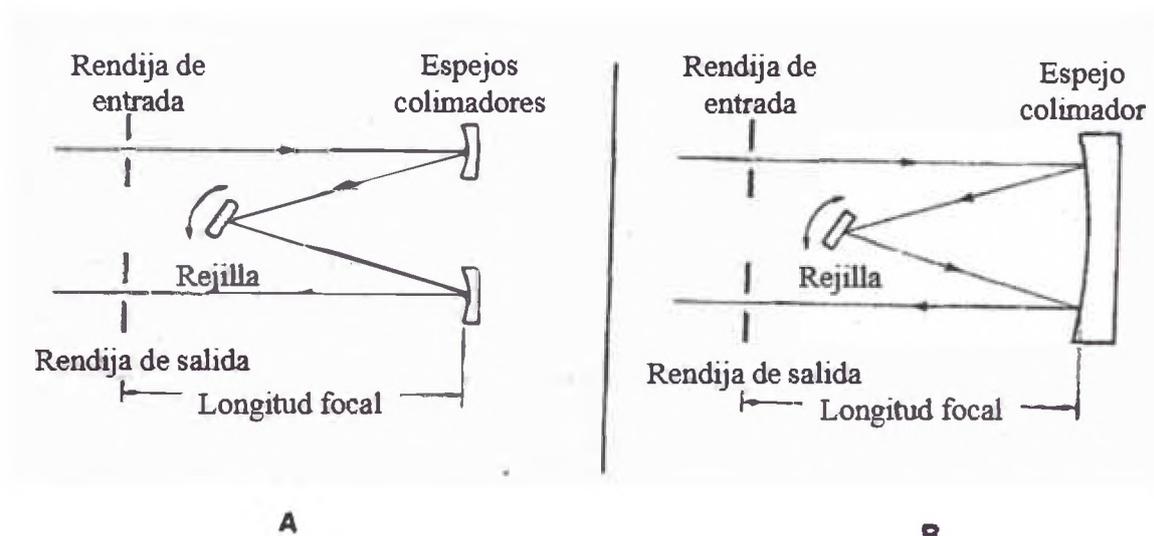
La radiación monocromática que se difracta de la rejilla se compone principalmente de longitudes de onda representativas de la luz emitida por una especie elemental particular o molecular en el ICP. Pero, no es muy diferente a los instrumentos musicales que producen armónicos de sonido, la rejilla produce armónicos de luz que se llaman órdenes espectrales. Por ejemplo, si la luz difractada de una rejilla a una longitud de onda de 200 nm, conocida como radiación de primer orden, es posible que la radiación podría ser observada a 400 nm, un armónico de la luz a 200 nm. Esta longitud de onda mayor se conoce como la línea de segundo orden que a menudo se conoce como 2°. De hecho, un tercer armónico de la longitud de onda a 200 nm puede ser observada a 600 nm o radiación de tercer orden (3°).



**Figura N° 1.9: Montaje de Paschen-Runge usado en un círculo policromador de Rowland [5].**

Análisis multielemental, la medición de varios elementos de la misma muestra, se lleva a cabo con dispositivos de dispersión convencionales de dos formas básicas. Cuando se emplean varias rendijas de salida y detectores en el mismo espectrómetro, el dispositivo se conoce como un policromador. Cada rendija de salida de un policromador se alinea con una línea de emisión atómica o iónica para un elemento específico para permitir el análisis de varios elementos de manera simultánea. Para policromadores convencionales, el diseño más popular es la montura de Paschen-Runge (Figura N° 1.9). Este espectrómetro consta de una rendija de entrada, una rejilla cóncava, y múltiples rendijas de salida, todo en la periferia de lo que se conoce como un círculo de Rowland. Un monocromador, por otro lado, usa normalmente sólo una rendija de salida y un detector. Los monocromadores usan el escaneo rápido para análisis multielemental, o de giro, de una línea de emisión a otra. Esto se logra ya sea cambiando el ángulo de la rejilla de difracción, girando o moviendo el detector en el plano de salida del monocromador mientras se deja la rejilla en una posición fija. Cuando los monocromadores giran entre las líneas con suficiente velocidad, son posibles los análisis rápidos y secuenciales multielemental.

Para monocromadores convencionales, se denominan monturas de Czerny-Turner y Ebert (Figura N° 1.10). Estos espectrómetros compactos tienen una rendija de entrada, una rejilla plana, ya sea uno (Ebert) o dos espejos (Czerny-Turner) para colimar y enfocar la luz, y una rendija de salida simple.



**Figura N° 1.10:** Monturas de monocromadores Czerny-Turner (A) y Ebert (B) [5].

Los instrumentos de ICP-OES basados en policromadores y monocromadores tienen cada uno sus propias ventajas y desventajas relativas. Con los policromadores, cada línea de emisión se puede observar durante todo el período de introducción de muestra, y teóricamente, se puede analizar varias muestras en un intervalo corto de tiempo. Se requiere la misma cantidad de tiempo para determinar cinco elementos como lo hace con treinta. Por lo tanto, los policromadores tienen una tasa alta de rendimiento de la muestra. Debido a que los policromadores convencionales tienen una rendija de salida y un PMT para cada línea espectral en el sistema, que son generalmente limitados, a causa de los requerimientos de espacio, las rendijas de salida son de 48-64. Sin embargo, la mayoría de policromadores están programados de 20 a 30 líneas espectrales.

Debido a que el arreglo de la línea espectral para policromadores es fijo, se pueden aplicar correcciones de interferencias espectrales al analito sólo si una línea

espectral para el elemento que está haciendo de interferente se incluya en el arreglo. Si una línea espectral para la línea de interferencia no está incluido, puede ser necesario omitir los resultados para el analito particular.). Aunque es posible modificar la selección de líneas espectrales en el laboratorio del policromador, generalmente es difícil, en particular es costoso y consume tiempo para sistemas que contienen un gran número de rendijas de salida.

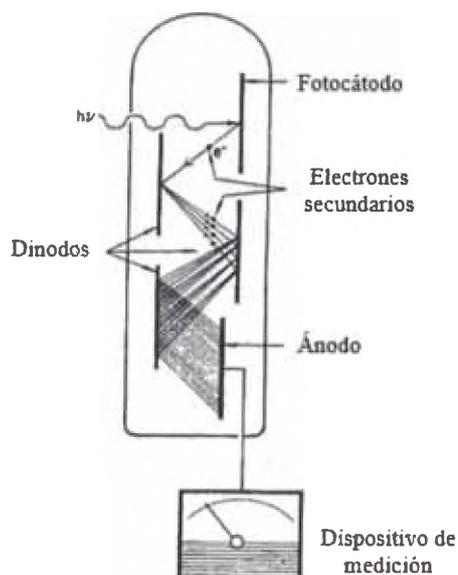
La ventaja más importante de los sistemas en base a monocromadores es su flexibilidad espectral. Por esto nos referimos a la capacidad de elegir, en cualquier momento, cualquier longitud de onda dentro del rango del monocromador. Es claro, la flexibilidad espectral de un instrumento ICP-OES en base a un monocromador porque permite la determinación de cualquier elemento cuya emisión puede ser medida por la técnica. También, debido a su capacidad de escaneo, los instrumentos basados en monocromadores son mucho más adecuados para la aplicación de las técnicas complejas de corrección de fondo a menudo necesario para ICP-OES. Además, la exploración de la región alrededor de la línea del analito o medida simultánea de las inmediaciones de la línea ayuda a validar el resultado analítico Sin embargo, ya que los elementos se tratan secuencialmente, los monocromadores requieren grandes cantidades de muestra y tienen un bajo rendimiento de la muestra que los sistemas policromadores. En general, para monocromadores, si una línea espectral muestra interferencia espectral del analito, se sugiere buscar una línea libre de interferencias.

La mayoría de las líneas de emisión analíticamente útiles para ICP-OES están en la región de 190 - 450 nm; por lo tanto, los espectrómetros utilizados para ICP-OES generalmente se optimizan para el funcionamiento en esta región de longitudes de onda. Sin embargo, también hay algunas líneas de emisión importantes para ICP entre 160 y 190 nm y por encima de 450 nm. Desafortunadamente, la radiación electromagnética en la región de longitudes de onda de 160 - 190 nm se absorbe fácilmente por las moléculas de oxígeno, y los instrumentos deben estar especialmente diseñado para eliminar el aire del espectrómetro para observar las emisiones en esta región de longitud de onda. La extracción de oxígeno del

espectrómetro se hace ya sea por purga con un gas, normalmente nitrógeno o argón, que no absorbe la emisión, o eliminar el aire del espectrómetro con un sistema de vacío. Recientemente, se han incorporado a la óptica nitrógeno líquido a presión atmosférica y un catalizador para depurar el nitrógeno reciclado.

### **Detector**

Una vez que la línea de emisión adecuada ha sido separada del espectrómetro, el detector y sus componentes electrónicos asociados se utilizan para medir la intensidad de la línea de emisión. El detector más utilizado para ICP-OES es el tubo fotomultiplicador (PMT, por sus siglas en inglés photomultiplier tube). El PMT es un tubo de vacío que contiene un material fotosensible, llamado el fotocátodo, que expulsa electrones cuando es golpeado por la luz. Estos electrones emitidos son acelerados hacia un dinodo que expulsa dos a cinco electrones secundarios para cada uno de los electrones que impactan su superficie. Los electrones secundarios impactan a otro dinodo, expulsando más electrones que aún impactan otro dinodo, causando un efecto multiplicativo en el trayecto. Los PMT típicos contienen de 9 a 16 dinodos por etapas. El paso final de la colección de los electrones secundarios es del último dinodo al ánodo. Se pueden almacenar  $10^6$  electrones secundarios como resultado de un solo fotón que impacta el fotocátodo de un PMT de nueve dinodos. La corriente eléctrica medida en el ánodo se usa después como una medida relativa de la intensidad de la radiación que llega al PMT.



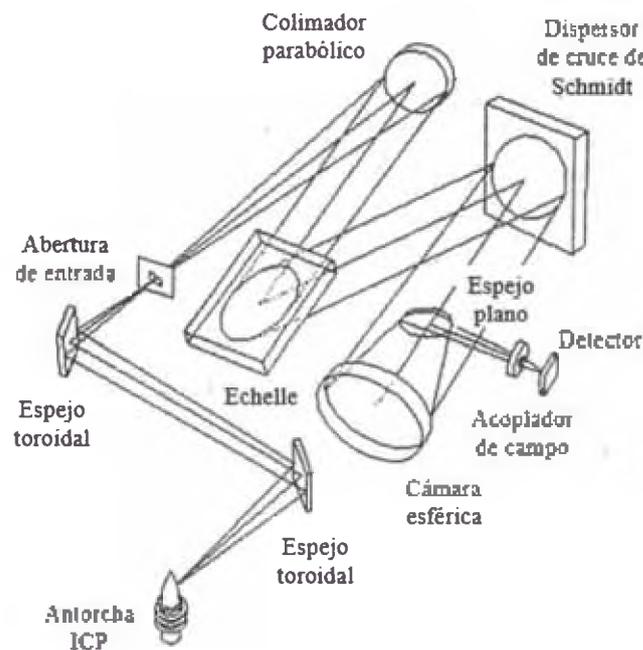
**Figura N° 1.11: Disposición de un fotocátodo, dinodo y ánodo de un tubo fotomultiplicador (PMT [5]).**

La figura N° 1.11 muestra esquemáticamente cómo un PMT amplifica la señal producida por un fotón que impacta a un fotocátodo. Las principales ventajas del PMT sobre otros dispositivos de detección son; se puede usar para medir la luz en un rango relativamente amplio de longitudes de onda, se puede amplificar los niveles de emisión muy débiles, y su rango de respuesta se puede extender a más de nueve órdenes de magnitud en intensidad de la luz.

### **Instrumentación del ICP en base a rejillas Echelle**

Dispositivos de dispersión de longitud de onda. Además del dispositivo de dispersión clásico, la rejilla de difracción, hay otro componente óptico, el prisma, que dispersa la radiación policromática en sus longitudes de onda características. De hecho, el instrumento utilizado por Kirchhoff y Bunsen en la década de 1860 para la detección de los cuatro elementos nuevos, Cs, Rb, Tl, e In, incorporó un prisma para dispersar la radiación policromática de la llama de Bunsen en radiación monocromática.

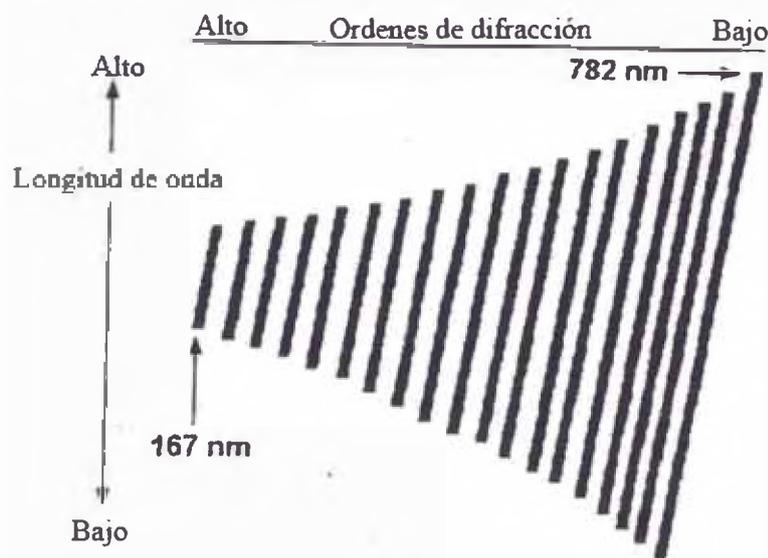
En los últimos años, se ha demostrado que se pueden obtener ciertas ventajas mediante la combinación de dos sistemas característicos de dispersión tales como, una rejilla de difracción y un prisma o dos rejillas de difracción. Los dos componentes ópticos se colocan perpendiculares entre sí. La rejilla Echelle separa la radiación policromática por longitudes de onda y produce múltiples órdenes espectrales que se superponen. El segundo dispositivo de dispersión, como una rejilla con una densidad mayoritaria de 350 gr/mm o un prisma, se separa o dispersan las órdenes de cruce superpuestas en un patrón bidimensional conocido como un Echellograma. Una configuración óptica típica para este tipo de espectrómetro Echelle se ilustra en la figura N° 1.12. Una vista bidimensional de los resultados uno de la longitud de onda del plano de salida y en el otro el orden espectral se muestran en la figura N° 1.13.



**Figura N° 1.12: Montaje óptico Echelle [5].**

Los espectrómetros en base a rejillas Echelle ofrecen algunas ventajas distintas sobre los espectrómetros convencionales. En primer lugar, la óptica ofrece una muy buena eficiencia en cada una de las órdenes espectrales. Las rejillas de difracción convencionales se optimizan por lo general a una longitud de onda particular,

conocido como la longitud de onda de emisión, y para un fin en particular, que es generalmente la de primer orden. En segundo lugar, el sistema cuenta con una excelente resolución, ya que se utiliza generalmente en las órdenes espectrales superiores. (La Mejora en la resolución se muestra cada vez con el incremento del orden.) Debido al uso de órdenes más superiores con buena resolución, se puede reducir el tamaño físico del instrumento dejando de este modo una pequeña huella al instrumento.



**Figura N° 1.13:** Plano de salida que ilustra el arreglo bidimensional producido por la montura Echelle [5].

El patrón bidimensional de Echelle como consecuencia del diseño óptico del espectrómetro Echelle se puede expandir para completar un área superficial más grande o reducir un área más pequeña. Para la versión expandida, hay suficiente área superficial bidimensional para la detección del PMT convencional. Por otro lado, el

área más pequeña se presta muy bien para el uso de dispositivos de detección de arreglo avanzado.

## **1.6. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO**

Un método debe ser validado cuando es necesario demostrar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso de un problema analítico en particular. Por ejemplo, en la cláusula 5.4.5.2 de la Norma ISO / IEC 17025 [6] indica que un laboratorio debe validar:

- ✓ Métodos no normalizados;
- ✓ Métodos desarrollados o diseñados por el laboratorio;
- ✓ Métodos normalizados utilizados fuera de su alcance de aplicación previsto;
- ✓ Ampliaciones o modificaciones de los métodos normalizados.

La validación debe ser tan extensa como sea necesario para cumplir con los requisitos relacionados al uso y aplicación [7]. El alcance de la validación dependerá de la aplicación, la naturaleza de los cambios efectuados, y las circunstancias en que un método se va a utilizar.

La validación también se requiere cuando es necesario demostrar la equivalencia de los resultados obtenidos por dos métodos de ensayo, por ejemplo, un método recientemente desarrollado y un método estándar existente.

Para un método de ensayo por ICP-OES es necesario los parámetros mencionados en la tabla N° 1.1: Parámetros de validación para un método espectrométrico.

**Tabla N° 1.1: Parámetros de validación para un método espectrométrico.**

PARÁMETRO	VALIDACIÓN COMPLETA	VALIDACIÓN PARCIAL
Rango de trabajo / linealidad	✓	✓
Límite de detección y cuantificación	✓	✓
Sensibilidad	✓	✓
Precisión reproducibilidad	✓	✓
Precisión repetibilidad	✓	✓
Veracidad (sesgo)	✓	✓
Selectividad	✓	--
Robustez	✓	--
Incertidumbre	✓	✓

### 1.6.1. PLANIFICACIÓN DE LA VALIDACIÓN [8]

Realizar la implementación y la posterior validación de un método de ensayo nos lleva a organizar una serie de actividades preliminares dependiendo del método a validar, es decir, una planificación que permita evaluar desde los recursos en infraestructura y materiales necesario, la capacitación del personal de manera de cumplir con los requerimientos de la NTP-ISO/IEC 17025: 2006, como se indica en la siguiente *Tabla N° 1.2: Actividades involucradas a la implementación de un ensayo analítico.*

**Tabla N° 1.2: Actividades involucradas a la implementación de un ensayo analítico.**

ACTIVIDADES	2013									
	E	F	M	A	M	J	J	A	S	O
Revisión y evaluación del método	X	X								
Instalaciones del laboratorio	X	X		X						
Compra de reactivos estándares de calibración		X	X	X	X					
Compra de equipos y materiales		X	X	X	X	X				
Compra de materiales de referencia				X	X	X				
Capacitación del personal				X	X	X	X			
Implementación de documentos						X	X			
Calibración de equipos y material volumétrico						X	X			
<b>Validación del método de ensayo</b>							X	X	X	
Auditoria Interna								X	X	
Auditoria de Acreditación									X	X

Por consecuencia la ejecución de los parámetros de validación tiene la siguiente programación como tenemos en la *tabla N° 1.3: Planificación de la ejecución de los parámetros de validación.*

**Tabla N° 1.3: Planificación de la ejecución de los parámetros de validación.**

PARÁMETRO	2013		
	A	M	J
Rango de trabajo / linealidad	✓		
Límite de detección y cuantificación	✓		
Sensibilidad	✓		
Precisión reproducibilidad		✓	
Precisión repetibilidad		✓	
Veracidad (sesgo)		✓	
Selectividad			✓
Robustez			✓
Incertidumbre		✓	

### 1.6.2. CRITERIOS PARA LA REVALIDACIÓN [9]

La revalidación del método se efectuará cuando se modifique alguna variable como puede ser:

- ✓ Cambio en el equipo espectrométrico.
- ✓ Variación de las condiciones o ubicación del área de trabajo.
- ✓ Cuando se cambia a un analista participante o se autoriza a uno nuevo.
- ✓ Alteraciones en el procedimiento del método de ensayo.
- ✓ Cuando ha transcurrido tres años de la validación, se verificará la veracidad y precisión del método.

La revisión de la validación se efectuará anualmente a fin de verificar que el procedimiento analítico continúa cumpliendo con las exigencias del fin para el que se ha propuesto.

### **1.6.3. INFORME DE VALIDACIÓN [9]**

El informe de validación es el documento de presentación con el cual el laboratorio resume todo el proceso de validación y consta de las siguientes partes:

- a) Información General:** Entre las más importantes tenemos:
  - ✓ Objetivos.
  - ✓ Alcance del método propuesto.
  - ✓ Norma de Referencia.
  - ✓ Modificaciones efectuadas.
  - ✓ Equipo de personas involucradas en el estudio.
  - ✓ Fecha del estudio y de vigencia de la validación.
- b) Identificación de materiales, reactivos y equipos empleados mencionando sus características principales.**
- c) Parámetros de validación:** Breve descripción de las pruebas estadísticas empleadas para los parámetros y lo que se desea obtener para cumplir con dichas prueba.
- d) Resultados de los parámetros de validación:** Presentación de los resultados finales de las pruebas.
- e) Criterios de aseguramiento de calidad:** Resumen de los criterios obtenidos a partir de los resultados de la validación.
- f) Criterios de revalidación.**
- g) Frecuencia de revalidación.**
- h) Conclusiones.**

## 1.7. PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

La validación de un método de ensayo involucra el estudio de parámetros descritos a continuación y puede ser necesario evaluar todos o una parte de ellos dependiendo del tipo de método de ensayo con la finalidad de cumplir con el requisito 5.4.5.2 de la NTP ISO/IEC 17025:2006.

### 1.7.1. LINEALIDAD Y RANGO DE TRABAJO [10]

La linealidad, se determina por la medición de las respuestas de una serie de patrones de concentración conocida dentro del rango de interés, para establecer el mejor ajuste de la recta de regresión se emplea el método de los mínimos cuadrados. Se calcula el valor del intercepto, la pendiente de la recta y la varianza de los puntos alrededor de esta.

El rango de trabajo, es el intervalo entre la más alta y más baja concentración del analito en la muestra, para la cual se ha demostrado que el método analítico tiene un nivel apropiado de precisión, veracidad y linealidad.

#### **Verificación**

- a) Preparar soluciones estándar según lo indicado en cada método para elaborar la curva de calibración (mínimo 3 curvas independientes) para evaluar los estimadores de regresión (Coeficiente de regresión lineal, Pendiente e Intercepto de las tres curvas en conjunto) en un intervalo de confianza dado (95 %).
- b) También se puede preparar muestras enriquecidas a distintos niveles de concentración mínimo 3 niveles con 3 réplicas independientes para evaluar los estimadores de regresión (Coeficiente de regresión lineal, Pendiente e Intercepto de las tres curvas en conjunto) en un intervalo de confianza dado (95 %) y observar el efecto de matriz.
- c) Graficar la respuesta de la medición, contra la concentración del analito. Se

verifican datos con comportamiento atípico mediante mediciones adicionales.

- d) Realizar un análisis de varianza de la regresión lineal
- e) Calcular y graficar los residuos (valor real de la concentración – el calculado por la ecuación de regresión para cada valor de X)

### **Criterios de aceptación**

Se confirma la linealidad si se cumplen los siguientes criterios:

- a) Que el Coeficiente de correlación lineal ( $r$ ) debe ser mayor a 0,999

Nota: Para ensayos por HPLC el Coeficiente de determinación debe ser mayor a 0,99 y para ensayos de absorción atómica mayor a 0.995

- b) El Análisis de varianza de la regresión lineal debe demostrar:

- ✓ Paso del intercepto por cero.
- ✓ La pendiente sea igual a 1.

En un intervalo de confianza dado (95 %).

- c) Distribución aleatoria de los residuos (Tendencias sistemáticas son indicativas de no linealidad).

## **1.7.2. DETERMINACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO**

### **Utilizando concentraciones menores a la concentración más baja de la curva**

Los límites de detección y de cuantificación serán estimados a partir de la curva de regresión utilizada en el método y de otra curva de regresión de concentraciones de analito menores al estándar más bajo de la curva, cercanas a cero, de la siguiente manera:

$$y = mx + b \dots (1.1)$$

Donde: m es la pendiente y b es el intercepto

1. Se determina la pendiente de la curva de calibración, a partir de los estándares que indica el método. Se obtiene (b)
2. Se prepara concentraciones menores de analito y se leen por triplicado, determinándose el área media y la desviación estándar de cada punto.
3. Se obtiene otra curva de calibración entre las concentraciones menores y el promedio de las señales y se calcula la respuesta a concentración cero de la curva (Ybl).
4. Se hace un análisis de regresión entre las concentraciones menores y las desviaciones estándar de cada punto y se calcula la desviación estándar de la respuesta a concentración cero (Sbl).
5. Luego se determina los límites de la siguiente manera:

$$\text{Límite de Detección} = (Ybl + 3 Sbl) / b \quad \dots (1.2)$$

$$\text{Límite de Cuantificación} = (Ybl + 10 Sbl) / b \quad \dots (1.3)$$

**Si el método lo indica se realizará como en el ítem anterior.**

#### **Utilizando blancos de reactivos fortificados**

##### **a) Límite de detección del instrumento (LDI).**

Se preparan 10 soluciones de blancos según el desarrollo de la metodología. Una vez preparadas las soluciones se llevan a cabo las mediciones de cada una y posteriormente se calcula la desviación estándar de cada grupo de datos. Entonces:

$$\text{LDI} = 3 * \text{DS} \quad \dots (1.4)$$

Donde:

LDI: Límite de detección del Instrumento.

DS: Desviación Estándar de las lecturas

b) Límite de detección del método (LDM).

Se prepara una solución del analito de interés que contenga una concentración de 2,5 a 5 veces el LDI y se analiza como mínimo 7 veces utilizando el método analítico completo.

$$\text{LDM} = t * \text{DS} \quad \dots (1.5)$$

Donde:

t = Valor de la "T" de Student a un intervalo de confianza del 99 % y una desviación estándar estimada para n-1 grados de libertad, t= 3.14 para 7 réplicas.

DS = Desviación estándar de las réplicas del análisis (analito). Se verifica el límite de detección calculando, mediante la siguiente relación:

$$\text{LM calculado} < \text{Bk-fortificado} < 5 \times \text{LDM calculado}$$

c) Límite de Cuantificación.

$$\text{LDC} = 3 * \text{LDM} \quad \dots (1.6)$$

$$\text{LDC} = 5 * \text{LDM} \quad \dots (1.7)$$

**Utilizando blanco de la muestra con adición de la menor concentración aceptable del analito**

a) Límite de detección del instrumento (LDI).

Se preparan 7 soluciones de blancos fortificados con la adición de menor concentración aceptable de analito según el procedimiento del método analítico. Una

vez preparadas las soluciones se llevan a cabo las mediciones de cada una y posteriormente se calcula la desviación estándar del grupo de datos.

Entonces:

$$\text{LDI} = 0 + t_s \dots (1.8)$$

Donde:

LDI: Límite de detección del Instrumento.

t: Valor estadístico de la t de Student para un nivel de confianza del 99 % (  $t = 3.14$  para 7 réplicas).

s= Desviación estándar de los blancos de muestra con adición.

**b) Límite de detección del método (LDM).**

El LDM se calcula como sigue:

$$\text{LDM} = t_{(n-1,1-\alpha)} \times (s) \dots (1.9)$$

Donde:

$t_{(n-1,1-\alpha)}$  = Valor estadístico de t (Student) para  $(1-\alpha) \times 100$  % nivel de confianza y  $(n-1)$  grados de libertad; ( $t_{(n-1,1-\alpha)} = 3.143$ )

s= Desviación estándar de las réplicas del análisis

**c) Límite de Cuantificación.**

$$\text{LC} = 10 \times s \dots (1.10)$$

Donde:

s= Desviación estándar de las réplicas del análisis

### 1.7.3. DETERMINACIÓN DE LA PRECISIÓN [11]

Para determinar la precisión del método, se realizara con cualquiera de las siguientes condiciones:

#### **Reproducibilidad**

Determinada en pruebas interlaboratorios (diferente laboratorio, analista, días, equipos, proveedores, reactivos, etc).

#### **Repetibilidad**

Determinada en pruebas intralaboratorios (mismo analista, mismo equipo, intervalo corto de tiempo de análisis y mismos reactivos).

#### **Precisión intermedia**

Determinada en el mismo laboratorio pero con diferentes analistas y diferentes días.

Los estadísticos de precisión a calcular a partir de los datos obtenidos (5.5) serían:

- ✓ **Desviación estándar de Repetibilidad ( $S_r$ ):** Es la desviación estándar de los resultados de ensayo obtenidos (5.5) en condiciones de Repetibilidad.
- ✓ **Desviación estándar de Reproducibilidad ( $S_R$ ):** Es la desviación estándar de los resultados de ensayo obtenidos (5.5) en condiciones de Reproducibilidad.
- ✓ **Desviación estándar relativa ( $RSD_R$ )**

#### **Verificación**

Se calcula de la siguiente manera:

$$RSD_R = \frac{S_R}{\bar{X}} \times 100 \% \dots (1.11)$$

Y el valor teórico del  $RSD_R$  de Horwitz se calcula de la siguiente manera:

$$RSD_R = 2^{[1-0.5 \times \log(\text{Concentracion})]} \dots (1.12)$$

La concentración a reemplazar en la fórmula de  $RSD_{\text{Horwitz}}$  dependerá de las unidades en que se encuentre el analito en estudio, según como se indica en la tabla N° 1.4:

**Tabla N° 1.4: Concentración de la fórmula de Horwitz que dependen de la unidad.**

Concentración	Unidad	Concentración* $RSD_{\text{Horwitz}}$
X	g/100g	X*0.01
X	mg/100g	X*0.00001
X	mg/Kg	X*0.000001
X	µg/100g	X*0.00000001
X	µg/Kg	X*0.000000001

**Criterios de Aceptación:** Los resultados serán precisos si el  $RSD_R$  calculado es menor o igual que el  $RSD_R$  teórico de Horwitz.

**Para los datos no paramétricos los estadígrafos de precisión previos a definir pueden ser: diferencia intercuartil, rango, desviación estándar de la mediana, precisión Z-score robusto.**

NOTA: Si el analito a determinar se encuentra en rangos muy amplios, la precisión se determinara en dos o más niveles con la finalidad de estimar el grado de dispersión de los resultados en cada uno de ellos, debiendo obtenerse como mínimo 10 datos en cada nivel por Analista.

#### 1.7.4. DETERMINACIÓN DE LA VERACIDAD [11]

La veracidad, se determinará mediante ensayos de recuperación, adición de patrón, comparación con otro método de exactitud conocida, comparación con materiales o muestras de referencia certificada o mediante pruebas interlaboratorios.

##### **Ensayos de recuperación o adición de patrón**

La recuperación del analito se puede estimar por el análisis de muestras adicionadas con cantidades conocidas del mismo. Estas muestras pueden ser adicionadas en el rango en el que se encuentra el analito normalmente o en los diferentes niveles en el que se encuentra este.

##### **Verificación**

Se realizará calculando el porcentaje de recuperación según la siguiente fórmula:

$$(\%)Recuperacion = \left( \frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad \dots (1.13)$$

$C_1$  = Concentración determinada de la muestra adicionada o Patrón.

$C_2$  = Concentración determinada de la muestra no adicionada.

$C_3$  = Concentración adicionada.

### Criterios de aceptación

El método tendrá recuperación aceptable si el porcentaje de la recuperación se encuentra dentro de los rangos indicados en la Tabla N° 1.5 o en los rangos establecidos por el método. El método tendrá recuperación aceptable si el valor estadístico p-value es mayor que el nivel de significancia ( $\alpha = 0.05$ ).

**Tabla N° 1.5** *Recuperación para diferentes concentraciones*

Concentraciones	Promedios de recuperación %
100 %	98-102
10 %	98-102
1 %	97-103
0.1 %	95-105
100 ppm	90-107
10 ppm	80-110
1 ppm	80-110
100 ppb	80-110
10 ppb	60-115
1 ppb	40-120

### Mediante comparación con otros métodos de análisis

#### Verificación

Si existe un método de referencia, podemos comparar los resultados obtenidos de las muestras analizadas por ambos métodos.

### **Criterio de Aceptación**

Estudiando el grado de proximidad entre ellos, para poder concluir mediante una prueba de diferencias T – Student al 95 % de confianza. En el caso de datos no paramétricos aplicar el test de Mann- Whitney al 95 % de confianza.

### **Mediante pruebas interlaboratorio**

#### **Verificación**

La veracidad de los resultados se cuantificaran mediante pruebas interlaboratorios, utilizando los puntajes Z-score.

$$Z_i = \frac{(\bar{x}_i - \mu)}{\sigma} \quad \dots (1.14)$$

### **Criterio de Aceptación**

Si los puntajes Z-Score son menores o iguales (en valor absoluto) a 2, concluiremos que los resultados obtenidos en el interlaboratorio son veraces.

### **Mediante material de referencia certificado**

#### **Verificación**

Si se cuenta con una muestra o material de referencia certificado, se necesitará cuando menos 10 repeticiones de análisis de dicha muestra o material para poder verificar la veracidad de la metodología.

### **Criterio de Aceptación**

Pueden ser usados: El porcentaje de recuperación o la Prueba t con un 95 % de confianza. En el caso de datos no paramétricos aplicar el Test de Wilcoxon al 95 % de confianza.

### **Mediante pruebas de comparación con otro laboratorio**

#### **Verificación**

La veracidad de los resultados se verificará comparando el promedio de los resultados parciales del otro laboratorio, con la data obtenida en el nuestro.

#### **Criterios de Aceptación**

Utilizando el estadístico t – student al 95 % de confianza. Para el caso de datos no paramétricos aplicar el Test Wilcoxon al 95 % de confianza.

### **Mediante uso de controles positivos y negativos**

#### **Verificación**

Si se cuenta con controles o material de referencia certificado, se necesitará cuando menos 10 repeticiones de análisis de dicho material para poder verificar la veracidad de la metodología.

**Criterios de aceptación.** Pueden ser usados: El porcentaje de falsos positivos deberá ser igual al 0 % y el porcentaje de falsos negativos deberá ser igual al 0 %.

### **1.7.5. DETERMINACIÓN DE LA SELECTIVIDAD – ESPECIFICIDAD**

La especificidad sugiere que ningún compuesto excepto el analito contribuye al resultado de un ensayo. Esto se logra casi únicamente con las técnicas acopladas (por ejemplo, generación de hidruros – absorción atómica). Para probar esto hay varias posibilidades. Se prueba un estándar certificado con cantidades conocidas del analito. Si se encuentra el valor correcto, el procedimiento es específico.

- ✓ Se compara espectros de estándares y muestras, las cuales deberán reflejar la similitud en cuanto a sus máximas absorbancias.

- ✓ Mediante comparación de los tiempos de retención de un estándar, una muestra y una muestra más adición estándar, en el caso de cromatografía.
- ✓ Mediante degradación artificial del analito en estudio, por ejemplo: Termólisis, Fotólisis, Hidrólisis, Oxidación.

#### **1.7.6. DETERMINACIÓN DE LA ROBUSTEZ**

Se realizarán pequeñas modificaciones a los puntos críticos identificados en el método, pudiendo ser las variaciones las siguientes:

- ✓ Midiendo la estabilidad de las soluciones analíticas
- ✓ Variación de factores como temperatura de digestión, fase móvil, flujo etc.
- ✓ Variación entre equipos
- ✓ Estudios interlaboratorios.
- ✓ Variaciones del peso de muestra
- ✓ Tiempos de exposición a temperaturas
- ✓ Variaciones de alícuotas etc.

#### **Verificación**

- ✓ Se identificarán los factores a variar.
- ✓ Se utilizará la metodología de Youden y Steiner para verificar si los efectos de dichas variaciones son significativas o no.
- ✓ También puede ser utilizado el diseño de Plackett y Burman.

#### **Criterios de aceptación**

- ✓ Para la metodología de Youden y Steiner se necesita calcular la desviación estándar de Repetibilidad, siendo los efectos de los factores de variación no significativos si son menores a  $2.24 S_r$ .

- ✓ Para el diseño de Placket y Burman se necesita calcular la desviación estándar de Repetibilidad siendo los efectos de los factores de variación no significativos si son menores a  $S\sqrt{2}$ .

### 1.7.7. DETERMINACIÓN DE LA SENSIBILIDAD

La sensibilidad de un método analítico corresponde a la mínima cantidad de analito que puede producir un resultado significativo. Son de dos tipos:

- a) **Sensibilidad de Calibración:** Correspondiente a la pendiente de la curva de calibración.
- b) **Sensibilidad analítica:** Correspondiente al cociente entre la sensibilidad de calibración y la desviación estándar de la medida. Los parámetros a definir al evaluar la sensibilidad de un método son los límites de detección y de cuantificación.

### 1.7.8. INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN [12, 13]

Existen varias formas de estimar la incertidumbre de la medición para métodos de ensayo pero siempre teniendo en cuenta los requerimientos de la Directriz para la estimación y expresión de la incertidumbre de la medición aprobado por INDECOPI, CRT-acr-09-D.

#### **Mesurando**

Es la magnitud de medición a determinar indicando cuando sea posible el tipo de matriz y las unidades de concentración que corresponde. Toda medición lleva implícita una incertidumbre, que es un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos razonablemente al mensurando.

### **Modelo matemático**

El modelo matemático es la relación entre las magnitudes de entrada y el mensurando. Y siendo una magnitud de salida se representa por:

$$Y = f(x_i) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad \dots (1.15)$$

Siendo Y el mejor estimado de la magnitud de entrada  $x_i$ .

### **Identificación de los factores que contribuyen a la incertidumbre de la medición del analito de interés**

Los factores que contribuyen a la incertidumbre se definen de acuerdo al modelo estadístico de estimación:

1. **Variabilidad debida al sesgo**
  2. **Variabilidad debida a la precisión**
  3. **Variabilidad debida al aporte de variables de medición directa asociada a la fórmula de obtención del valor del analito**
  4. **Estimación de la incertidumbre estándar de los factores**
- 4.1. **Estimación de la incertidumbre tipo A**

La estimación de la incertidumbre se hace utilizando métodos estadísticos, normalmente a partir de mediciones repetidas, cuantificándola mediante la desviación estándar corregida:

$$s = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{n-1} \quad \dots (1.16)$$

## 4.2. Estimación de la incertidumbre tipo B

Para la estimación de este tipo de incertidumbre debemos asumir que ellas provienen de una distribución conocida y por ende, calcular su desviación estándar.

Las fuentes de incertidumbre tipo B son cuantificadas usando información externa u obtenida por experiencia. Estas fuentes de información pueden ser:

- ✓ Certificados de calibración.
- ✓ Manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento.
- ✓ Normas o literatura.
- ✓ Valores de mediciones anteriores.

### A. Distribución rectangular

Dentro de la tolerancia cualquier valor es igual de probable que sea verdadero.

Determinación de la varianza:

$$\sigma^2 = \int x^2 f_{(x)} dx \quad \dots (1.17)$$

Específicamente para la distribución rectangular:

$$\sigma^2 = \int_{-a}^{+a} \frac{x^2}{2a} dx = \frac{a^2}{3}$$

Para lo cual la desviación estándar sería:

$$\sigma = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \dots (1.18)$$

## B. Distribución triangular

Dentro de la tolerancia los valores centrales tienen más probabilidad de ser los verdaderos.

Determinación de la varianza: A partir de la ecuación (1.17)

$$\sigma^2 = \int x^2 f(x) dx$$

Específicamente para la distribución triangular:

$$\sigma^2 = \int_{-a}^0 x^2 \frac{(x+a)}{a^2} dx + \int_0^{+a} x^2 \frac{(a-x)}{a^2} dx = \frac{a^2}{6}$$

Para lo cual la desviación estándar sería:

$$\sigma = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad \dots (1.19)$$

## C. Distribución normal

La gráfica de su función de distribución es:

$$f(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{[(x-\mu)]^2}{2\sigma^2}} \quad \dots (1.20)$$

### Estimación de la incertidumbre combinada del analito de interés

Para la estimación de la incertidumbre combinada utilizaremos la siguiente ecuación:

$$u_y = \sqrt{u_b^2 + u_r^2 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 u_{x_i}^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right) \left(\frac{\partial y}{\partial x_j}\right) u_i u_j r(x_i, x_j) \dots}$$

(1.21)

### Coefficiente de sensibilidad

Los coeficientes de sensibilidad son muy importantes para la estimación de la incertidumbre combinada, debido a que ponderan la implicancia de cada variable que contribuye a la incertidumbre respecto a la variable respuesta.

En la ecuación anterior:

$$f = F(x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_n)$$

Los coeficientes de sensibilidad para cada variable serían:

$$C_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad \dots \quad (1.22)$$

### Estimación del factor de cobertura

El valor del factor de cobertura (k) debe de especificarse siempre. Para poder hallar la incertidumbre expandida.

Para obtener el valor del factor de cobertura, que proporciona un intervalo correspondiente a un nivel de confianza dado, es necesario conocer al detalle la distribución de probabilidad que caracteriza al resultado de la medida.

Otra forma de estimar el factor de cobertura es asumir que tiene una distribución t-student:

$$k = t(v_{eff}, \alpha) \quad \dots \quad (1.23)$$

$v_{eff}$ : Grados de libertad efectivos

Para esto debemos de obtener las contribuciones de cada una de las variables y sus respectivos grados de libertad.

$$v_{eff} = \frac{u_y^2}{\sum_{i=1}^n \frac{c_i^2 u^2(x_i)}{v_i}} \quad \dots (1.24)$$

$$C_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}$$

### **Estimación de la incertidumbre expandida del resultado de ensayo**

La incertidumbre expandida vendría a ser igual a:

$$U = k u_y \quad \dots (1.25)$$

## **CAPITULO 2:**

# **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **2.1 ALCANCE DEL MÉTODO DE ENSAYO**

#### **2.1.1 DETERMINATION DEL TALIO BAJO LA METODOLOGÍA ISO 11885: Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)**

### **2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

#### **2.2.1 EQUIPOS Y MATERIALES**

- ✓ Plasma de acoplamiento inductivo – Espectrometría de emisión óptica (ICP.OES), OPTIMA 7300 DV PERKIN ELMER.
- ✓ Chiller
- ✓ Campana extractora de gases
- ✓ Horno microondas
- ✓ Vessel de 50 mL de capacidad
- ✓ Digitube de 50 mL de capacidad
- ✓ Micropipeta de 10-100  $\mu$ L

- ✓ Micropipeta de 100-1000  $\mu$ L
- ✓ Micropipeta de 5 mL
- ✓ Dispensador de agua ultrapura

### **2.2.2 REACTIVOS**

- ✓ Ácido nítrico ultrapuro

### **2.2.3 ESTÁNDAR INTERNO**

- ✓ Europio de 1.0 mg/L

### **2.2.4 ESTÁNDARES DE CALIBRACIÓN**

- ✓ Estándar 1 (0.125 mg/L): Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr.
- ✓ Estándar 2 (0.250 mg/L): Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr.
- ✓ Estándar 3 (0.500 mg/L): Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr.
- ✓ Estándar 4 (0.1 mg/L): Ag
- ✓ Estándar 5 (0.5 mg/L): Ag
- ✓ Estándar 6 (5.0 mg/L): Ca, K, Mg, Na, P, S.
- ✓ Estándar 7 (20.0 mg/L): Ca, K, Mg, Na, P, S.
- ✓ Estándar 8 (50.0 mg/L): Ca, K, Mg, Na, P, S.

## **2.2.5 ESTÁNDARES DE VERIFICACIÓN CALIBRACIÓN**

Solución de verificación inicial y continua:

- ✓ Ag (0.05 mg/L); Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr (0.2 mg/L); K, P, Si (1.0 mg/L); Ca, Na (2.5 mg/L) S (5.0 mg/L).

## **2.3 PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES**

### **2.3.1 ESTÁNDAR DE MANGANESO (Mn 1.0 mg/L)**

- ✓ Pipetear una alícuota de 100  $\mu$ L de la Solución Manganeso de 1000 mg/L.
- ✓ Transferir a un matraz volumétrico de 100 mL.
- ✓ Enrasar con ácido nítrico ultrapuro al 2 % y agitar.

### **2.3.2 ESTÁNDAR INTERNO DE EUROPIO (Eu 1.0 mg/L)**

- ✓ Pipetear una alícuota de 1 mL de la Solución Estándar de Eu de 1000 mg/L y llevar al mismo matraz volumétrico de 1000 mg/L.
- ✓ Enrasar con ácido nítrico ultrapuro al 2 % y agitar.

### **2.3.3 ESTÁNDAR INTERMEDIO DE CALIBRACIÓN**

Metales presentes en la curva Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr.

**Solución multielemental A (10 mg/L)**

A partir de las soluciones estándares individuales de (Al, Cd, Co, Cu, Cr, Ga, Fe, In, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, V, Zn, Bi, Si, W, Zr) c/u de 1000 mg/L, pipetear alícuotas de 10 ml de cada uno de los estándares y llevar a una matraz volumétrico de 1000 ml, enrasar con ácido nítrico al 2 % y agitar.

**Solución multielemental B (10 mg/L)**

A partir de las soluciones estándares individuales de (Sn, Ti, As, Se, Sb) c/u de 1000 mg/L, pipetear alícuotas de 10 ml de cada uno de los estándares y llevar a una matraz volumétrico de 1000 ml, enrasar con ácido clorhídrico al 2 % y agitar.

**Solución multielemental C (10 mg/L)**

A partir de las soluciones estándares individuales de (Ba, Be, Sr) c/u de 1000 mg/L, pipetear alícuotas de 10 ml de cada uno de los estándares y llevar a una matraz volumétrico de 1000 ml, enrasar con ácido nítrico al 2 % y agitar.

**Solución multielemental D (5 mg/L)**

A partir de las soluciones estándares individuales de (Ag) c/u de 1000 mg/L, pipetear alícuotas de 5 ml de cada uno de los estándares y llevar a una matraz volumétrico de 1000 ml, enrasar con ácido clorhídrico al 2 % y agitar.

**Solución multielemental E (10 mg/L)**

A partir de las soluciones estándares individuales de (B) c/u de 1000 mg/L, pipetear alícuotas de 10 ml de cada uno de los estándares y llevar a una matraz volumétrico de 1000 ml, enrasar con ácido nítrico al 2 % y agitar.

**Solución multielemental F (100 mg/L)**

A partir de las soluciones estándares individuales de (Ca, Mg, Na, K, S, P) c/u de 10000 mg/L, pipetear alícuotas de 10 ml de cada uno de los estándares y llevar a una matraz volumétrico de 1000 ml, enrasar con ácido nítrico al 2 % y agitar.

**Solución multielemental G (10 mg/L)**

A partir de las soluciones estándares individuales de (Tl) c/u de 1000 mg/L, pipetear alícuotas de 5 ml de cada uno de los estándares y llevar a una matraz volumétrico de 1000 ml, enrasar con ácido nítrico al 2 % y agitar.

**2.3.4 CURVA DE CALIBRACIÓN****Preparación del estándar 1: (0.125 mg/L)**

Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr).

- ✓ Pipetear 3.125 ml de la solución multielemental A de 10 mg/L
- ✓ Pipetear 3.125 ml de la solución multielemental B de 10 mg/L
- ✓ Pipetear 3.125 ml de la solución multielemental C de 10 mg/L
- ✓ Pipetear 3.125 ml de la solución multielemental E de 10 mg/L
- ✓ Pipetear 3.125 ml de la solución multielemental G de 5 mg/L

Llevar a volumen de 250 ml con agua ultrapura al 2 % HNO<sub>3</sub>.

**Preparación del estándar 2: (0.250 mg/L)**

Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr).

- ✓ Pipetear 6.25 ml de la solución multielemental A de 10 mg/L
- ✓ Pipetear 6.25 ml de la solución multielemental B de 10 mg/L
- ✓ Pipetear 6.25 ml de la solución multielemental C de 10 mg/L
- ✓ Pipetear 6.25 ml de la solución multielemental E de 10 mg/L
- ✓ Pipetear 6.25 ml de la solución multielemental G de 5 mg/L

Llevar a volumen de 250 ml con agua ultrapura al 2 % HNO<sub>3</sub>.

#### **Preparación del estándar 3: (0.500 mg/L)**

Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr).

- ✓ Pipetear 12.5 ml de la solución multielemental A de 10 mg/L
- ✓ Pipetear 12.5 ml de la solución multielemental B de 10 mg/L
- ✓ Pipetear 12.5 ml de la solución multielemental C de 10 mg/L
- ✓ Pipetear 12.5 ml de la solución multielemental E de 10 mg/L
- ✓ Pipetear 12.5 ml de la solución multielemental G de 5 mg/L

Llevar a volumen de 250 ml con agua ultrapura al 2 % HNO<sub>3</sub>.

#### **Preparación del estándar 4: (0.1 mg/L) Ag**

- ✓ Pipetear 1 ml de la solución D de 5 mg/L

Llevar a volumen de 50 ml con agua ultrapura al 2 % HNO<sub>3</sub>.

#### **Preparación del estándar 5: (0.5 mg/L) Ag**

- ✓ Pipetear 5 ml de la solución D de 5 mg/L

Llevar a volumen de 50 ml con agua ultrapura al 2 % HNO<sub>3</sub>.

**Preparación del estándar 6: (5.0 mg/L) Ca, K, Mg, Na, P, S**

- ✓ Pipetear 12.5 ml de la solución F de 100 mg/L

Llevar a volumen con agua ultrapura a 250 ml al 2 % HNO<sub>3</sub>.

**Preparación del estándar 7: (20.0 mg/L) Ca, K, Mg, Na, P, S**

- ✓ Pipetear 50.0 ml de la solución F de 100 mg/L

Llevar a volumen con agua ultrapura a 250 ml al 2 % HNO<sub>3</sub>.

**Preparación del estándar 8: (50.0 mg/L) Ca, K, Mg, Na, P, S**

- ✓ Pipetear 100.0 ml de la solución F de 100 mg/L

Llevar a volumen con agua ultrapura a 250 ml al 2 % HNO<sub>3</sub>.

**2.3.5 SOLUCIÓN DE VERIFICACIÓN DE CALIBRACIÓN**

Solución de Verificación Inicial y Continua Ag (0.05 mg/L); Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr (0.2 mg/L); K, P, Si (1.0 mg/L); Ca, Na (2.5 mg/L); S (5.0 mg/L).

- ✓ Pipetear 2.5 ml de la solución estándar Check Std Method 200.7 cuya concentración es de Ag (5 mg/L); Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr (20 mg/L); K, P, Si (100 mg/L); Ca, Na (20mg/L) y llevar a una matraz volumétrico de 250 ml.
- ✓ Pipetear 5.75 ml de la solución estándar de Ca y Na cuya concentración es de 100 mg/L y llevar al mismo matraz volumétrico de 250 ml.
- ✓ Pipetear 1.25 ml de la solución estándar de S cuya concentración es de 1000 mg/L y llevar al mismo matraz volumétrico de 250 ml.

- ✓ Pipetear 2.5 ml de la solución estándar de Ti, Bi, Ga, In, W, Zr cuya concentración es de 20 mg/L y llevar al mismo matraz volumétrico de 250 ml.

### **2.3.6 PREPARACIÓN DEL BLANCO DE CALIBRACIÓN**

Pipetear 20 ml de HNO<sub>3</sub> ultrapuro y llevarlo a un matraz volumétrico de 1000 ml.

### **2.3.7 PREPARACIÓN DEL BLANCO REACTIVO**

A un vessel agregar a 25 ml de agua ultrapura y 6.25 ml de ácido nítrico ultrapuro. Tapar el vessel, agitarlo y llevarlo al microondas para su digestión.

### **2.3.8 PREPARACIÓN DEL BLANCO FORTIFICADO DE LABORATORIO (RECUPERACIÓN DE 0.200 mg/L)**

A un vessel agregar 25 ml de solución de Verificación de Calibración y 6.25 ml de ácido nítrico ultrapuro.

## **2.4 CONDICIONES AMBIENTALES**

- ✓ Ambiente libre de corrosión.
- ✓ Temperatura del laboratorio entre 15 y 35 °C, con una máxima velocidad de cambio de 2.8 °C por hora. Para un óptimo desempeño del instrumento, la temperatura del área debe estar controlada a  $20 \pm 2$  °C. El instrumento debe estar lejos de las fuentes directas de calor y frío.
- ✓ El calor disipado directamente en el laboratorio cuando las series están apropiadamente ventiladas, es aproximadamente 3000 W. Este calor se remueve si el sistema esta apropiadamente ventilado. Adicionalmente, el chiller disipa acerca de 3000 W directamente dentro del ambiente del área.
- ✓ Humedad relativa entre 20 % y 80 %, libre de condensación. Para un óptimo desempeño del instrumento, la humedad relativa debe estar entre 35 % y 50 %.

- ✓ Libre de vibraciones excesivas.

## **2.5 CONDICIONES DE SEGURIDAD**

- ✓ Usar lentes de seguridad mientras se manipula químicos.
- ✓ Usar mandil o guardapolvo, incluyendo guantes específicamente diseñados para resistir los reactivos químicos que están siendo manipulados.
- ✓ Poner bastante atención a los peligros asociados con los reactivos químicos que están siendo usados. Referido a las hojas de seguridad provistos por los fabricantes, por ejemplo, hojas de seguridad.

## **2.6 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO EXPERIMENTAL**

El diagrama de flujo del proceso experimental se muestra en la figura N° 2.1,

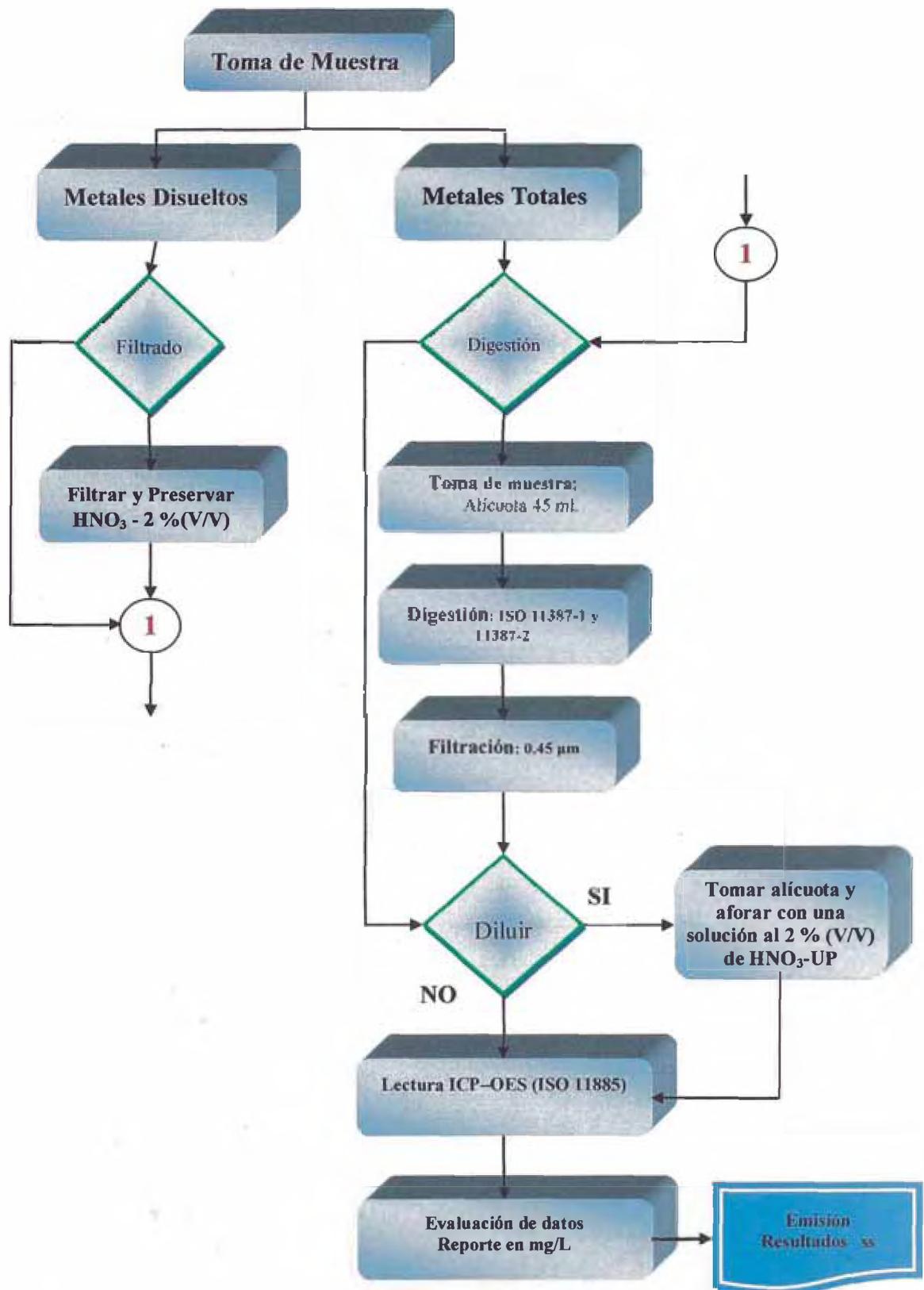


Figura N° 2.1: Diagrama de flujo del proceso experimental

# **CAPÍTULO 3:**

## **OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA**

### **ANALÍTICA**

---

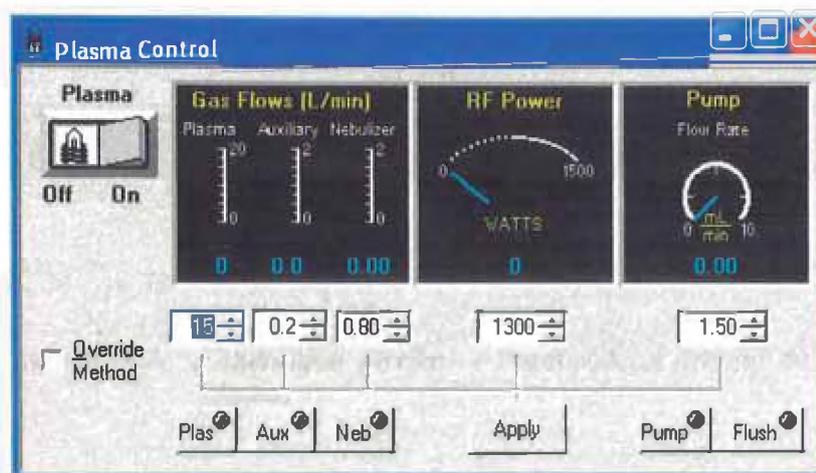
#### **3.1 CONDICIONES INSTRUMENTALES Y PARÁMETROS EXPERIMENTALES**

**Tabla N° 3.1: Condiciones instrumentales y parámetros experimentales para un Optima 7300 DV**

Concentraciones	Promedios de recuperación %
<b>Parámetros del Optima 7300 DV.</b>	
Potencia RF	1450 W
Flujo de gas del plasma	15 L/min
Flujo de gas auxiliar	0.2 L/min
Flujo del gas del nebulizador	0.6 L/min
Velocidad de la bomba peristáltica	0.85 ml/min
Nebulizador / cámara de nebulización	Cuarzo
Posición del casete de la antorcha	-3
Purga	Normal
Resolución	Normal
Tiempo de integración	2 s min/ 5 s max
Lectura de atraso	14 s
Tiempo de lavado	1 s
Numero de replicas	3
<b>Parámetros rápidos</b>	
Volumen del loop de la muestra	2 ml
Velocidad de llenado del loop de la muestra	27 ml/min
Tubería del portador (carrier) de la bomba	Negro / negro (diámetro interno 0.76 mm)
Tiempo de carga de la muestra	7 s
Enjuague (Rinse)	1 s
Tiempo de análisis (total)	75 s (de muestra a muestra)
<b>Parámetros experimentales</b>	
Solución portadora	2 % HNO <sub>3</sub>
Solución de enjuague	2 % HNO <sub>3</sub>
Acidez de estándares/muestras	2 % HNO <sub>3</sub>

### 3.2 OPTIMIZACIÓN DEL ICP.OES, OPTIMA 7300 DV

- a) Encender el plasma del equipo ICP-OES, en la ventana Plasma Control, hacer click en Plasma On (presionar F9) y esperar 30 minutos para estabilizar la temperatura del plasma.

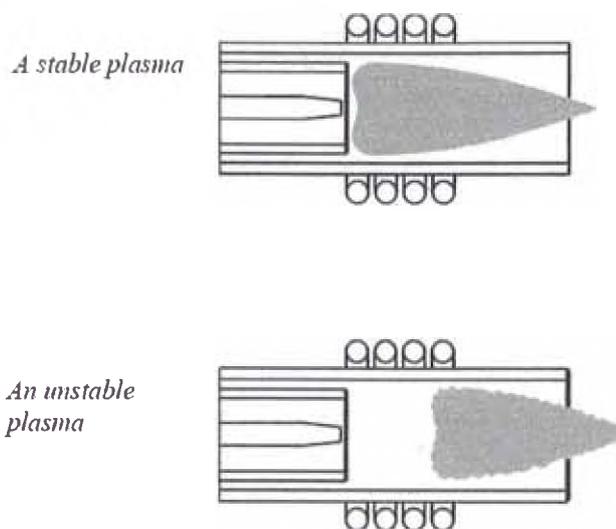


*Figura N° 3.1: Ventana principal del controlador del plasma.*

**Plasma Control:** se utiliza esta ventana para modificar los parámetros del plasma, tales como flujos de gas, energía de la radiofrecuencia, y caudal de la bomba. También puede utilizar esta ventana para controlar el estado de los componentes principales que afectan el plasma y el sistema de introducción de muestra, y para encender y apagar el plasma.

- b) Examine el plasma; después de encender el plasma, se debe examinar a través de la ventana de visualización para determinar si es ESTABLE o INESTABLE.

Cuidadosamente tener en cuenta las características del plasma. (Ver figura N° 3.2).



**Figura N° 3.2:** *Estabilidad (arriba) e inestabilidad (abajo) de un plasma.*

- ✓ **Un plasma estable** se sitúa justo por encima del tubo de cuarzo interior en la antorcha y tendrá una descarga luminosa de la forma como se muestra.
- ✓ **Un plasma inestable** tiene una forma irregular y pueden tener un espacio de aire debajo. Es causada generalmente por una fuga de aire en el sistema. *(Apagar el plasma y verificar las conexiones de los gases de la antorcha).*

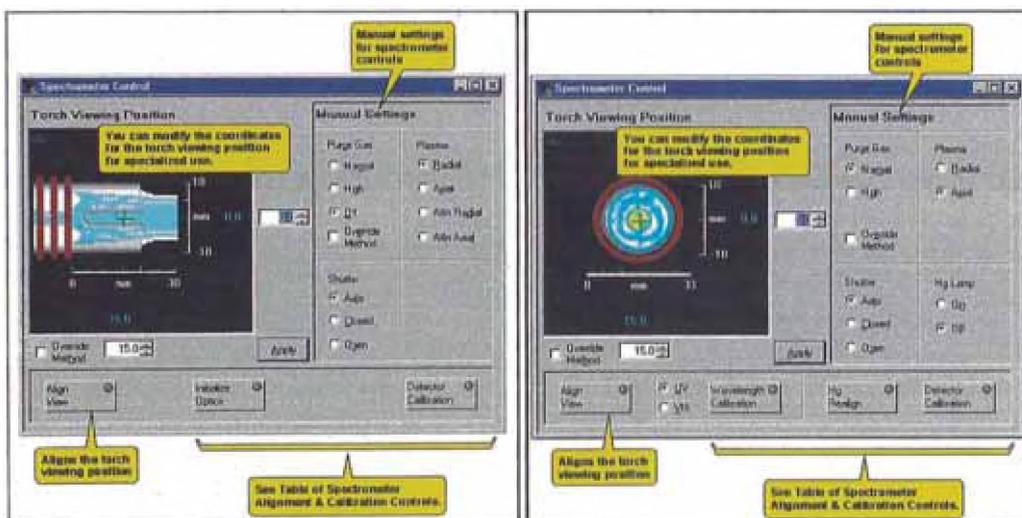
**NOTA:** Al pulsar el botón color rojo de apagado de emergencia, le permite apagar el plasma de forma directa y no pasa por el software. Este botón se puede usar si el software se cuelga o si la comunicación entre el instrumento y el ordenador se interrumpe. El uso de este botón no daña el instrumento. Si se utiliza este botón, debe reiniciar el sistema antes de poder volver a encender la antorcha. Para restablecer el sistema, asegúrese de que el botón rojo se encuentra en la posición "out", y seleccionar **“Reset RF Emergency Off”** en el menú **Sistem**.

e) Verificar la alineación de la antorcha. Solo es aplicable cuando:

- ✓ El instrumento o el software es instalado por primera vez.
- ✓ El instrumento es movido a un nuevo lugar.
- ✓ La antorcha es movida o reemplazada.
- ✓ La bobina de radio frecuencia (RF coil) es reemplazada.
- ✓ Se quiera optimizar la intensidad de un analito individual.

d) Ir al menú de Herramientas (Tools) / y elegir la opción Spectrometer Control, y aparecerá la siguiente ventana.

**Ventana de Control del Espectrómetro;** Puede utilizarse la ventana de control del espectrómetro para ajustar y alinear la posición de la antorcha desde la cual se ve el plasma, el control de varios ajustes manuales del espectrómetro, y llevar a cabo las calibraciones del espectrómetro.



**Figura N° 3.3:** *Alineación de una antorcha en vista radial (izquierda) y axial (derecha).*

Debido a las diferentes zonas de temperatura en el plasma y las diferencias en los procesos de ionización de los analitos, los pequeños ajustes en la posición de

visualización de la antorcha pueden dar señales de mayor intensidad para algunos analitos.

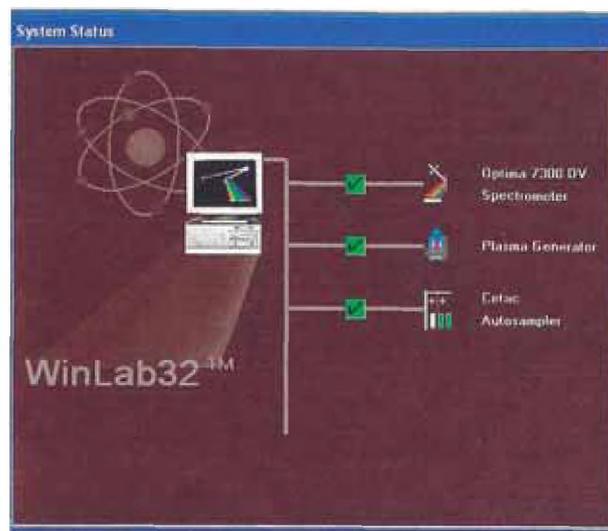
- e) Aspirar una solución que contenga Mn 10mg/L (**para Vista Radial**) y Mn 1.0 mg/L (**para Vista Axial**), y escoger la opción **Radial / Axial** hacer click en "**Align View**". Es recomendable en primer lugar hacer la alineación de uno y a continuación seleccione el otro modo de visualización y repita el procedimiento.

**Nota:** La cuentas deben ser mayores a 10000 cps

- f) Después de modificar una o ambas coordenadas, haga clic en Aplicar (Apply) para establecer la nueva posición de la antorcha.
- g) Para verificar que la señal esté llegando al detector y que la lámpara de mercurio funcione, hacer click en Hg Lamp.

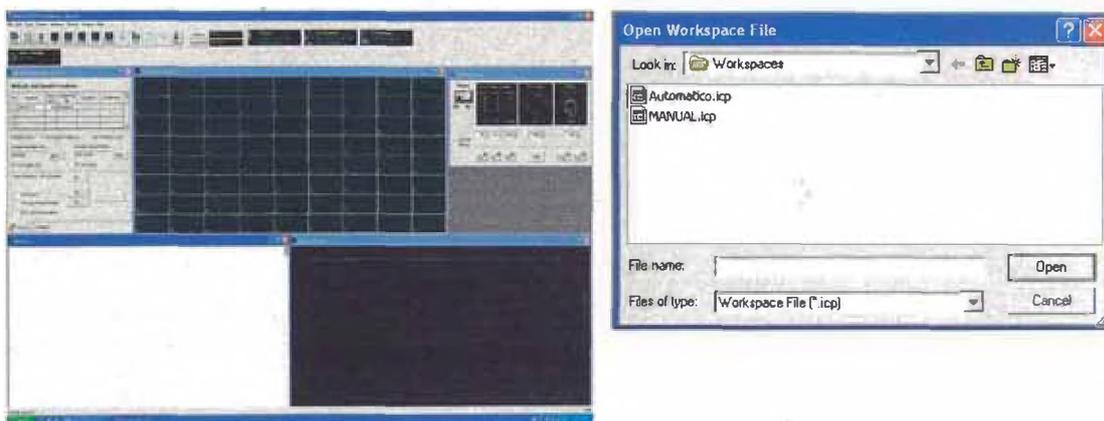
### 3.3 CUANTIFICACIÓN DEL ANALITO, TALIO

- a) Verificar que se cumpla con todo lo indicado en la sección anterior.
- b) Encender la computadora y abrir el programa haciendo doble click en el icono, Win Lab 32.
- c) Verificar el estatus del sistema (System Status); los 3 sensores deben estar en verde, caso contrario verificar el encendido del equipo, el encendido del automuestreador.



**Figura N° 3.4:** Ventana del estado del sistema.

- d) Antes de analizar las muestras se necesitan ventanas adecuadas para el análisis de uno o más métodos.
- e) En el menu File haga click en Workspace y seleccione el espacio de trabajo deseado (automático/manual).



**Figura N° 3.5:** Ventana que muestra el modo automático o manual del espacio de trabajo.

- f) Para abrir un método establecido, Ir a la opción File / Open / Method,

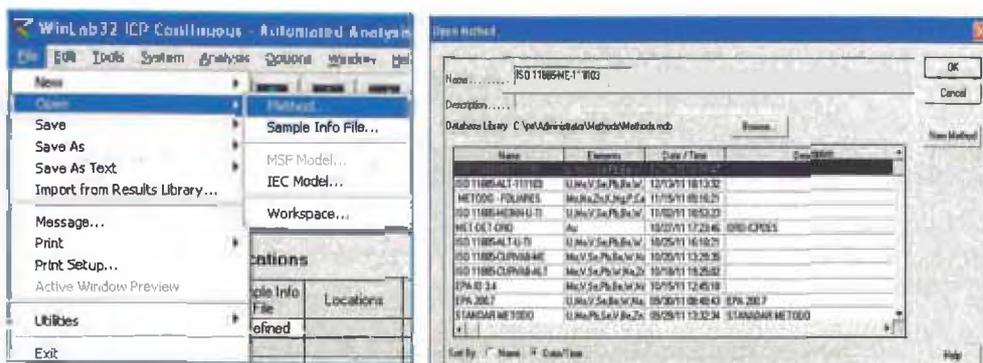


Figura N° 3.6: Ventana que muestra el método de análisis.

- g) Seleccionar el método que desee utilizar
- h) Ir a la ventana “Automated Analysis Control”, y hacer click en “Set Up”, y en las opciones:
- ✓ **Sample Information File**, para guardar y/o escoger el archivo de las etiquetas.
  - ✓ **Results Data Set Name**, para guardar el nombre de archivo de las lecturas.

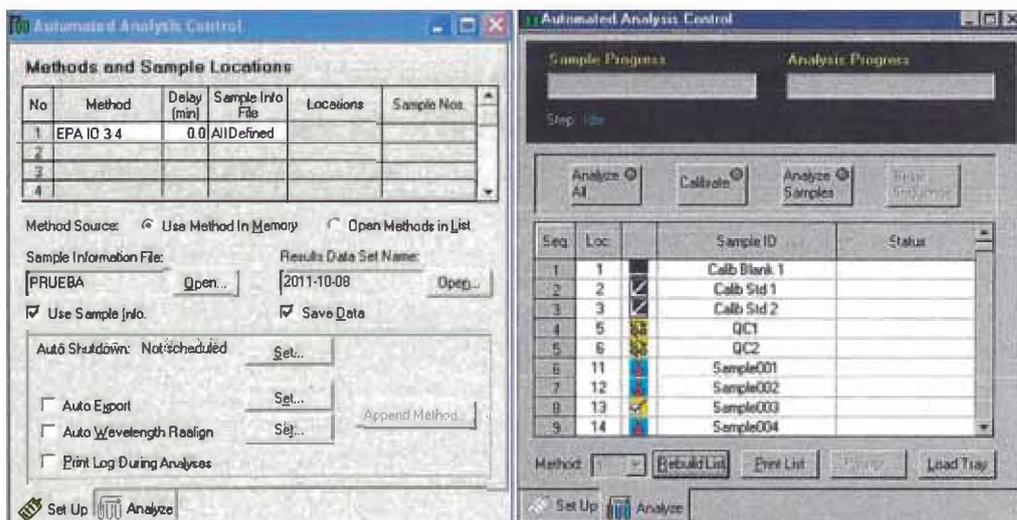
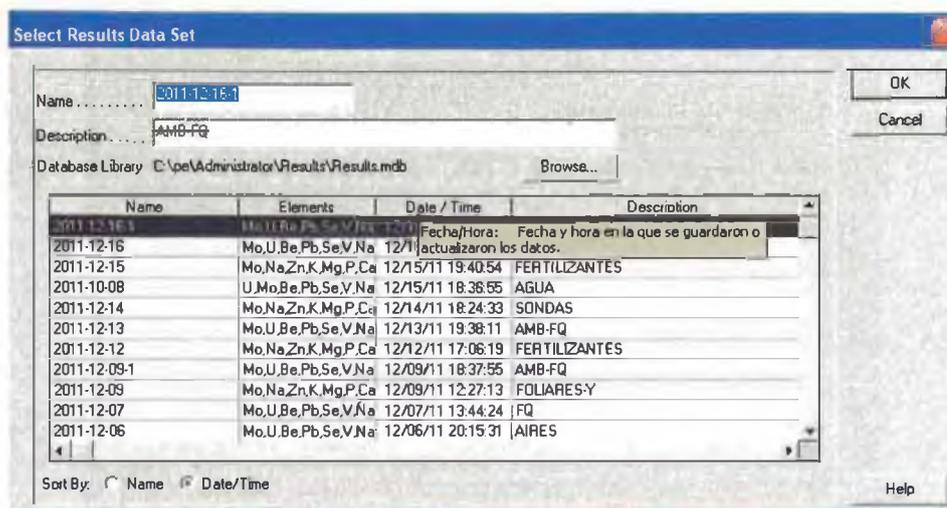


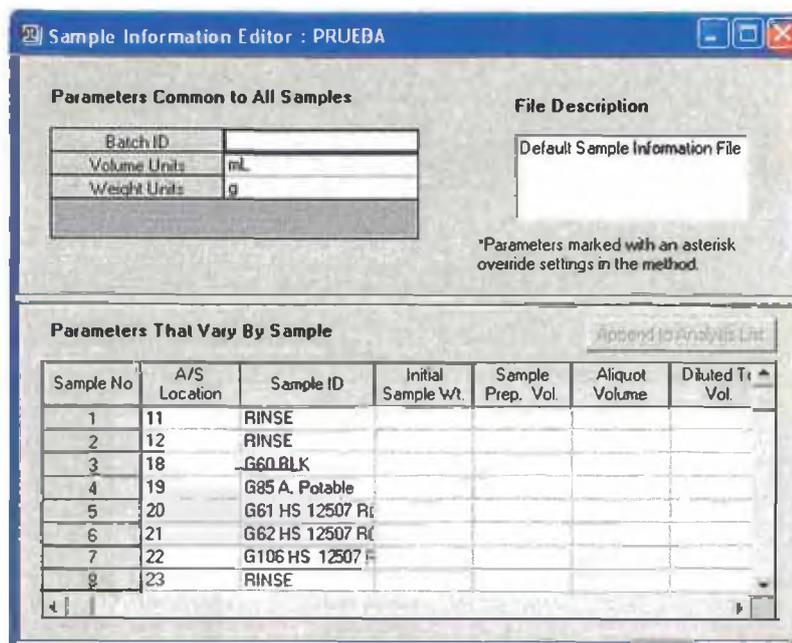
Figura N° 3.7: Ventana que muestra el análisis de control automático.

- i) Insertar el nombre de archivo (la fecha de lectura), la descripción y hacer click en OK. (Verificar **Database library**, que debe estar en Results o Results1)



*Figura N° 3.8: Ventana que muestra donde se guardaran los resultados del análisis.*

- j) Para establecer los códigos y/o etiquetas de las muestras, hacer click en el icono “SamInfo”.
- k) Escribir los códigos y/o etiquetas de las muestras que van a pasar a lectura por ICP-OES, en “Sample ID”, y la ubicación en sus respectivos posiciones en las gradillas en “A/S Location”.



**Figura N° 3.9:** Ventana que muestra el editor de la posición e identificación de la muestra.

l) Cerrar e ir a File/Save/Method

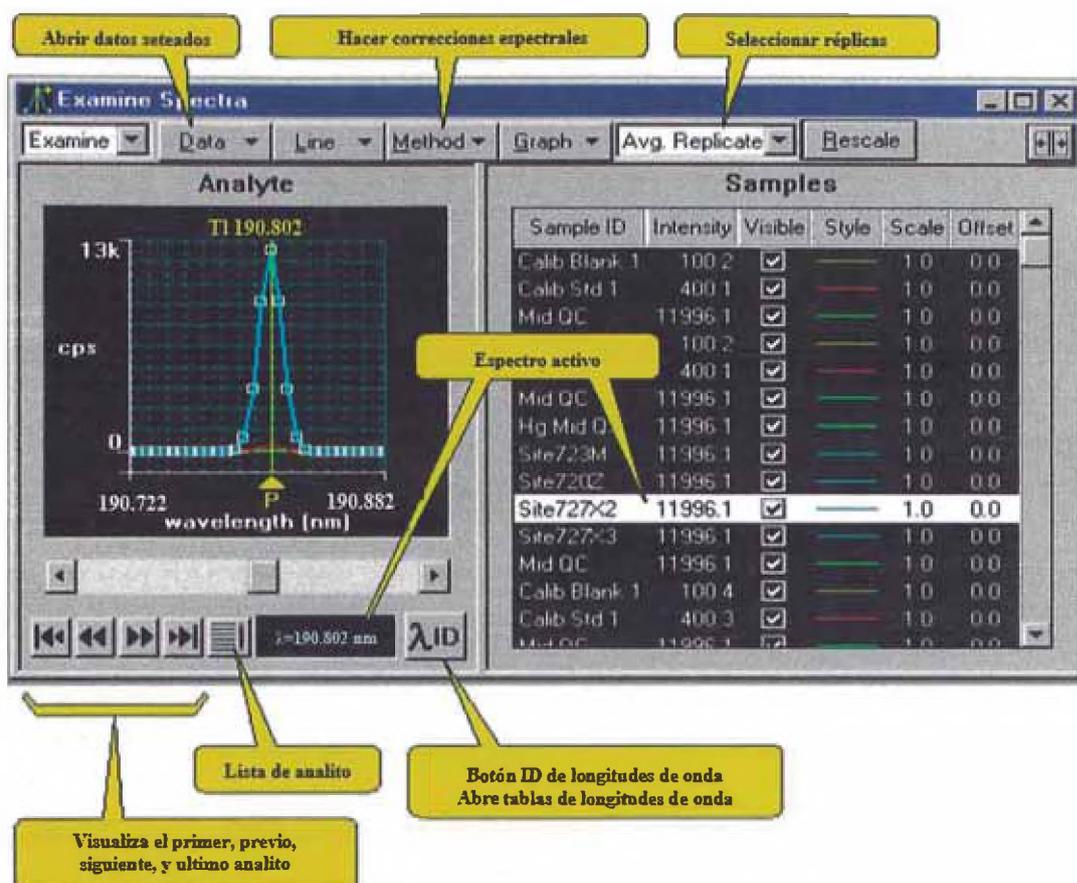
m) Ir a la ventana “Automated Analysis Control”, hacer click en “Analyze”, luego hacer click en la opción, “Rebuild List”, para mostrar los cambios que ha realizado en el método o la información de los archivos.



*Figura N° 3.10: Ventana que muestra el análisis de control automático.*

### 3.4 ESPECTRO DE EMISIÓN

- Abrir la ventana de Examine Spectra/MSF (en la barra de herramientas, click en el botón **Examine**). Seleccionar **Examine** desde la parte superior izquierda de la lista desplegable, si es necesario.
- En la ventana **Examine**, haga click en el menú de datos, y luego haga click en conjunto de datos (**Data Set**).
- Completar el asistente de selección de datos para seleccionar las muestras y los analitos.
- La ventana de **Examine Spectra** muestra el espectro del analito



*Figura N° 3.11: Ventana que muestra el espectro característico del talio.*

## CAPÍTULO 4: VALIDACIÓN DEL TALIO BAJO LA METODOLOGÍA ISO -11885

### 4.1 EVALUACIÓN DEL INTERVALO DE TRABAJO DEL MÉTODO

La tabla N° 4.1, muestra la concentración de tres estándares de la curva de calibración y sus respectivas intensidades, el analito de interés es el Talio.

*Tabla N° 4.1: Estándares de calibración de un ICP-OES*

ANALITO	Concentración (mg/L)			
	0.0	0.125	0.250	0.500
	Intensidad (c/s)			
Tl	593	219972	464170.3	968483.7

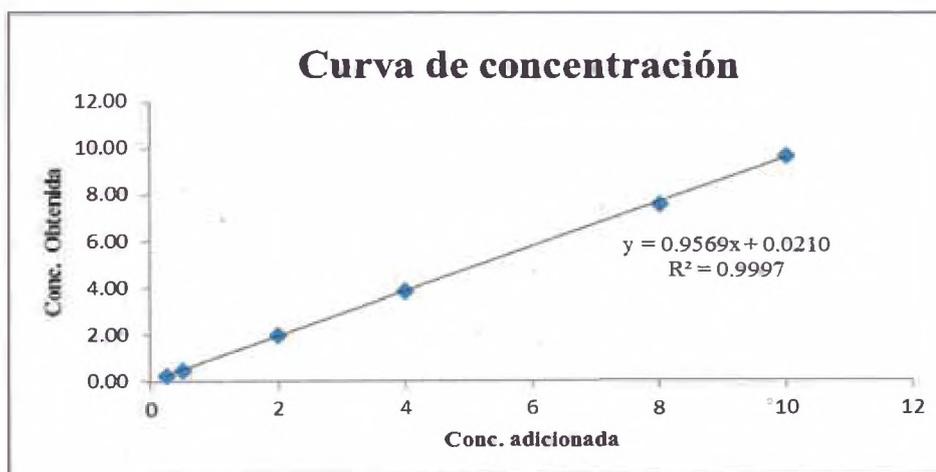
### 4.2 EVALUACIÓN DE LA LINEALIDAD DEL MÉTODO

La tabla N° 4.2, muestra la concentración adicionada a diferentes puntos de los estándares, la concentración obtenida es el resultado de la evaluación utilizando el equipo ICP-OES.

**Tabla N° 4.2:** Valor de la concentración obtenida por el equipo Óptima 7300 DV

Concentración adicionada	Concentración obtenida
0.25	0.25
0.5	0.49
2	1.98
4	3.86
8	7.56
10	9.67

El gráfico N° 4.1, muestra la linealidad en el intervalo de 0.25 – 10.0 mg/L para el Talio.



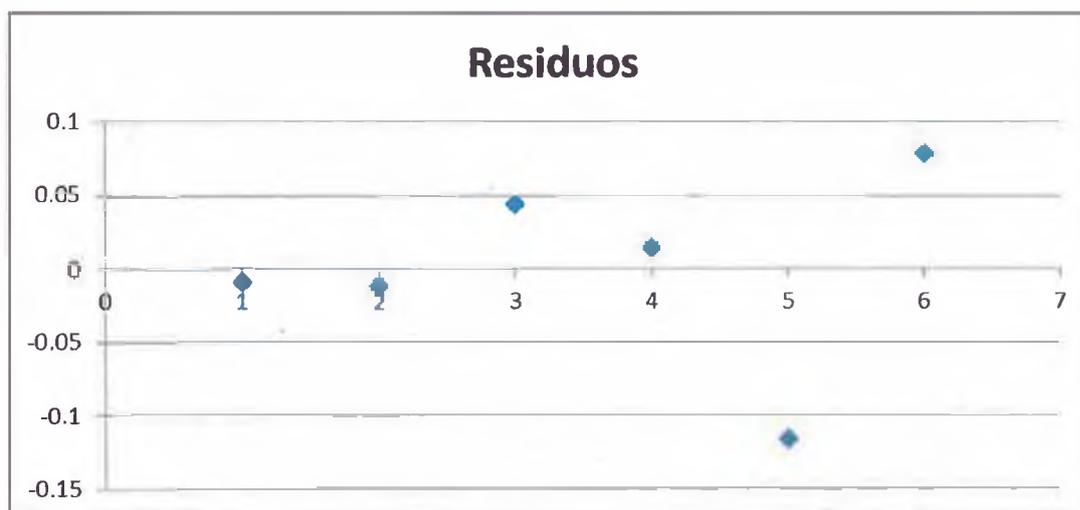
**Figura N° 4.1:** Gráfico de curva de concentración adicionada vs concentración obtenida por un equipo Óptima 7300 DV

El resumen del estadístico de regresión, indica:

La tabla N° 4.3 muestra el análisis de los residuales

**Tabla N° 4.3:** *Análisis de residuales a partir de una regresión lineal*

Observación	Pronostico para Y	Residuos
1	0.260251463	-0.009051463
2	0.499464272	-0.012364272
3	1.934741125	0.043592208
4	3.848443596	0.014889738
5	7.675848537	-0.11618187
6	9.589551007	0.079115659



**Figura N° 4.2:** *Gráfico de residuales que se obtienen a partir de la regresión lineal*

#### Conclusiones:

1. Existe una asociación adecuada entre el modelo reportado por el ICP-OES y los valores preparados, debido al coeficiente de correlación R (0.9997) es superior a 0.995.
2. El modelo de regresión es adecuado, debido a que el valor crítico de F (0) es menor o igual que el nivel de significancia (0.05).
3. Por lo tanto el método es lineal para el analito: La linealidad se verifica en al rango 0.25 – 10 mg/L.

### **4.3 EVALUACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO**

#### **4.3.1 DETERMINACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN INSTRUMENTAL (LDI)**

La determinación del límite de detección instrumental se obtiene a partir de la lectura de 10 blancos de muestras, cuyas lecturas se hacen en tres días no consecutivos, haciendo un total de 30 datos y se utiliza la ecuación (7) para determinar el valor del LDI. La tabla N° 4.4 muestra el cálculo del límite de detección instrumental a partir de tres días no consecutivos.

**Tabla N° 4.4:** *Cálculo del límite de detección instrumental a partir de tres días no consecutivos*

09/02/2012	mg/L		13/02/2012	mg/L		16/02/2012	mg/L
Blanco 1	-0.0002		Blanco 1	0.0013		Blanco 1	0.0009
Blanco 2	0.0009		Blanco 2	-0.0009		Blanco 2	0.0004
Blanco 3	0.0016		Blanco 3	0.0007		Blanco 3	0.0000
Blanco 4	0.0020		Blanco 4	0.0022		Blanco 4	0.0006
Blanco 5	0.0018		Blanco 5	0.0017		Blanco 5	0.0017
Blanco 6	0.0016		Blanco 6	0.0005		Blanco 6	0.0020
Blanco 7	0.0010		Blanco 7	0.0016		Blanco 7	-0.0001
Blanco 8	-0.0005		Blanco 8	0.0008		Blanco 8	0.0022
Blanco 9	0.0005		Blanco 9	0.0014		Blanco 9	-0.0004
Blanco 10	0.0013		Blanco 10	0.0013		Blanco 10	0.0017
Desv. Std = $\delta$	0.0008		Desv. Std = $\delta$	0.0009		Desv. Std = $\delta$	0.0009
LDI = $3 \times \delta$	0.0025		LDI = $3 \times \delta$	0.0026		LDI = $3 \times \delta$	0.0028
LDI-1	0.0025		LDI-1	0.0026		LDI-1	0.0028

<b>LDI-Promedio</b>	<b>0.0026</b>	<b>ug/L</b>
---------------------	---------------	-------------

### 4.3.2 DETERMINACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO (LDM)

Se preparó un blanco fortificado a una concentración de 2 veces el LDI

<b>Bk fortificado</b>	<b>0.0050</b>	<b>mg/L</b>
-----------------------	---------------	-------------

*Tabla N° 4.5: Cálculo del límite de detección del método a partir de tres días no consecutivos*

09/02/2012	mg/L	13/02/2012	mg/L	16/02/2012	mg/L
BI-F 1	0.0056	BI-F 1	0.0530	BI-F 1	0.0074
BI-F 2	0.0032	BI-F 2	0.0544	BI-F 2	0.0037
BI-F 3	0.0055	BI-F 3	0.0557	BI-F 3	0.0079
BI-F 4	0.0065	BI-F 4	0.0533	BI-F 4	0.0046
BI-F 5	0.0064	BI-F 5	0.0504	BI-F 5	0.0073
BI-F 6	0.0045	BI-F 6	0.0535	BI-F 6	0.0075
BI-F 7	0.0076	BI-F 7	0.0530	BI-F 7	0.0074
Promedio	0.0056	Promedio	0.0533	Promedio	0.0065
Desv. Std = $\delta$	0.0014	Desv. Std = $\delta$	0.0016	Desv. Std = $\delta$	0.0017
LDm =3.14 x $\delta$	0.0045	LDm =3.14 x $\delta$	0.0051	LDm =3.14 x $\delta$	0.0052
LDM-1	0.0045	LDM-1	0.0051	LDM-1	0.0052

<b>LDM-Promedio</b>	<b>0.0049</b>	<b>mg/L</b>
<b>LDM -</b>	<b>0.0050</b>	<b>mg/L</b>

### 4.3.3 CONSISTENCIA DE LA DETERMINACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN

La concentración del blanco fortificado tiene que estar entre 1 y 5 veces al valor del límite de detección del método determinado

$$\text{LDM} < \text{BLANCO FORTIFICADO} < 5 \text{ LDM}$$

*Tabla N° 4.6: Consistencia de la determinación del límite de detección del método*

<b>LDM</b>	<b>0.0050</b>
<b>Blanco Fortificado</b>	<b>0.0050</b>
<b>5 LDM</b>	<b>0.0250</b>
<b>Consistencia</b>	<b>LDM consistente</b>

Debido a que hay consistencia entre la concentración del blanco fortificado preparado y el rango del límite de detección calculado. El límite de detección del talio es de 0.005 mg/L.

<b>LDM - TI</b>	<b>0.0050</b>	<b>mg/L</b>
-----------------	---------------	-------------

#### 4.3.4 DETERMINACIÓN DEL LIMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO (LCM)

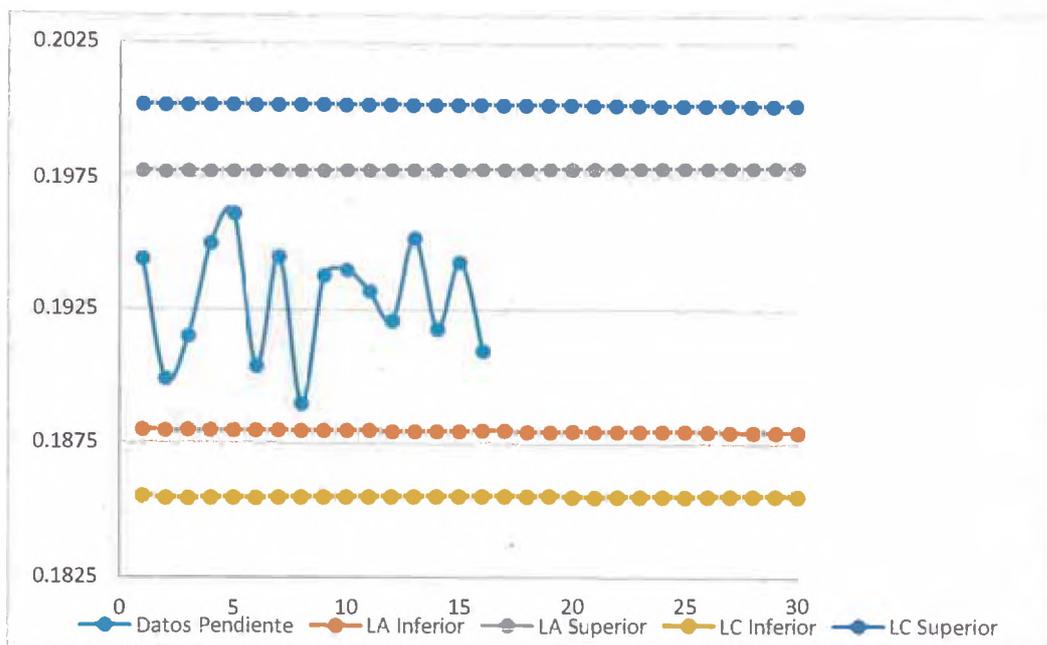
Se determina multiplicando por cinco el límite de detección del método

El límite de cuantificación para el Talio es de 0.025 mg/L

LCM - TI	0.0250	mg/L
----------	--------	------

#### 4.4 EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIDAD DEL MÉTODO

La sensibilidad del método se comprobó mediante una carta de control de las pendientes de la curvas de calibración, en la figura N° 4.3: Grafico de control de pendientes de la anilina, observamos como los primeros 10 datos tomados como base establecen los límites de control y los 5 datos siguientes están dentro de dichos límites.



**Figura N° 4.3:** Gráfico de control de pendientes de talio

Los resultados de los límites de control para la pendiente se presentan en la siguiente tabla N° 4.7: Sensibilidad del ensayo de talio en agua de consumo.

**Tabla N° 4.7:** Sensibilidad del ensayo de talio en agua de consumo.

Promedio	LI Advertencia	LS Advertencia	LI Acción	LS Acción
<b>Pendiente de calibración</b>				
0.1929	0.1855	0.188	0.1978	0.2002
0.155	0.1481	0.1504	0.1602	0.1626
0.1358	0.1279	0.1305	0.1404	0.1428

Legenda:

Promedio: Línea central.

LI Advertencia: Límite de advertencia inferior, LS Advertencia: Límite de advertencia superior.

LI Control: Límite de control inferior, LS Control: Límite de control superior.

#### 4.5 VALUACIÓN DE LA PRECISIÓN – REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD DE MÉTODO

##### 4.5.1 APLICACIÓN DE LA PRECISIÓN DE RESULTADO ANALÍTICO

*Tabla N° 4.8: Cálculo de la varianza y desviación estándar por tres analistas*

Analistas	Nº de ensayos	Tl (mg/L)
A1	1	84.72
	2	85.01
	3	83.90
	4	85.61
	5	84.75
	6	86.31
	7	85.90
	8	87.23
	9	85.69
	10	85.77
A2	1	88.95
	2	88.76
	3	86.40
	4	87.31
	5	87.66
	6	88.15
	7	89.48
	8	89.55
	9	87.76
	10	87.65

Analistas	Nº de ensayos	TI (mg/L)
A3	1	90.88
	2	88.73
	3	87.05
	4	88.90
	5	90.79
	6	88.69
	7	86.98
	8	87.38
	9	87.25
	10	86.26
Promedios	A1	85.49
	A2	88.17
	A3	88.29
	General	87.32
Varianzas	A1	0.88
	A2	1.02
	A3	2.55
	General	3.11
Desviaciones estándar	A1	0.938
	A2	1.008
	A3	1.598
	General	1.76

#### 4.5.2 CALCULO DE LA REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD

$$T_1 = \sum n\bar{Y}; T_2 = \sum n\bar{Y}^2; T_3 = \sum n; T_4 = \sum n^2 \text{ y } T_5 = \sum (n-1)S_i^2 \quad \dots (4.1)$$

Donde:

n: Número de datos

$\bar{Y}$ : Promedio global

$S_i^2$ : Varianza de cada

**Tabla N° 4.9: Cálculo de la repetibilidad y reproducibilidad**

Desviación estándar	Fórmula	Resultados
	T1	2619
	T2	228773
	T3	30
	T4	300
	T5	40.04
Desv. STD r	$S_r^2$	1.483
Desv. STD lab	$S_L^2$	2.358
Desv. STD R	$S_R^2$	3.840
	$S_r$	1.218
	$S_R$	1.960
Límite de Repetibilidad (r)		3.410
Límite de reproducibilidad (R)		5.487
Desviación estándar relativa	RSD <sub>r</sub>	1.395
	RSD <sub>R</sub>	2.244
Concentración de T1	X	87.32
RSD de Horwitz	RSD <sub>H</sub>	23.09

Como los resultados de RSD<sub>R</sub> (2.244) es menor a RSD de Horwitz (23.09), se puede concluir que los resultados son precisos.

#### 4.6 EVALUACIÓN DE LA VERACIDAD DEL MÉTODO

*Tabla N° 4.10: Cálculo del promedio de los tres analistas*

N° de ensayos	Analistas		
	A1	A2	A3
1	84.72	88.95	90.88
2	85.01	88.76	88.73
3	83.90	86.40	87.05
4	85.61	87.31	88.90
5	84.75	87.66	90.79
6	86.31	88.15	88.69
7	85.90	89.48	86.98
8	87.23	89.55	87.38
9	85.69	87.76	87.25
10	85.77	87.65	86.26
Promedios	85.49	88.17	88.29
General	87.316		

**Tabla N° 4.11: Cálculo de los límites superior e inferior al 95 % de confianza**

Desviación estándar		Intervalo de confianza al 95 %	
Datos	Media	LS	LI
1.763	0.32	87.97	86.66

Valor mg/L	100.00
75 %	75.00
125 %	125.00
Promedio	87.32

Conclusión: Según los resultados obtenidos no existe diferencia con el VCV, por lo tanto al 95 % de confianza SON VERACES en el ensayo de metales totales para Talio.

#### 4.7 EVALUACIÓN DE LA ROBUSTEZ

La evaluación de la robustez presenta dos resultados por fuente de variación y los resultados se presentan en la tabla N° 4.12: Prueba de Youden & Steiner para evaluar la robustez.

**Tabla N° 4.12: Prueba de Youden & Steiner para evaluar la robustez**

Diferencia absoluta entre variable máxima y mínima (mg/L)		Criterio
V1	V2	$2.24 * S_r$
0.0925	0.0150	0.1058
0.0934	0.0089	0.1120
0.0907	0.0134	0.0993

Leyenda: V1, V2 = Variables que pueden alterar el desempeño del método.

Para la prueba de robustez se identificaron tres variables que pueden influir en el desempeño del método siendo los mostrados en la tabla N° 4.13: Identificación de variables con posible influencia en los resultados.

**Tabla N° 4.13: Identificación de variables con posible influencia en los resultados.**

Variable	Valor	Máximo	Mínimo
V1: Temperatura	180 ± 5	185	175
V2: Tiempo	10 ± 2	12	8

La prueba de robustez según el diseño de Young & Steiner demuestra que las variaciones realizadas a la temperatura y tiempo en nuestro análisis no influyen en efectos significativos con el resultado del ensayo.

#### 4.8 INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DEL MÉTODO

La estimación de la incertidumbre del método de ensayo se realizó aplicando la directriz de INDECOPI (CRT-acr-09-D-Directriz para la estimación y expresión de la incertidumbre de la medición). De acuerdo al documento mencionado tenemos los siguientes puntos:

##### 4.8.1 ESPECIFICACIÓN DEL MESURANDO

Concentración de talio (mg/L)

##### 4.8.2 MODELO MATEMÁTICO

$$C = \frac{C_0 \cdot V_f}{V_i} \quad \dots (4.2)$$

Donde:

C: Concentración de talio calculado (mg/L).

Co: Concentración de talio en la curva de calibración (mg/L).

$V_f$  : Volumen de enrase final (mL).

$V_i$  : Volumen de muestra (mL).

### 4.8.3 IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE

#### Incertidumbre asociado a la metodología

**Determinación de la incertidumbre asociado a la concentración reportado por el equipo**

$$U_C^2 = \frac{S_e^2}{b^2} \left[ \frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(C-\bar{C})^2}{nS_e^2} \right] \quad \dots (4.3)$$

Donde:  $S_e^2$  = Error cuadrático medio

b = Pendiente

m = Número de estándares

n = Número de repeticiones por muestra

C= Concentración de la muestra medida

$\bar{C}$  = Concentración promedio de los estándares

**Tabla N° 4.14: Información de la curva de calibración del Tl**

Información de la curva	Resultado
Bk	0
STD-1	0.0125
STD-2	0.0250
STD-3	0.0500

Información de la curva	Resultado
Bk-c/s	2551
STD-1 c/s	327069
STD-2 c/s	688189
STD-3 c/s	1391839
$\sum x$	0.088
$\sum y$	2.41E+06
$\sum xy$	9.09E+04
$\sum x^2$	3.28E-03
$R^2$	1.000
m	3
n	3
b	28358459
a	-24756
CME ( $S_e^2$ )	2.47E+07
Promedio X	0.029
$S_{xx}$	0.0007292

### Determinación de la incertidumbre asociado al factor de dilución

Coeficiente asociado al volumen de la alícuota:  $(C_{AL}) = -\frac{V_{VOLT}}{V_{ALIC}^2}$

Coeficiente asociado al volumen total de la dilución:  $(CV_{tot}) = \frac{1}{V_{ALIC}}$

Incertidumbre asociado a la alícuota:  $U_{ALIC}$

Incertidumbre asociado al volumen total de la dilución:  $U_{VOLT}$

Incertidumbre por el factor de dilución:

$$U_D = \sqrt{\left(\frac{1}{V_{ALIC}}\right)^2 \times U_{VOL.T}^2 + \left(-\frac{V_{VOL.T}}{V_{ALIC}^2}\right)^2 \times U_{ALIC}^2}$$

**Tabla N° 4.15: Información de cada factor**

Factor	Resultado
Alicuota de Dilución (L)	0.0050
Volumen de Dilución (L)	0.0500
CAL =	-2000
CVTD =	200
U alícuota	0.000012
U vol. T	0.00002
U <sub>D</sub>	0.0250

### Determinación de la incertidumbre de la metodología

Coficiente asociado a la concentración:  $C_{CONC} = \frac{V \times F_d}{V_m}$

Coficiente asociado al volumen total:  $C_{VT} = \frac{C_{CONC} \times F_d}{V_m}$

Coficiente asociado al factor de dilución:  $C_{FD} = \frac{C_{CONC} \times V_T}{V_m}$

Coficiente asociado al volumen de la muestra:  $C_{VM} = -\frac{C_{CONC} \times V \times F_d}{V_m^2}$

Incertidumbre de la metodología:  $U_{MET}^2 = U_{FD}^2 \times U_{FD}^2 + U_{VT}^2 \times U_{VT}^2 + U_{VM}^2 \times U_{VM}^2 + U_{CONC}^2 \times U_{CONC}^2$

### Incertidumbre asociado al analista

**Tabla N° 4.16: Incertidumbre asociada al analista**

Analistas	N° de ensayos	Tl (mg/L)
A1	1	0.0248
	2	0.0256
	3	0.0254
	4	0.0264
	5	0.0261
	6	0.0264
	7	0.0259
	8	0.0269
	9	0.0248
	10	0.0259
A2	1	0.0259
	2	0.0248
	3	0.0256
	4	0.0266
	5	0.0251
	6	0.0256
	7	0.0269
	8	0.0261
	9	0.0251
	10	0.0254
A3	1	0.0254
	2	0.0254
	3	0.0259
	4	0.0259

Analistas	N° de ensayos	Tl (mg/L)
	5	0.0261
	6	0.0248
	7	0.0259
	8	0.0261
	9	0.0264
	10	0.0256
Promedio		0.0258
$S_a^2$		0.00000
$S_b^2$		0.00000
$S_c^2$		0.00000
N		30
n		10
n-1		9
RSD r		0.001

### Incertidumbre asociada al sesgo

Tabla N° 4.17: *Incertidumbre asociada al sesgo*

Incertidumbre del sesgo	Resultado
Resul	0.0258
VCV	0.0250
U sesgo (ppm)	0.0008

### Incertidumbre combinada y expandida

$$U_{COM}^2 = U_{MET}^2 + U_{SES}^2 + U_{ANA}^2$$

$$U_{EXP} = k \times U_{COMB}$$

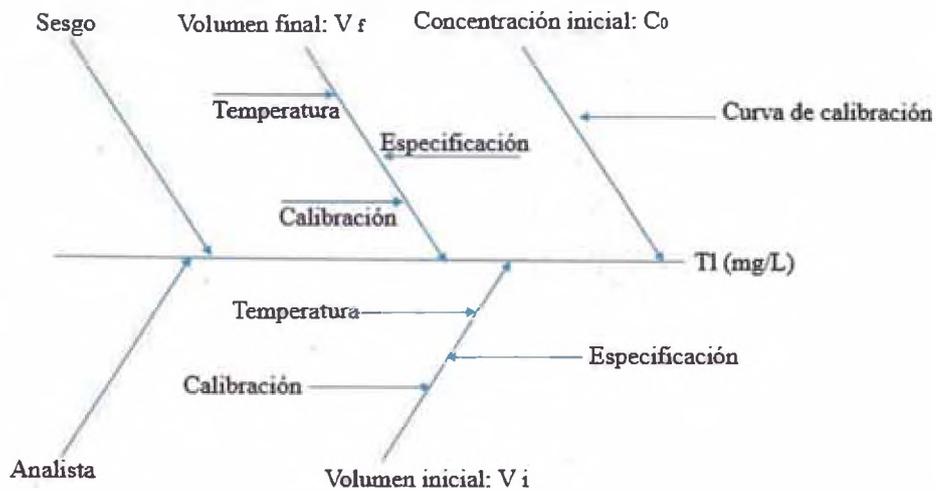
$$k = 2$$

**Tabla N° 4.18: Incertidumbre combinada y expandida**

Incertidumbre expandida	Resultado
$U_{COM}$	0.0001
$U_{EXP}$	0.0002
Concentración TI (mg/L)	0.0008

#### 4.8.4 DIAGRAMA DE MAGNITUDES DE INFLUENCIA

Las magnitudes que influyen en la incertidumbre se presentan en la figura 4.4: Diagrama de magnitudes de influencia.

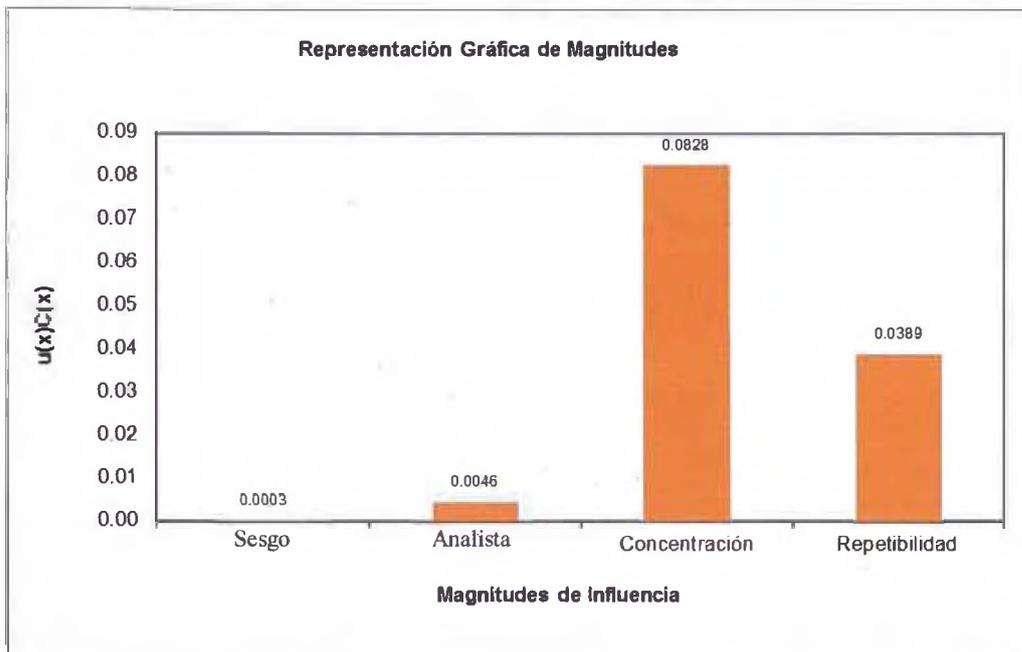


**Figura N° 4.4: Diagrama de magnitudes de influencia**

#### 4.8.5 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE MAGNITUDES DE INFLUENCIA

Los resultados de la incertidumbre son expresados en función de la incertidumbre combinada por magnitud, por medio de un gráfico de barras que nos permita evaluar que magnitud influye más en la estimación de la incertidumbre expandida.

A continuación en la figura N° 4.5: Representación de magnitudes de influencia del talio.



**Figura N° 4.5: Representación de magnitudes de influencia de talio**

Este gráfico nos permite identificar las magnitudes más influyentes, así también las que son insignificantes comparado con el resto pueden ser descartadas del cálculo a futuro, en nuestro caso sería la magnitud: sesgo.

La prueba proporciona los siguientes resultados de incertidumbre expandida en %:

Nivel - 1: Desde 6.8 % a 13.2 %, Nivel - 2: Desde 1.5 % a 2.8 % y Nivel.

Según los resultados se concluye que a una mayor concentración la incertidumbre disminuye.

## CAPÍTULO 5:

# ASEGURAMIENTO DE CALIDAD DEL ENSAYO DE TALIO EN AGUA DE CONSUMO

### 5.1 EVALUACIÓN DEL BLANCO DE PROCESO

#### Carta de Control de blancos de proceso.

La carta de blancos de proceso permite el control de la contaminación inherente al método.

*Tabla N° 5.1: Límites de control de blancos de proceso (LRB).*

Elemento	Promedio	LI Advertencia	LS Advertencia	LI Acción	LS Acción
	(mg/L)				
TI	0.0010	-0.0006139	0.0025499	-0.00140485	0.00334085

## 5.2 EVALUACIÓN DE DUPLICADOS

### Carta de Control de Precisión.

La carta de precisión permite definir los límites de control de los duplicados analizados por lote de muestras.

**Tabla N° 5.2:** *Carta R - Límites de control de precisión – duplicados.*

Elemento	Rango Promedio	LS Advertencia	LI Acción	LS Acción
	(mg/L)			
TI	0.094	0.235	0	0.305

## 5.3 EVALUACIÓN DEL MATERIAL DE REFERENCIA

### Carta de Control de Recuperación

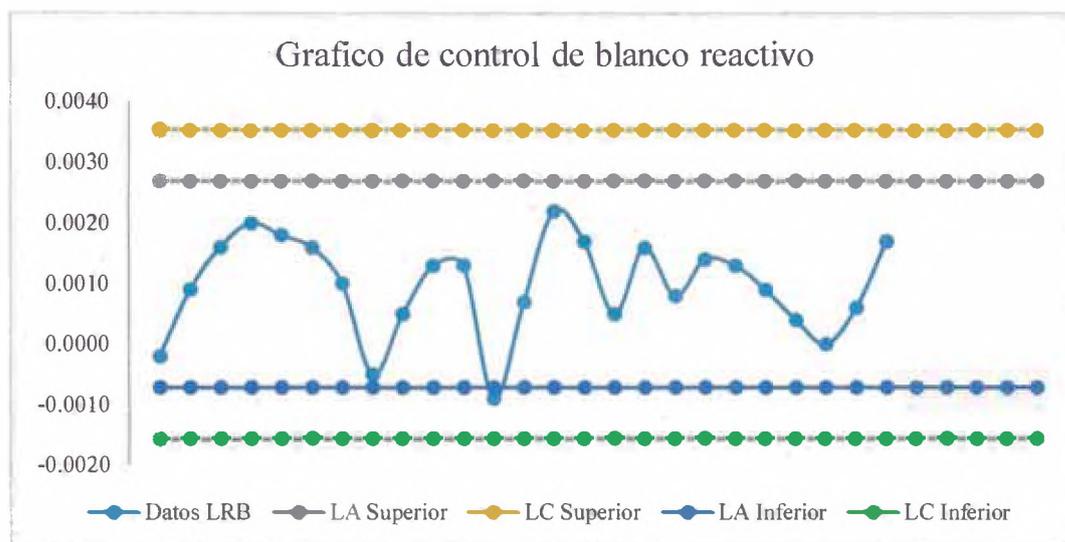
La carta de veracidad permite definir los límites de control de los blancos fortificados o materiales de referencia por lote de muestras.

**Tabla N° 5.3** *Límites de control de recuperación - blanco fortificado.*

Elemento	Promedio	LI Advertencia	LS Advertencia	LI Acción	LS Acción
	(%)				
TI	98.9	92.2	107.5	88.5	112.1

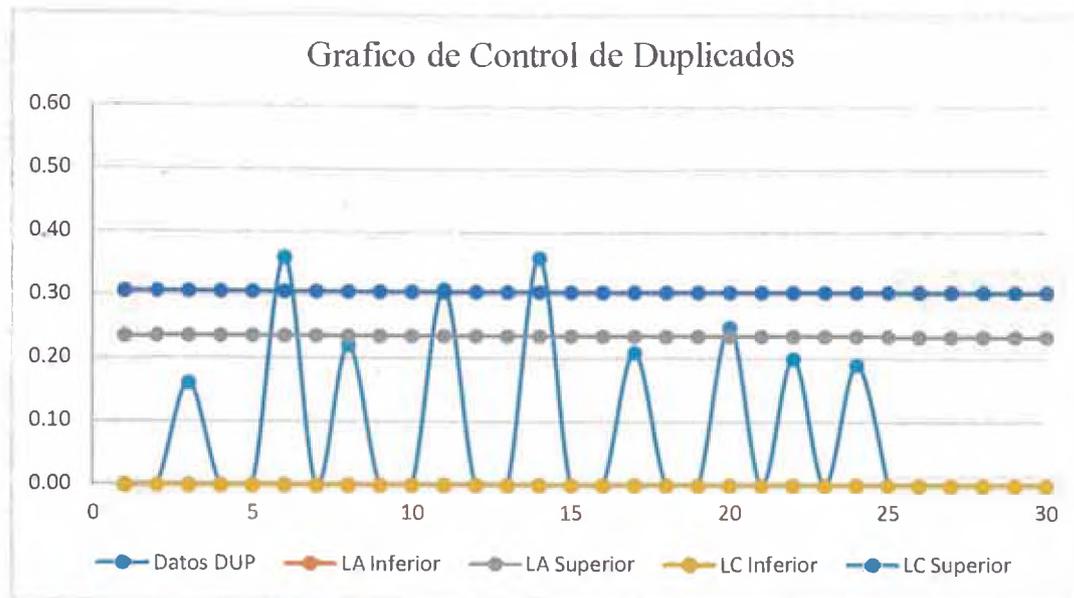
#### 5.4 GRAFICO DE CONTROL

En la figura N° 5.1: Gráfico de control de blancos de proceso y figura N° 5.2: Gráfico de control de duplicados tenemos la siguiente información:



*Figura N° 5.1: Gráfico de control de blancos de proceso*

Para el blanco de reactivos tomaremos el límite de advertencia superior como control para todos los resultados.



**Figura N° 5.2: Gráfico de control de duplicados**

Para los duplicados tomaremos el límite control superior como máxima diferencia entre duplicados. Es importante acotar que en la recolección de datos los valores menores al límite fueron declarados como cero y se fortificaron algunas muestras en duplicado para que la carta elaborada sea representativa para todo tipo de muestra.

Por último, en la muestra control para verificar la recuperación que fue analizado escogeremos los límites de advertencia como rango de aceptación del control.

## 5.5 CRITERIOS DE CONTROL DE CALIDAD INICIAL

Los resultados de la validación nos proporcionaron información que permitió definir los siguientes controles de calidad para el método de ensayo para la determinación de talio en agua de consumo como se aprecian en la tabla N° 5.4: Criterios de control a partir de los resultados de la validación. Esta tabla muestra los controles iniciales para el método después del desarrollo de la validación.

## 5.6 CRITERIOS DE CONTROL DE CALIDAD MEDIANTE GRÁFICOS DE CONTROL

La implementación de nuevos valores de los controles de calidad se hizo respetando los iniciales. Estos fueron elaborados con los propios datos del laboratorio y son presentados en tabla N° 5.5: Criterios de control a partir de gráficos de control. Esta tabla está elaborada con los datos propios del laboratorio.

Finalmente, con la elaboración de estos controles estamos asegurando la confiabilidad de los resultados del ensayo.

**Tabla N° 5.4:** *Criterios de control a partir de los resultados de la validación.*

Elemento	Criterios de Control			
	Blanco de proceso (mg/L)	Duplicados (mg/L)	Material de referencia (mg/L)	Coefficiente de regresión
TI	< 0.0050 = LDM	RPD $\leq$ 20 %	$\pm$ 10 %	>0.9988

Donde: RPD: Diferencia relativa porcentual es igual al cociente entre la diferencia y el promedio de los datos.

**Tabla N° 5.5:** *Criterios de control a partir de los gráficos de control.*

Elemento	Criterios de Control				
	Blanco de proceso (mg/L)	Duplicados (mg/L)	Material de referencia (mg/L)		Coefficiente de regresión
TI	<0.0050	$\leq$ 20 %	92.2	107.5	>0.9988

## CONCLUSIONES

1. Se implementó el método para la determinación de talio en agua de consumo mediante la técnica de Plasma de Acoplamiento Inductivo - Espectrometría de Emisión Óptica siguiendo los lineamientos de la NTP ISO/IEC 17025:2006, validando el método y comprobando los parámetros de validación mediante pruebas estadísticas reconocidas y vigentes.
2. El intervalo de trabajo del método para todas las aminas va desde 0.25 mg/L a 10 mg/L, demostrando linealidad en este intervalo. El límite de detección del método utilizando esta técnica de ICO-OES es de 0.0050 mg/L y el límite de cuantificación es 0.025 mg/L.
3. La precisión y la incertidumbre fueron evaluadas en dos niveles de concentración a medida que aumenta la concentración evaluada disminuye el coeficiente de variación (precisión) y la incertidumbre.
4. En todos los niveles tenemos menos de 5 % de variación para la precisión de repetibilidad y reproducibilidad. La veracidad se evaluó en dos niveles demostrando que el sesgo del laboratorio no es significativo en los análisis.
5. La robustez fue evaluado demostrando que el método es robusto..
6. Por último, se establecieron controles de calidad como parte del aseguramiento de calidad comparando los obtenidos de la validación con los resultantes del monitoreo de datos mediante gráficos de control permitiendo acotar más los rangos de aceptación de cada control de calidad.

## REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] *Xiao, Guha, "Naturally occurring thallium: a hidden geoenvironmental health hazard?" Environment International, 30 (2004), págs: 501–507.*
- [2] *EPA, "National Primary Drinking Water Regulations", EPA 816-F-09-004, 2009.*
- [3] *Directiva 2008/105/CE, "Normas de calidad aplicables a las aguas superficiales", DO L 348, 2008.*
- [4] *ISO 11885: "Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)", 2da ed., 2007, págs: 17-22.*
- [5] *B. Boss, J. Fredeen; "Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry", 3ra ed., USA, 2004, págs: 3-2; 3-28.*
- [6] *ISO/IEC 17025 "Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración", 2da ed., 2006, págs: 14-15.*
- [7] *INAB, "Guide to method validation for quantitative analysis in chemical testing laboratories", Guide PS15, 2012, págs: 15-22.*
- [8] *EURACHEM: "The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics", 2da ed., 2014, págs: 14-19.*
- [9] *INECC-CCA, "Guía para la Implantación, Validación y Verificación del Desempeño Continuo de un método analítico". México, 2010, págs: 4-8.*
- [10] *ICH HARMONISED TRIPARTITE GUIDELINE, "Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2 (R1)", 2005, págs: 8-13.*
- [11] *ISO 5725-2: "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results– Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method", 1994, págs: 20-23.*
- [12] *EURACHEM / CIITAC Guide: "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", 2da ed., 2000, págs: 16-24.*
- [13] *NIST, Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results, USA, 1994, págs: 1-4.*