

**VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA EL ANÁLISIS DE LOS METALES
CADMIO Y PLOMO EN AGUA TRATADA POR ABSORCIÓN ATÓMICA CON
HORNO DE GRAFITO EN EL LABORATORIO DE ANÁLISIS DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA.**

LAURA MELISSA ROBLEDO VÉLEZ

1088287105

ALFREDO CASTAÑO PUERTA

14572453

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE TECNOLOGÍA

ESCUELA DE QUÍMICA

PEREIRA 2012

**VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA EL ANÁLISIS DE LOS METALES
CADMIO Y PLOMO EN AGUA TRATADA POR ABSORCIÓN ATÓMICA CON
HORNO DE GRAFITO EN EL LABORATORIO DE ANÁLISIS DE AGUAS Y
ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA.**

LAURA MELISSA ROBLEDO VÉLEZ

ALFREDO CASTAÑO PUERTA

TRABAJO DE GRADO

Requisito parcial para optar al título de Tecnólogo Químico

Director

EDWIN JHOVANY ALZATE RODRIGUEZ
Magister en instrumentación física

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE TECNOLOGÍA

ESCUELA DE QUÍMICA

PEREIRA 2012

NOTA DE ACEPTACIÓN

Director: Edwin Jhovany Alzate Rodríguez
Magister en Instrumentación física

Jurado:

Jurado:

DEDICATORIA

A mi madre por todo su apoyo durante la realización de mis estudios.

Alfredo Castaño Puerta

A mi madre, a quien le entrego todos mis logros y le doy infinitas gracias por su apoyo y esfuerzo en la realización de mis estudios; a mi hermano Paulo y mi tía Marta por su apoyo incondicional e interés en mi bienestar.

Laura Melissa Robledo Vélez

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos de manera muy especial a nuestro director de tesis Edwin Jhovany Alzate Rodriguez, por su esfuerzo y dedicación, quien con sus conocimientos, su paciencia, motivación y experiencia nos ha apoyado y guiado durante este largo proceso hasta su culminación.

Al profesor Felipe Arcila por los valiosos aportes que realizó durante la realización de nuestro trabajo.

Al Laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira por permitir la realización de éste trabajo en sus instalaciones.

CONTENIDO

	Pág.
LISTA DE GRÁFICAS	xiv
LISTA DE TABLAS	xv
LISTA DE ANEXOS	xvi
RESUMEN	xvii
GLOSARIO	xviii
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	22
2. JUSTIFICACION	23
3. OBJETIVOS	25
3.1 OBJETIVO GENERAL	25
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
4. MARCO DE REFERENCIA	26
5. MARCO TEORICO	31
5.1 EL AGUA	31
5.2 VALIDACIÓN	31
5.2.1 Selectividad	32
5.2.2 Linealidad	32
5.2.3 Rango	32
5.2.4 Precisión	32

	Pág.
5.2.5 Repetibilidad	33
5.2.6 Reproducibilidad	33
5.2.7 Exactitud	33
5.2.8 Limite de cuantificación	34
5.2.9 Limite de detección	34
5.2.10 Robustez	34
5.2.11 Especificidad	35
5.2.12 Desviación estándar	35
5.2.13 Porcentaje de recuperación	36
5.3 METALES PESADOS	36
5.3.1 Cadmio	37
5.3.2 Plomo	39
5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	41
5.4.1 Equipo	41
6. METODOLOGIA	45
6.1 EQUIPOS, REACTIVOS Y MATERIALES NECESARIOS PARA LA VALIDACIÓN DE CADMIO Y PLOMO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON HORNO DE GRAFITO	45
6.1.1 Equipos	45

	Pág.
6.1.2 Reactivos	45
6.1.3 Materiales	46
6.2 MÉTODO DE ANÁLISIS	46
6.2.1 Especificaciones básicas del equipo	47
6.2.2 Procedimiento de validación	48
6.3 PARÁMETROS ESTADÍSTICOS A ANALIZAR	48
6.3.1 Desviación estándar	49
6.3.2 Limite de detección	50
6.3.3 Limite de cuantificación	50
6.3.4 Exactitud	50
6.3.5 Repetibilidad	51
6.3.6 Porcentaje de recuperación	51
6.4 CRITERIOS DE ACEPTACIÓN	52
7. RESULTADOS DEL MÉTODO DE ENSAYO PARA CADMIO	53
7.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	53
7.1.1 Solución de Cadmio 50 mg/L	53
7.1.2 Solución de Cadmio 1000 µg/L	53
7.1.3 Solución de Cadmio 10 µg/L	53

	Pág.
7.1.4 Modificador de matriz	53
7.2 PREPARACIÓN DE PATRONES PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN	54
7.2.1 Patrones de concentraciones conocidas	54
7.2.1.1 Blanco	54
7.2.1.2 Patrón 2 µg/L	54
7.2.1.3 Patrón 3 µg/L	54
7.2.1.4 Patrón 4 µg/L	54
7.2.1.5 Patrón 5 µg/L	54
7.2.1.6 Patrón 6 µg/L	54
7.3 MUESTRAS DE ANÁLISIS	55
7.3.1 Preparación de soluciones estándar	55
7.3.1.1 Solución estándar (bajo) 1 µg/L	55
7.3.1.2 Solución estándar (medio) 3,5 µg/L	55
7.3.1.3 Solución estándar (alto) 5,5 µg/L	55
7.3.2 Preparación de muestras naturales	55
7.3.2.1 M ₁	56
7.3.2.2 M ₂	56
7.3.2.3 M _{1 Ab}	56
7.3.2.4 M _{1 Aa}	56

	Pág.
7.4 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS INSTRUMENTALES	56
7.4.1 Parámetros ópticos	56
7.4.2 Programa del horno	57
7.4.3 Automuestreador	59
7.4.4 Condiciones de repetición de mediciones	59
7.4.5 Parámetro de medición	59
7.5 RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DE CADMIO	60
7.5.1 Resultados ensayo 1 para Cadmio	60
7.5.2 Resultados ensayo 2 para Cadmio	62
7.5.3 Resultados ensayo 3 para Cadmio	63
7.5.4 Resultados ensayo 4 para Cadmio	64
7.5.5 Resultados ensayo 5 para Cadmio	65
7.5.6 Resultados ensayo 6 para Cadmio	66
7.5.7 Resultados ensayo 7 para Cadmio	67
7.6 PARÁMETROS ESTADÍSTICOS	68
7.6.1 Prueba para rechazo de datos	68
7.6.2 Limite de detección y Limite de cuantificación	70
7.6.3 Exactitud	71

	Pág.
7.6.4 Repetibilidad	72
7.6.5 Porcentaje de recuperación	73
8. RESULTADOS DEL MÉTODO DE ENSAYO PARA PLOMO	77
8.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	77
8.1.1 Solución de Plomo 50 mg/L	77
8.1.2 Solución de Plomo 5 mg/L	77
8.1.3 Solución de Plomo 200 µg/L	77
8.1.4 Modificador de matriz	77
8.2 Preparación de patrones para la curva de calibración	78
8.2.1 Patrones de concentraciones conocidas	78
8.2.1.1 Blanco	78
8.2.1.2 Patrón 20 µg/L	78
8.2.1.3 Patrón 40 µg/L	78
8.2.1.4 Patrón 60 µg/L	78
8.2.1.5 Patrón 80 µg/L	78
8.3 MUESTRAS DE ANÁLISIS	79
8.3.1 Preparación de soluciones estándar	79
8.3.1.1 Solución estándar (bajo) 15 µg/L	78
8.3.1.2 Solución estándar (medio) 40 µg/L	79

	Pág.
8.3.1.3 Solución estándar (alto) 72 µg/L	79
8.3.2 Preparación de muestras naturales	79
8.3.2.1 M ₁	80
8.3.2.2 M ₂	80
8.3.2.3 M _{1 Ab}	80
8.3.2.4 M _{1 Aa}	80
8.4 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS INSTRUMENTALES	80
8.4.1 Parámetros ópticos	80
8.4.2 Programa del horno	81
8.4.3 Automuestreador	83
8.4.4 Condiciones de repetición de mediciones	83
8.4.5 Parámetro de medición	83
8.5 RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DE PLOMO	84
8.5.1 Resultados ensayo 1 para Plomo	84
8.5.2 Resultados ensayo 2 para Plomo	86
8.5.3 Resultados ensayo 3 para Plomo	87
8.5.4 Resultados ensayo 4 para Plomo	88
8.5.5 Resultados ensayo 5 para Plomo	89

	Pág.
8.5.6 Resultados ensayo 6 para Plomo	90
8.5.7 Resultados ensayo 7 para Plomo	91
8.6 PARÁMETROS ESTADÍSTICOS	93
8.6.1 Prueba para rechazo de datos	93
8.6.2 Limite de detección y Limite de cuantificación	94
8.6.3 Exactitud	96
8.6.4 Repetibilidad	98
8.6.5 Porcentaje de recuperación	99
9. RESUMEN DE RESULTADOS	102
10. CONCLUSIONES	103
11. RECOMENDACIONES	104
12. BIBLIOGRAFIA	105
ANEXOS	108

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
GRAFICA 1. Determinación de temperatura óptima para Cd	58
GRAFICA 2. Curva de calibración para el ensayo 1 para Cd	60
GRAFICA 3. Curva de calibración para el ensayo 2 para Cd	62
GRAFICA 4. Curva de calibración para el ensayo 3 para Cd	63
GRAFICA 5. Curva de calibración para el ensayo 4 para Cd	64
GRAFICA 6. Curva de calibración para el ensayo 5 para Cd	65
GRAFICA 7. Curva de calibración para el ensayo 6 para Cd	66
GRAFICA 8. Curva de calibración para el ensayo 7 para Cd	67
GRAFICA 9. Determinación de temperatura optima para Pb	82
GRAFICA 10. Curva de calibración para el ensayo 1 para Pb	84
GRAFICA 11. Curva de calibración para el ensayo 2 para Pb	86
GRAFICA 12. Curva de calibración para el ensayo 3 para Pb	87
GRAFICA 13. Curva de calibración para el ensayo 4 para Pb	88
GRAFICA 14. Curva de calibración para el ensayo 5 para Pb	89
GRAFICA 15. Curva de calibración para el ensayo 6 para Pb	90
GRAFICA 16. Curva de calibración para el ensayo 7 para Pb	91

LISTA DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1. Especificaciones básicas del equipo	47
TABLA 2. Fragmento tabla de valores críticos	49
TABLA 3. Criterios de aceptación	52
TABLA 4. Parámetros ópticos	56
TABLA 5. Determinación de temperatura óptima para Cd	57
TABLA 6. Programa de temperaturas para Cd	58
TABLA 7. Parámetros de automuestreador	59
TABLA 8. Condiciones de repetibilidad	59
TABLA 9. Datos de la curva de calibración para el ensayo 1 para Cd	60
TABLA 10. Resultados de las muestras de análisis ensayo 1 para Cd	61
TABLA 11. Datos de la curva de calibración para el ensayo 2 para Cd	62
TABLA 12. Resultados de las muestras de análisis ensayo 2 para Cd	62
TABLA 13. Datos de la curva de calibración para el ensayo 3 para Cd	63
TABLA 14. Resultados de las muestras de análisis ensayo 3 para Cd	63
TABLA 15. Datos de la curva de calibración para el ensayo 4 para Cd	64
TABLA 16. Resultados de las muestras de análisis ensayo 4 para Cd	64
TABLA 17. Datos de la curva de calibración para el ensayo 5 para Cd	65
TABLA 18. Resultados de las muestras de análisis ensayo 5 para Cd	65
TABLA 19. Datos de la curva de calibración para el ensayo 6 para Cd	66
TABLA 20. Resultados de las muestras de análisis ensayo 6 para Cd	66
TABLA 21. Datos de la curva de calibración para el ensayo 7 para Cd	67

	Pág.
TABLA 22. Resultados de las muestras de análisis ensayo 7 para Cd	67
TABLA 23. Datos consolidados de los ensayos	68
TABLA 24. Prueba de rechazo de datos Décima de Grubbs	69
TABLA 25. Concentraciones de blanco para cada ensayo	70
TABLA 26. Exactitud para Cd	72
TABLA 27. Porcentaje de variación para Cd	73
TABLA 28. Porcentajes de recuperación para Cd	75
TABLA 29. Parámetros ópticos para Pb	80
TABLA 30. Determinación de temperatura óptima para Pb	81
TABLA 31. Programa de temperaturas para Pb	82
TABLA 32. Parámetros de automuestreador	83
TABLA 33. Condiciones de repetibilidad para Pb	83
TABLA 34. Datos de la curva de calibración para el ensayo 1 para Pb	84
TABLA 35. Resultados de las muestras de análisis ensayo 1 para Pb	85
TABLA 36. Datos de la curva de calibración para el ensayo 2 para Pb	86
TABLA 37. Resultados de las muestras de análisis ensayo 2 para Pb	86
TABLA 38. Datos de la curva de calibración para el ensayo 3 para Pb	87
TABLA 39. Resultados de las muestras de análisis ensayo 3 para Pb	87
TABLA 40. Datos de la curva de calibración para el ensayo 4 para Pb	88
TABLA 41. Resultados de las muestras de análisis ensayo 4 para Pb	88
TABLA 42. Datos de la curva de calibración para el ensayo 5 para Pb	89
TABLA 43. Resultados de las muestras de análisis ensayo 5 para Pb	89
TABLA 44. Datos de la curva de calibración para el ensayo 6 para Pb	90

	Pág.
TABLA 45. Resultados de las muestras de análisis ensayo 6 para Pb	90
TABLA 46. Datos de la curva de calibración para el ensayo 7 para Pb	91
TABLA 47. Resultados de las muestras de análisis ensayo 7 para Pb	91
TABLA 48. Datos consolidados de los ensayos	92
TABLA 49. Prueba de rechazo de datos Décima de Grubbs	94
TABLA 50. Concentraciones de blanco para cada ensayo	95
TABLA 51. Exactitud para Pb	97
TABLA 52. Porcentaje de variación para Pb	98
TABLA 53. Porcentajes de recuperación para Pb	100
TABLA 54. Resultados de los parámetros de calidad para cadmio	102
TABLA 55. Resultados de los parámetros de calidad para plomo	102

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Imagen 1. Parámetros ópticos para Cadmio	108
Imagen 2. Programa del horno para Cadmio	109
Imagen 3. Automuestreador para Cadmio	109
Imagen 4. Condiciones de repetición de mediciones para Cadmio	110
Imagen 5. Parámetro de medición para Cadmio	110
Imagen 6. Parámetros ópticos para Plomo	111
Imagen 7. Programa del horno para Plomo	111
Imagen 8. Automuestreador para Plomo	112
Imagen 9. Condiciones de repetición de mediciones para Plomo	112
Imagen 10. Parámetro de medición para Plomo	113

RESUMEN

En el presente trabajo se validaron las metodologías analíticas para los análisis de Cadmio y Plomo en agua tratada por absorción atómica con horno de grafito en el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira el cual cumple con los requerimientos de la resolución 2115 del decreto 1575 de 2007 donde se establecen parámetros fisicoquímicos para el agua.

Con el fin de mantener los estándares de calidad, se realizó la validación de la metodología la cual consistió en establecer los parámetros óptimos de operación del espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 7000 tales como determinación de temperatura optima para cada metal, parámetros de automuestreador, condiciones de repetibilidad y parámetros ópticos; se prepararon una serie de patrones, estándares y muestras de concentraciones conocidas, bajo los lineamientos del Standard methods for the examination of water and wastewater, a dichas soluciones se les realizaron siete ensayos durante siete días diferentes; el grupo de muestras se analizó por duplicado.

Los datos obtenidos se sometieron a la prueba de la dódima de grubbs para rechazo de datos; una vez elaborada esta prueba se determinaron los parámetros analíticos de cada método, tales como exactitud, repetibilidad, límite de detección, límite de cuantificación y porcentaje de recuperación. Finalmente estos parámetros se compararon con los criterios de aceptación establecidos por el Laboratorio de análisis de aguas y alimentos, determinando así la metodología la cual posee cualidades analíticas acordes con lo que la norma exige.

GLOSARIO

- ✓ **Analito:** sustancia contenida en la muestra sometida a análisis. [1]
- ✓ **Blanco:** es un sistema físico que no contiene muestra real y por consiguiente no debería contener el analito de interés, pero que debe contener todos los reactivos que se utilizan en el método de análisis, y ser sometida a las mismas condiciones y al mismo procedimiento que las muestras reales y los estándares. En lugar de muestra, el volumen faltante se completará con agua grado reactivo que deberá tener la calidad recomendada por el método respectivo.
- ✓ **Calibración:** Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre valores indicados por un instrumento o valores representados por una medida material y el correspondiente valor conocido como una medida. [2]
- ✓ **Curva de calibración:** Representación gráfica de la señal de medición como una función de la cantidad de analito [3]
- ✓ **Estandarización:** Es un método analítico riguroso que dependiendo de la técnica analítica a la que pertenezca el método, la matriz el analito, la cantidad de parámetros de estandarización, y de la logística empleada para su desarrollo, puede requerir de un tiempo más o menos considerable. [4]
- ✓ **Exactitud:** Es la proximidad de concordancia entre un resultado medido y el valor de referencia aceptado. [3]
- ✓ **Matriz de la muestra:** Conjunto de todas aquellas especies químicas que acompañan al analito en la muestra. [5]
- ✓ **Medición:** Conjunto de operaciones que tienen por objeto determinar un valor de una magnitud. [3]
- ✓ **Método de medición:** Secuencia lógica de operaciones, descritas genéricamente, utilizada en el desarrollo de las mediciones. [3]
- ✓ **Muestra:** Se refiere a cada sistema físico que sea sometido al procedimiento de análisis siguiendo el método que se está estandarizando, ya sea un blanco, un estándar, una muestra adicionada, o una muestra real propiamente dicha. [4]
- ✓ **Linealidad:** define la habilidad del método para obtener resultados de la prueba proporcionales a la concentración del analito. [3]

- ✓ **Parámetros de estandarización:** Son los resultados finales del proceso, expresados en forma clara y de acuerdo con las convenciones que se utilicen por la literatura especializada en el tema. [4]
- ✓ **Patrones:** Los patrones, mejor las sustancias químicas patrón son especies químicas fáciles de obtener y purificar, y en particular estables en condiciones adecuadas de almacenamiento. Los patrones primarios son un grupo de sustancias utilizadas como referencia para diferentes análisis, de los cuales existe información general. [6]
- ✓ **Procedimiento de medición:** Conjunto de operaciones, descritas específicamente, para realizar mediciones de acuerdo a un método determinado. [3]
- ✓ **Protocolo:** Es la descripción específica de un método, las instrucciones detalladas deben seguirse, sin excepción, si se quiere que los resultados analíticos sean aceptados para un propósito dado, como un análisis. [7]
- ✓ **Recuperación:** Es la fracción del analito adicionada a una muestra de prueba previa al análisis que es determinada efectivamente por el método. [3]
- ✓ **Selectividad:** Capacidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en presencia de otros componentes en una matriz de muestra bajo las condiciones de prueba establecidas. [3]
- ✓ **Sensibilidad:** El cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio del estímulo. [3]

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El agua potable es indispensable para la vida del hombre, pero escasea en la medida que la población aumenta y lamentablemente es desperdiciada. Después del aire, el agua es el elemento más indispensable para la existencia del hombre. Por eso es preocupante que su obtención y conservación se este convirtiendo en un problema crucial. [8]

El agua de consumo puede ser una fuente de intoxicación por algunos metales. Cuando se combinan aguas de carácter ácido con un sistema de conducción por tuberías revestidas de algún metal contaminante las cuales pueden llegar a afectar la salud pública. [9]

Existen contaminantes antropogénicos entre los que se destacan los metales pesados por ejemplo el plomo (Pb), constituye un elemento tóxico que se acumula en el cuerpo conforme se inhala del aire o se ingiere con los alimentos y el agua. El plomo se ha empleado durante muchos siglos para fabricar tuberías de agua y utensilios de cocina, es de allí que puede contaminar el agua potable. [10]

La dosis mortal de plomo absorbido se calcula en 0.5 mg. La acumulación y toxicidad aparecen si se absorben más de 0.5 mg por día. La vida media del plomo en los huesos es de 32 años y en el riñón de 7 años. El límite de exposición para el plomo en la atmósfera es de 0.15 mg/m^3 . Las principales manifestaciones de la intoxicación con plomo son trastornos gastrointestinales y anemia. [10]

El cadmio se encuentra en forma regular junto con los minerales de zinc, cobre y plomo. Por lo tanto la actividad volcánica es una razón natural para un aumento temporal del medio ambiente en concentraciones de cadmio. El cadmio se utiliza ampliamente en los procesos industriales, por ejemplo: como un agente anticorrosivo, como un estabilizador en productos de PVC, como un pigmento de color, un absorbedor de neutrones en las centrales nucleares, y en la fabricación de baterías de níquel-cadmio. Fertilizantes fosfatados también muestran una gran carga de cadmio. A pesar de que algunos productos que contienen cadmio pueden ser reciclados, una gran parte de la contaminación por cadmio es causada por el dumping y la incineración de cadmio de los residuos contaminados. En Escandinavia, por ejemplo, concentración de cadmio en los suelos agrícolas se incrementa en un 0,2% por año. El total mundial de emisiones de cadmio asciende a 7000 t / año. [11]

El laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira se rige por los lineamientos establecidos en la resolución 2115 del decreto 1575 de 2007 donde se establecen parámetros fisicoquímicos para el agua de consumo humano.

Las cantidades excesivas de cadmio pueden provocar daños en el hígado, los riñones y el bazo. Además existen ciertas evidencias de que el cadmio tiene cierta relación con la hipertensión, que puede originar enfermedades cardiacas. [10]

Entre los parámetros fisicoquímicos que se realizan en el laboratorio se encuentran el Cadmio y el Plomo, los cuales poseen valores máximos aceptables de 0.003 mg/L y 0.01 mg/L respectivamente establecidos en la resolución. A pesar de que el laboratorio cuenta con la técnica de espectrofotometría de absorción atómica de llama para realizar los análisis de cadmio y plomo no se alcanzan valores más bajos que los exigidos por la resolución 2115/2007.

2. JUSTIFICACIÓN

El laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira para dar cumplimiento con la resolución 2115 de 2007 y dar cumplimiento con los lineamientos de la norma Internacional NTC ISO:IEC 17025, debe estandarizar y validar la técnica de espectrofotometría de absorción atómica por horno de grafito ya que con la técnica que se tienen establecida por espectroscopia de absorción atómica de llama no alcanza los valores máximos exigidos para dichos metales.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Validar los métodos de Espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito, en las determinaciones de los metales Cadmio y Plomo en el agua potable.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Establecer las condiciones instrumentales experimentales para los análisis mediante ensayos previos con muestras patrón.
- ✓ Obtener las soluciones patrón con los rangos de concentración definidos y las muestras naturales y de referencia de acuerdo a la metodología planteada por medio de la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito.
- ✓ Realizar los ensayos de validación de acuerdo a la metodología planteada por el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.
- ✓ Determinar las variables del método tales como límite de detección, límite de cuantificación y reproducibilidad para confirmar que el método de ensayo tiene cualidades de desempeño acordes con lo que la aplicación requiere.
- ✓ Documentar el procedimiento para la cuantificación de Cadmio y Plomo por espectrofotometría de absorción atómica por horno de grafito.
- ✓ Presentar los informes de validación de acuerdo a los datos recopilados, detallando las condiciones de cada ensayo así como los parámetros estadísticos obtenidos.

4. MARCO DE REFERENCIA

Los métodos utilizados en un laboratorio de análisis químicos han de ser evaluados y sometidos a prueba para asegurarse de que producen unos resultados válidos y coherentes con el objetivo previsto, es decir, han de ser validados.

Todos los métodos nuevos que se introduzcan en un laboratorio deben estar además documentados, y todos los analistas que los vayan a utilizar han de recibir una formación adecuada y demostrar su competencia en su utilización antes de empezar a actuar en casos concretos. También necesitan una revalidación, o al menos una verificación, los métodos comercializados. Los procedimientos recomendados por los fabricantes han de respetarse lo máximo posible. En caso contrario, si se introducen cambios importantes, se necesitará una validación completa. Si un método se modifica o se aplica en una situación nueva (por ejemplo, una muestra de matriz nueva) se necesitará una revalidación o una verificación, según el alcance de la modificación y el carácter de la nueva situación. Por ejemplo, se necesitará una revalidación si un método diseñado para actuar con orina se utiliza con sangre; se necesitará una verificación si se utiliza una columna cromatográfica de un carácter o una dimensión diferentes. No se necesitará adoptar ninguna medida si la modificación es sólo pequeña, por ejemplo, si se sustituye una columna cromatográfica por otra del mismo tipo.

La validación o la verificación de un método se realizan mediante una serie de pruebas normalizadas y experimentales de las que se obtienen datos sobre su exactitud, precisión, etc. El proceso que ha de seguirse para ello debe constar por escrito como procedimiento normalizado de trabajo. Una vez validados o verificados los métodos, su utilización habitual en el laboratorio debe ser autorizada formalmente por la persona responsable, por ejemplo, el director del mismo.

En el “certificado de método autorizado” o documento similar que se establezca en el manual de garantía de calidad se anotarán los detalles del método y los datos en que se basó su evaluación, entre ellos los siguientes:

- ✓ Denominación del método
- ✓ Analito(s)
- ✓ Matriz de la muestra
- ✓ Fundamento científico del método
- ✓ Datos del estudio de validación (exactitud, precisión, selectividad, intervalo, límite de detección, etc.)
- ✓ Nombre y cargo de la persona responsable de la autorización

✓ Fecha. [21]

4.1 NORMATIVIDAD

Para desarrollar la validación de la técnica se consultaron normas en las cuales se establecen requisitos a cumplir en la validación. Estas normas son: la resolución 2115 del decreto 1575 de 2007 y la norma NTC/ISO/IEC 17025:2005

En la resolución 2115 del decreto 1575 de 2007 del ministerio de la protección social, ministerio de ambiente y desarrollo territorial, se menciona el valor máximo aceptable para el plomo que es 0.01 mg/L, del cadmio que es de 0.003 mg/L. [12].

La acreditación de laboratorios de ensayo se concede en base al cumplimiento de la norma NTC/ISO/IEC 17025:2005 “Requisitos Generales Para la Competencia de Laboratorios de Ensayo y de Calibración”

Esta menciona acerca de la validación y la incertidumbre lo siguiente:

Numeral 5.4.5.2 El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, los métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto, así como las ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para el fin previsto. La validación debe ser tan amplia como sea necesario para satisfacer las necesidades del tipo de aplicación o del campo de aplicación dados. El laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración sobre la aptitud del método para el uso previsto.

Numeral 5.4.5.3 La gama y la exactitud de los valores que se obtienen empleando métodos validados (por ejemplo, la incertidumbre de los resultados, el límite de detección, la selectividad del método, la linealidad, el límite de repetibilidad o de reproducibilidad, la robustez ante influencias externas o la sensibilidad cruzada frente a las interferencias provenientes de la matriz de la muestra o del objeto de ensayo) tal como fueron fijadas para el uso previsto, deben responder a las necesidades de los clientes.

Numeral 5.4.6.2 Los laboratorios de ensayo deben tener y deben aplicar procedimientos para estimar la incertidumbre de la medición. En algunos casos la naturaleza del método de ensayo puede excluir un cálculo riguroso, metrológica y estadísticamente válido, de la incertidumbre de medición. En estos casos el laboratorio debe, por lo menos, tratar de identificar todos los componentes de la

incertidumbre y hacer una estimación razonable, y debe asegurarse de que la forma de informar el resultado no dé una impresión equivocada de la incertidumbre. Una estimación razonable se debe basar en un conocimiento del desempeño del método y en el alcance de la medición y debe hacer uso, por ejemplo, de la experiencia adquirida y de los datos de validación anteriores.

Numeral 5.4.6.3 Cuando se estima la incertidumbre de la medición, se deben tener en cuenta todos los componentes de la incertidumbre que sean de importancia en la situación dada, utilizando métodos apropiados de análisis. [14]

4.2 VALIDACIÓN

La validación es la confirmación, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto [15].

Estrategia para la validación del método de ensayo

La validez de un método específico debe demostrarse con experimentos de laboratorio utilizando muestras o patrones que sean similares a las muestras desconocidas analizadas rutinariamente. La preparación y ejecución debe seguir un protocolo de validación, preferiblemente escrito en un procedimiento paso a paso. Los posibles pasos para una validación completa del método de ensayo se enumeran a continuación:

- ✓ Desarrollar un procedimiento de validación.
- ✓ Definir la aplicación, propósito y alcance del método.
- ✓ Definir los parámetros de desempeño y criterios de aceptación.
- ✓ Definir los experimentos de validación.
- ✓ Verificar las características pertinentes de los equipos.
- ✓ Cualificar materiales; por ejemplo patrones y reactivos.
- ✓ Realizar experimentos de prevalidación.
- ✓ Ajustar los parámetros del método y criterios de aceptación, si es necesario.
- ✓ Realizar completamente los experimentos internos (y externos) de validación.
- ✓ Desarrollar un procedimiento normalizado de operación para ejecutar el método rutinariamente.
- ✓ Definir los criterios para la revalidación.
- ✓ Definir el tipo y la frecuencia de las pruebas apropiadas del sistema y las comprobaciones del control de la calidad para la rutina.
- ✓ Documentar los experimentos de validación y los resultados en un informe de validación.

- ✓ ¿Quién es el responsable de que el método que utiliza el laboratorio se encuentre validado?

El laboratorio que utiliza un método de ensayo determinado es el responsable por asegurar que el método haya sido validado. En ciertos casos el laboratorio debe llevar cabo trabajo adicional para complementar los datos existentes sobre la validación. Por ejemplo, cuando un método ha sido validado por organizaciones que publican normas, tales como la AOAC (Association of Official Analytical Chemists) y la ASTM (American Society for Testing and Materials), el usuario sólo necesita establecer los datos de desempeño para su propio uso del método. En esta situación el laboratorio debe confirmar que su desempeño se ajusta al previsto por el método.

Mucho se ha publicado en la literatura acerca de la validación de métodos de ensayo mediante comparaciones interlaboratorio. Hay numerosos documentos que relacionan este tipo de validación. Si se desarrolla un método de ensayo con amplias perspectivas de uso, quizás como un procedimiento normalizado publicado, entonces, una comparación que involucre un grupo de laboratorios es probablemente la manera preferida de llevar a cabo la validación. Sin embargo, no siempre es una opción conveniente para los laboratorios de ensayo industriales. La aplicación para la que el método se requiere puede ser secreta, en tal magnitud que ningún otro laboratorio estaría interesado en colaborar. Aquellos que podrían estar interesados serían los competidores.[16]

Dicho laboratorio deberá demostrar finalmente que los criterios de rendimiento y de confirmación del método son adecuados en:

- ✓ Las tolerancias requeridas de todas las mediciones realizadas como parte del método (volumen, temperatura, masa, etcétera).
- ✓ Las formas de los analitos medidos, incluyendo su especiación.
- ✓ Que el efecto de las interferencias haya sido ampliamente identificado y cuantificado.
- ✓ Que se hayan identificado las fuentes significativas de error y los mecanismos adecuados para controlarlas. [17]

¿Por qué es necesaria la validación de métodos?

- ✓ Si no se puede confiar en el resultado de un ensayo, entonces este tiene poco valor y daría lo mismo no realizarlo, por otra parte el costo de estas mediciones es alto y se generan costos adicionales a partir de decisiones tomadas con base a resultados errados. La validación de métodos permite a los químicos demostrar que un método es "apropiado", y que el resultado analítico es idóneo para el propósito deseado y es confiable para que cualquier decisión basada en él, pueda tomarse con total confianza. [17]

¿Cuándo deben validarse los métodos?

Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de rendimiento son adecuados para usarlos en un problema analítico específico. Por ejemplo en las siguientes circunstancias:

- ✓ El desarrollo de un nuevo método para un problema específico.
- ✓ La revisión de un método ya establecido con el fin de incorporar mejoras en él o con el objetivo de ampliarlo para un nuevo problema.
- ✓ Cuando el control de calidad indique que un método ya establecido está cambiando con el tiempo.
- ✓ Cuando un método ya establecido sea usado en un laboratorio diferente o con diferentes analistas o instrumentos.
- ✓ Para demostrar la equivalencia entre dos métodos; por ejemplo, un método nuevo y el normalizado. [17]

Protocolo de validación

Para realizar la validación se siguió el protocolo definido en el documento “estandarización de métodos analíticos” del instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales, en el cual se define un procedimiento de estandarización que se puede considerar como abreviado pero que incluye los parámetros fundamentales para que un método analítico una vez montado pueda empezar a reportar datos con adecuado y comprobable grado de confianza.

Con el procedimiento propuesto la precisión se da en términos de repetitividad y una vez logrado éste objetivo, se puede desarrollar lo concerniente a la reproducibilidad entre analistas y luego entre laboratorios. Protocolo

5. MARCO TEORICO

5.1 EL AGUA

El agua es un componente de nuestra naturaleza que ha estado presente en la Tierra desde hace más de 3.000 millones de años, ocupando tres cuartas partes de la superficie del planeta. Alrededor del 98%, corresponde a agua salada que se encuentra en mares y océanos, el agua dulce que poseemos en un 69% corresponde a agua atrapada en glaciares y nieves, un 30% está constituido por aguas subterráneas y una cantidad no superior al 0,7% se encuentra en forma de ríos y lagos.

El agua es una molécula simple y extraña, puede ser considerada como el líquido de la vida. Es la sustancia más abundante en la biosfera, dónde la encontramos en sus tres estados y es además el componente mayoritario de los seres vivos, pues entre el 65 y el 95% del peso de la mayor parte de las formas vivas es agua.

El agua fue además el soporte donde surgió la vida. Posee un extraño comportamiento, que la convierte en una sustancia diferente a la mayoría de los líquidos, manifiesta extraordinarias propiedades físicas y químicas que van a ser responsables de su importancia biológica. Durante la evolución de la vida, los organismos se han adaptado al ambiente acuoso y han desarrollado sistemas que les permiten aprovechar las propiedades del agua.

5.2 VALIDACIÓN

El termino validación ha sido en la literatura de diversas maneras y por numerosos autores. Aunque los términos dados son diferentes el significado de las mismas es siempre el mismo: a) especificar e implementar, b) aprobar y c) documentar.

La validación es el proceso establecido para la obtención de pruebas documentadas, mediante estudios sistemáticos de laboratorio y demostrativos, de que un método de análisis es lo suficientemente fiable y reproducible para producir el resultado previsto dentro de intervalos definidos. El proceso de validación permite el conocimiento de las características de funcionamiento del método y proporciona un alto grado de confianza en el mismo y en los resultados obtenidos al aplicarlo. [1]

5.2.1 Selectividad. La capacidad de un método para determinar el analito sin interferencias de impurezas, productos de degradación, excipientes u otras sustancias presentes en la muestra, se relaciona con el término de selectividad. La selectividad es la capacidad de un método analítico para medir y/o identificar simultánea o separadamente los analitos de interés de forma inequívoca, en presencia de otras sustancias químicas que pueden estar presentes en la muestra. [1]

5.2.2 Linealidad. La linealidad es la capacidad del método para proporcionar resultados que son directamente (o por medio de transformaciones matemáticas) proporcionales a la concentración del analito en la muestra dentro de un rango establecido. Siempre que sea posible se busca una respuesta de tipo lineal que facilitara su trazado, interpolación e interpretación. [1]

La linealidad en un procedimiento analítico es su capacidad para obtener resultados de prueba que sean proporcionales ya sea directamente, o por medio de una transformación matemática bien definida, a la concentración del analito en muestras en un intervalo dado. La linealidad se refiere a la relación entre la concentración y la medida de valoración. El objetivo es obtener un modelo que describa con precisión la relación de la concentración versus respuesta, ya sea lineal o no. [18]

5.2.3 Rango. El rango se define como el intervalo entre la concentración superior e inferior de analito para el cual se ha demostrado la correcta precisión, exactitud y linealidad del método descrito. [1]

5.2.4 Precisión. La precisión expresa el grado de concordancia (grado de dispersión) entre una serie de medidas de tomas múltiples a partir de una misma muestra homogénea en las condiciones prescritas. La procedencia de las muestras destinadas al estudio de precisión puede ser de muestras reales o preparadas en el laboratorio. El objeto del estudio de la predicción es conocer la variabilidad o el mas-menos del método de ensayo. Esta variabilidad es debida a errores aleatorios inherentes a todo método de ensayo. Como consecuencia de la existencia de estos errores, los análisis efectuados sobre muestras idénticas, en las mismas circunstancias, no conducen generalmente a resultados idénticos. Los factores susceptibles a influir sobre los resultados de un ensayo no pueden ser siempre controlados (analista, equipo instrumental, reactivos, tiempo, entre otros.) de aquí la importancia del estudio de la precisión. [1]

5.2.5 Repetibilidad. Estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la misma muestra en las mismas condiciones operativas (por un mismo analista, con los mismos aparatos y reactivos, entre otros), en un mismo laboratorio y en un periodo de tiempo corto. [1]

La repetibilidad se expresa matemáticamente por el coeficiente de variación (desviación estándar relativa) de una serie de medidas. Uno de los factores que pueden influir en la repetibilidad del método de análisis es la concentración del analito, ya que la desviación estándar de las respuestas obtenidas aumenta al disminuir la concentración del analito. Por otro lado el valor aceptado del coeficiente de variación depende del intervalo de aceptación especificado en el método de análisis. El número de replicas se deduce a partir del coeficiente de variación de repetibilidad del método. [1]

5.2.6 Reproducibilidad. Evalúa la concordancia entre resultados independientes obtenidos mediante la variación del método de análisis, del instrumento, del laboratorio o incluso del experimentador. [6]

5.2.7 Exactitud. La exactitud de un procedimiento analítico expresa la proximidad entre el valor que es aceptado convencionalmente como el valor verdadero o un valor referencia y el valor experimental encontrado. No debe confundirse la exactitud y predicción, la precisión esta relacionada con la dispersión de una serie de mediciones, pero no da ninguna indicación de lo cerca que esta del valor verdadero. Se puede tener mediciones muy precisas pero poco exactas; sin embargo, para que un método sea exacto se requiere un cierto grado de precisión. [1]

De la definición de exactitud surge el principal problema: ¿cuál es el valor verdadero del analito en la muestra?, el valor verdadero en muchos casos se desconoce. No obstante, cuando se dispone de patrones de referencia certificados, el valor de dicho patrón es el que se acepta como valor verdadero y la exactitud puede evaluarse aplicando el método sobre dicho patrón, o bien analizando muestras de placebo o de problema a las que se ha añadido una cantidad conocida de dicho patrón. También se acepta la comparación de resultados con un método de referencia validado del que ya se ha demostrado su exactitud; entonces el valor verdadero es el que se obtiene con dicho método de referencia y se compara con el valor hallado con el método nuevo que se quiere validar. [1]

5.2.8 Limite de cuantificación. Dado un método analítico determinado, se entiende por límite de cuantificación (LQ) de dicho método, la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede cuantificar, bajo las condiciones experimentales descritas, con una adecuada predicción y exactitud. El límite de cuantificación es una característica de las valoraciones cuantitativas de compuestos que se encuentran en baja concentración en la matriz de una muestra. [1]

$$LC = \bar{X}_{n=7} + 10 * S_{n-1}$$

Siendo:

$\bar{X}_{n=7}$ = *Concentración media*

S_{n-1} = *Desviación estandar de las concentraciones*

5.2.9 Limite de detección. El límite de detección (LD) se define como la mínima cantidad de analito en la muestra que se puede detectar aunque no necesariamente cuantificar bajo dichas condiciones experimentales. El límite de detección es una característica de las pruebas de límite. La cantidad mínima de la muestra que puede detectarse, aunque no necesariamente cuantificarse, en las condiciones experimentales indicadas. Las pruebas de límite simplemente comprueban que la cantidad del analito se encuentra por encima o por debajo de un nivel determinado. El límite de detección se expresa habitualmente en forma de concentración de analito (por ejemplo, porcentaje, partes por millón, entre otras). [1]

$$LD = \bar{X}_{n=7} + 3 * S_{n-1}$$

Siendo:

$\bar{X}_{n=7}$ = *Concentración media*

S_{n-1} = *Desviación estandar de las concentraciones*

5.2.10 Robustez. La guía ICH, Q2A define la robustez de un método analítico como la medida de su capacidad para permanecer inalterado ante pequeñas pero deliberadas variaciones en ciertos parámetros, proporcionando idea de su fiabilidad o estabilidad durante su empleo. Es por lo tanto la capacidad que demuestra el procedimiento de análisis para proporcionar resultados válidos en presencia en presencia de pequeños

cambios respecto de las condiciones descritas en el método, susceptibles de producirse durante su utilización. [1]

La robustez de un procedimiento analítico es una medida de su capacidad para no resultar afectando por variaciones pequeñas pero deliberadas en los parámetros enumerados en la documentación del procedimiento, y a la vez, da una idea de su aptitud durante su uso normal. La robustez puede determinarse durante la etapa de desarrollo del procedimiento analítico. [18]

5.2.11 Especificidad. Los documentos ICH definen especificidad como la capacidad de evaluar de manera inequívoca el analito en presencia de aquellos componentes cuya presencia resulta previsible, como impurezas, productos de degradación y componentes de la matriz. La falta de especificidad de un procedimiento analítico individual puede compararse utilizando otros procedimientos analíticos complementarios otras autoridades internacionales de reconocido prestigio (IUPAC, AOAC-I) han preferido el termino selectividad reservando especificidad para procedimientos que resulten completamente selectivos. [1]

5.2.12 Desviación estándar. Estadístico básico indicativo de la dispersión o variabilidad de los resultados. [1]

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Siendo:

S = Desviación estándar

x = Puntaje bruto

\bar{x} = Medida de la distribución

n = Tamaño de la muestra

Esta fórmula se aplica para $n < 30$

5.2.13 Porcentaje de recuperación. Por recuperación de analitos en un ensayo se entiende la respuesta del detector ante una adición o extracción de analito de la matriz, en comparación con su respuesta ante la concentración real del estándar de referencia verdadero. Los experimentos de

recuperación deben hacerse comparando los resultados analíticos de las muestras extraídas con tres concentraciones (normalmente iguales a las de las muestras de control utilizadas para valorar la precisión y exactitud de un método). No es necesario que la recuperación del analito sea del 100%, pero el grado de recuperación (del analito y del estándar interno) debe ser estable (con cualquier tipo de concentración analizada), precisa y reproducible (más del 20 %). [19]

$$\%R = \frac{C_x - CBK}{CA} * 100$$

Siendo:

C_x = *Concentración promedio de las determinaciones*

CBK = *Concentración de la muestra sin adicionar*

CA = *Concentración teórica adicionada*

5.3 METALES PESADOS

Alrededor de 40 elementos en la Tabla Periódica tienen una densidad mayor o igual a 5 g/cm³ y son conocidos como metales pesados. El rasgo definitivo de la fisiología de los metales pesados, es que aun cuando muchos de ellos son esenciales para el crecimiento como el Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo, se ha reportado que también tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas. [3.15]. debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas de vida superiores de vida, los iones de metales pesados presentes en los abastecimientos de agua superficial y subterráneos, se les ha dado prioridad como los contaminantes inorgánicos mas importantes en el ambiente. Aun cuando se encuentren en cantidades bajas e indetectables, la recalcitrancia y consiguiente persistencia de los metales pesados en cuerpos de agua, implica que a través de procesos naturales como la biomagnificación, su concentración puede llegar a ser tan elevada que empiece a ser toxica. Los metales pesados suelen ser detectados ya sean en su estado elemental, lo que implica que no sufren modificaciones, o enlazados en varios complejos de sales. De cualquier manera, los iones metálicos no pueden ser mineralizados. [20]

5.3.1 Cadmio. El cadmio es un metal de color blanco brillante, dúctil, maleable y resistente a la corrosión. Su densidad es de 8.642 g/cm³, y sus vapores son 3.88 veces más pesados que el aire. Su presión de vapor es relativamente alta, por lo que pasa fácilmente al estado de vapor y en este estado se oxida rápidamente produciendo óxido de cadmio que permanece

en el aire. Cuando en la atmósfera hay gases o vapores reactivos, como los bióxidos de azufre o de carbono, reaccionan con ellos y produce respectivamente carbonato, sulfito, hidróxido, sulfato y cloruro cadmio. El cadmio está presente en la naturaleza como óxidos complejos, los sulfuros y los carbonatos de zinc, plomo y cobre; no se recupera como producto principal de las minas, sino como un subproducto de la extracción de otros metales no ferrosos, principalmente de minerales de zinc. Alrededor del 18 por ciento del consumo mundial proviene del reciclaje. Los usos principales del cadmio refinado son: en baterías (pilas Ni Cd), pigmentos para plásticos, cerámica y esmaltes; estabilizadores para plásticos, placas de hierro y acero, también como elemento de aleación de plomo, cobre y estaño. [21]

Uno de los mayores agentes tóxicos asociado a contaminación ambiental e industrial es el cadmio, pues reúne cuatro de las características más temidas de un tóxico:

1. Efectos adversos para el hombre y el medio ambiente.
2. Bioacumulación.
3. Persistencia en el medio ambiente.
4. "Viaja" grandes distancias con el viento y en los cursos de agua.

El cadmio se obtiene como subproducto del tratamiento metalúrgico del zinc y del plomo, a partir de sulfuro de cadmio; en el proceso hay formación de óxido de cadmio, compuesto muy tóxico. Además de contaminar el ambiente desde su fundición y refinación, contamina también por sus múltiples aplicaciones industriales. [22]

No hay evidencia clara de que la presencia del cadmio en los organismos vivos sea consecuencia del transporte a través de las cadenas alimentarias, aunque se ha confirmado que la entrada de iones de cadmio es seguida de acumulación en los organismos. La toxicidad del cadmio es el resultado del enlace del metal con especies reactivas o agentes acomplejantes que originan procesos de inhibición enzimática, posiblemente trastocando las funciones de crecimiento y metabolismo tisular. Toxicología avanzada
La toxicidad en agua está controlada por la concentración de cadmio libre, la cual a su vez está condicionada a la dureza del agua. Toxicología avanzada

Efectos sobre la salud del cadmio

- ✓ Los principales efectos adversos del cadmio incluyen daño renal y el enfisema pulmonar, la población de mayor riesgo son las mujeres con deficiencias nutricionales o bajo contenido de hierro, también las

personas con trastornos renales, los fetos y los niños con bajo contenido de hierro en sus reservas corporales; la (OMS) ha establecido una ingesta semanal tolerable provisional (ISTP) para el cadmio en $7\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal, el riñón es el órgano diana considerado crítico para controlar la toxicidad del cadmio en los humanos, los efectos críticos principales incluyen un aumento de la excreción de proteínas en la orina como resultado de los daños de células tubulares proximales, la severidad del efecto depende de la duración y magnitud de la exposición. [21]

Las alteraciones óseas es otro efecto crítico de la exposición crónica a niveles elevados de cadmio.

- ✓ El cadmio es un carcinógeno humano por la vía de inhalación, datos epidemiológicos de los lugares de trabajo confirman a los pulmones como órganos afectados, el cadmio no se considera un agente carcinógeno por ingestión.
- ✓ El cadmio se almacena principalmente en el hígado y los riñones, la excreción es lenta, con una media de vida muy larga (décadas) en el cuerpo humano; el cadmio se almacena en la mayoría de los tejidos al aumentar la edad.
- ✓ El tabaco es una importante fuente de absorción de cadmio en los fumadores y también puede afectar a los no fumadores a través de la exposición pasiva al humo secundario.
- ✓ Las personas que viven en las proximidades de fuentes industriales y otras fuentes con punto de liberación de cadmio pueden estar expuestas a un mayor nivel de cadmio.
- ✓ El cadmio se produce en todos los alimentos, pero los cultivos agrícolas (en particular el arroz de regadío) generalmente representan la mayor parte de la ingesta, los vegetarianos y los grupos de alto consumo de cereales pueden tener mayor exposición en comparación con la población general.
- ✓ Las personas con un alto consumo de mariscos y carnes de órganos de animales marinos pueden tener un consumo especialmente alto de cadmio.
- ✓ El cadmio en los cultivos se debe a la absorción de cadmio del suelo y la velocidad de absorción está influenciada por factores tales como el pH del suelo, salinidad, contenido de humus, las especies y variedades vegetales y la presencia de otros elementos (por ejemplo, zinc). [21]

5.3.2 Plomo. En su forma elemental es de color blanco plateado y se vuelve de color gris azulado cuando se expone al aire. Pertenece al Grupo IVA de la Tabla Periódica. Sus propiedades incluyen: un bajo punto de fusión, alta densidad, facilidad de fundición, baja resistencia, maleabilidad, facilidad de

fabricación, resistencia a los ácidos, y resistencia a la corrosión. En la naturaleza el plomo se encuentra con el mineral de zinc, plata y cobre y se extrae junto con estos metales. La minería produce más del 90 por ciento del consumo mundial actual y el reciclaje representa alrededor del 10 por ciento del total del consumo mundial de plomo. Aproximadamente tres cuartas partes del consumo de plomo se utiliza principalmente en la fabricación de baterías, mientras que un quinto en láminas de plomo para el techado de viviendas, para la fabricación de municiones, balas de plomo para escopetas, en aleaciones metálicas, revestimientos de cables y para los aditivos de la gasolina. [21]

Sobre los productos que contienen plomo indicar que el plomo se utiliza para un número de aplicaciones debido a su suavidad, plomo puro se utiliza sólo para unas pocas aplicaciones. En las aplicaciones metálicas, el plomo es más a menudo aleado con pequeñas cantidades de antimonio (por ejemplo, en baterías, revestimientos y envolturas de cables), de cobre (por ejemplo, en hojas de plomo y tuberías de plomo), de calcio (por ejemplo, en baterías) o de plata (por ejemplo en soldaduras). Además, el plomo se utiliza como elemento de aleación en las aleaciones de cobre, bronce y estaño. El uso del plomo a gran escala se debe a su bajo punto de fusión, la facilidad de fundición, alta densidad, baja resistencia, facilidad de fabricación, resistencia a los ácidos, resistencia a la corrosión, reacción electroquímica con ácido sulfúrico y la capacidad para atenuar las ondas sonoras, las radiaciones ionizantes y las vibraciones mecánicas. Los cambios más significativos en el patrón de uso general son el aumento del consumo de baterías, y una disminución en las áreas de revestimiento de cables y aditivos de gasolina. [21]

Efectos a la salud del plomo: El plomo es tóxico aún a muy bajos niveles de exposición y tiene efectos agudos y crónicos en la salud humana. Se trata de una sustancia tóxica que puede causar daños en el sistema de múltiples órganos, sean neurológicos, cardiovasculares, renales, gastrointestinales, hematológicos y efectos en la reproducción. La exposición a corto plazo a altos niveles de plomo puede causar vómitos, diarrea, convulsiones, coma e incluso la muerte. A largo plazo (crónica) la exposición al plomo en los seres humanos da lugar a efectos en la sangre, sistema nervioso central (SNC), presión arterial, los riñones y el metabolismo de la vitamina D. La exposición al plomo en niños está relacionada con una disminución de su coeficiente intelectual (IQ). El sistema nervioso es el sistema más sensible a la exposición al plomo, quizás no haya para el plomo un umbral mínimo que indique el inicio de efectos neurológicos adversos en los niños. Se han detectado daños neurológicos a niveles de exposición que antes se consideraba que no causarían daño ($<10 \mu\text{g/dL}$) (Canfield 2003; CDC 1997a). La exposición aguda a niveles muy altos de plomo puede provocar encefalopatía en niños y otros signos asociados como: Ataxia, coma, convulsiones, la muerte, híper irritabilidad, estupor. Los efectos adversos

pueden presentarse a niveles bajos de plomo en sangre, de menos de 10 µg/dL en algunos casos, y posiblemente no se puedan detectar mediante una exploración clínica. [21]

Algunos de los efectos neurológicos del plomo que pueden persistir hasta la adultez son: Puede haber una diferencia en cuanto a los efectos neurológicos entre un adulto expuesto al plomo en la edad adulta y un adulto expuesto al plomo en su niñez, puesto que en este último caso su cerebro se está desarrollando. Los efectos neurológicos en los niños, incluyendo el ADHD, pueden persistir en la edad adulta. [21]

Efectos al medio ambiente del plomo: Debido a la capacidad de unión de los minerales del suelo y el humus, las aguas subterráneas por lo general contiene concentraciones muy bajas de plomo, y la difusión de plomo de los depósitos de las aguas subterráneas se debe esperar como un proceso relativamente lento (Hansen et al., 2004a). La movilidad de plomo en el suelo depende del pH del suelo y de materia orgánica. En general la relativa inmovilidad de absorción de plomo en el suelo disminuye su biodisponibilidad para los seres humanos y la vida terrestre otros (OCDE, 1993). Los compuestos orgánicos de plomo pueden bioacumularse en plantas y animales, El plomo se bioacumula en los organismos, en particular, en la biota que se alimenta principalmente de partículas, pero la biomagnificación de plomo inorgánico en la cadena alimentaria acuática no es aparente, pues los niveles de plomo, así como los factores de bioacumulación, disminuyen en el nivel trófico. Esto se explica en parte por el hecho de que en los vertebrados, el plomo se almacena principalmente en el hueso, que reduce el riesgo de transmisión de conducir a otros organismos en la cadena alimentaria (Tukker et al., 2001). La distribución de plomo en los animales está estrechamente relacionada con el metabolismo del calcio. En los mariscos, las concentraciones de plomo son mayores en la cáscara rica en calcio que en el tejido blando. En los delfines, el plomo se transfiere de madres a hijos durante el desarrollo fetal y la lactancia. Esto podría estar relacionado con el metabolismo del calcio (IPCS, 1995). [21]

El plomo es altamente tóxico para las aves cuando se ingiere como perdigones de plomo, la ingestión de una sola pastilla de granalla de plomo es mortal en algunas especies de aves, aunque la sensibilidad varía entre las especies y depende de la dieta (IPCS, 1989). Las plomadas de plomo ingerido por las aves se reducen de tamaño y forma por disolución en el sistema digestivo ácido, así como en la molienda física de la molleja del ave. La EPA de los EE.UU. llegó a la conclusión de que hay pruebas claras de que la ingestión de plomadas de pesca ha conducido en efectos tóxicos mortales para las aves, como los Somorgujos comunes, Mute y Tundra, Cisnes y Grullas Sandhill trompetista y otras aves con hábitos alimenticios similares están en riesgo (EPA de los EE.UU., 1994).1 [21]

5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

La espectroscopia de absorción implica la medida de la fracción de luz de una longitud de onda dada que pasa a través de una muestra. La muestra no emite luz por si misma, por lo que se debe incluir una fuente de radiación.

La mayoría de las fuentes producen luz con longitudes de onda no deseadas además de la deseada. (La excepción de esta característica general está en las fuentes de radiofrecuencia y los láseres.) El paso de la luz a través de un monocromador o un filtro selecciona la longitud de onda para el análisis.

Para los análisis se hacen dos medidas de la cantidad de luz absorbida. En la primera se mide la cantidad de luz (a la longitud de onda elegida) que llega al transductor, cuando se coloca un blanco. Se denomina intensidad P_0 del blanco, es cuanto la concentración del material analizado es cero.

La medida final se obtiene comparando la medida de las muestras o los patrones de calibración con la medida del blanco. Se llama P a la intensidad que se mide con las muestras o con el estándar. La comparación que siempre se hace implica la relación P/P_0 , con ambas intensidades medidas en las mismas condiciones del instrumento: longitud de onda, geometría, etc. [23]

5.4.1 Equipo

- ✓ **Espectrómetro de absorción atómica:** los instrumentos para espectroscopia de absorción atómica constan de una fuente de radiación, un soporte de muestra, un selector de longitud de onda, un detector y un procesador de señal y lectura.
- ✓ **Atomizadores:** la espectroscopia de absorción atómica requiere que los átomos del analito estén en fase gaseosa, los iones o átomos de la muestra deben de estar disueltos y vaporizados en una fuente de alta temperatura como una llama u horno de grafito. [24]
- ✓ **Hornos de grafito:** Los hornos se utilizan principalmente para atomizar sólidos, lodos y disoluciones para medidas por absorción atómica. Un diseño frecuentemente utilizado consiste en un tubo de grafito con un diámetro interno de unos pocos milímetros. Debido a que el tubo del horno se calienta al hacer pasar una corriente eléctrica a través del grafito (que actúa como una resistencia) el método también se llama atomización electrotérmica.

Cada tipo de muestra requiere un programa de calentamiento diferente. Por ejemplo, si la muestra es una disolución o un lodo, el primer paso a tomar es calentarla hasta unos 100 °C para eliminar todo el disolvente. A veces es interesante calentar el horno a una temperatura intermedia más elevada (determinada empíricamente) para vaporizar algunos de los interferentes de la matriz. A este paso se lo denomina etapa de calcinación o pirólisis, y para que sea efectivo, el analito ha de estar presente en una forma térmicamente estable, para que no se pierda nada. A continuación se eleva la temperatura tan rápidamente como sea posible hasta la temperatura de atomización y la muestra se vaporiza en el camino óptico de la radiación. Es fundamental mantener el horno en una atmósfera inerte (como el argón) durante el período de calentamiento, para reducir al mínimo las reacciones químicas no deseadas con las partículas atomizadas del analito. Este tipo de atomización electrotérmica se utiliza ocasionalmente para generar plasmas para emisiones atómicas.

Los dispositivos calentados eléctricamente, como los hornos de grafito y los analizadores de barras de carbón, son atomizadores sin flama usuales que complementan la AAS. Dada su brevedad, cualquier variación en la rapidez de atomización durante el tiempo de medición de la absorción de la radiación en el horno puede llevar a cometer serios errores analíticos. Por lo tanto, es mucho más fácil reproducir resultados usando un atomizador de flama, porque sus largos tiempos de medición promedian y minimizan implícitamente las variaciones de la señal. El analizador de horno de grafito, tiene un cilindro hueco colocado de manera que la radiación de la fuente externa (una lámpara de cátodo hueco) pasa por el centro del cilindro. El interior del cilindro está recubierto con grafito pirolizado. Los electrodos que se encuentran en los bordes del cilindro se conectan a una fuente de poder de alta corriente y bajo voltaje, capaz de liberar 3.6 kW en las paredes del cilindro. Las muestras líquidas se introducen con una microjeringa a través de un orificio pequeño que se encuentra en la parte de arriba independientemente, con una rampa de temperatura y un tiempo de mantenimiento isotérmico disponibles para cada etapa. En el ciclo de secado, la muestra se calienta por 20-30 s a 110-125°C, para evaporar cualquier solvente o componente de la matriz que sea muy volátil. La muestra que queda después de esta etapa aparece como una mancha (o costra) insignificante en el interior del tubo o de la barra de grafito. El ciclo de calcinación (o carbonización) se hace a una temperatura intermedia, seleccionada para efectuar los procesos necesarios de volatilización de los componentes de la matriz con alto punto de ebullición y de pirólisis de los materiales en ella, tales como grasas y aceites que se fraccionarán y se carbonizarán. A menudo, esta etapa conduce al analito a un estado químico diferente. El problema obvio en esta etapa es la pérdida de analito si la temperatura de calcinación es demasiado alta o se mantiene por mucho tiempo.

En la etapa final se aplica la potencia óptima máxima para elevar la temperatura del horno hasta la temperatura de atomización seleccionada. Los restos del analito se volatilizan y se disocian en átomos libres, que son los responsables de la absorción observada. La señal transitoria producida por el breve período de absorción provoca la salida al registrador o a la microcomputadora con sistema de procesamiento de datos. Tanto el área del pico como su altura se han usado para determinar la concentración del analito.

La temperatura precisa de trabajo y la duración de cada etapa del proceso electrotérmico deben ser cuidadosamente seleccionadas. La naturaleza del analito y la composición de la matriz de la muestra son los factores que más importan en la selección de estos parámetros. La evaporación del solvente en el ciclo de secado debe ser suave y llana para evitar pérdidas mecánicas por espumaje o por salpicaduras. El progreso de la etapa de secado puede ser observado por inspección de la señal de absorción sin corrección del fondo.

Los vapores que escapan producen una curva suave, sin la apariencia de jorobas o picos, los cuales indican que la rapidez de calentamiento es demasiado grande. El ciclo de calcinación se sigue del mismo modo; usualmente no se pierde analito hasta que se alcanza una temperatura específica, entonces la señal del analito aparece en forma de pico agudo. La mayoría de los materiales orgánicos se pirolizan a 350°C aproximadamente, dejando un residuo de carbón amorfo. A esta temperatura, una corriente de aire o de oxígeno puede introducirse en el horno para convertir este residuo carbonoso en dióxido de carbono.

- ✓ **Detectores e indicadores:** el sistema de detección puede estar diseñado con fotoceldas, fototubos, fotodiodos o fotomultiplicadores. Esto depende de los rangos de longitud de onda, la sensibilidad y de la velocidad de respuesta requeridas. El sistema de detección recibe la energía lumínica proveniente de la muestra y la convierte en una señal eléctrica proporcional a la energía recibida. La señal eléctrica puede ser procesada y amplificada, para que pueda interpretarse a través del sistema de lectura que una vez procesada es presentada al analista de diferentes maneras. [25]
- ✓ **Lámparas:** una vez que han se han individualizado los átomos, estos absorben radiación según la Ley de Beer si esta corresponde a la diferencia de energía entre los niveles energéticos de algunos de los átomos presentes, ya que los átomos de los diferentes elementos tienen líneas bien definidas que corresponden a transiciones entre diferentes niveles atómicos, estas transiciones tienen anchos espectrales de decimas o hasta centésimas de nanómetro, cada elemento va a corresponder a la excitación de una radiación de longitud de onda específica ya que solo este elemento absorbe o emite tal tipo de radiación, porque esta corresponde a la diferencia de energía entre dos niveles particulares de ese átomo. [26]

- ✓ **Lámpara de cátodo hueco:** Este tipo de fuente de radiación es de las ampliamente difundidas en la EAA. Las lámparas de cátodo hueco (LCH o HCL [Hollow Cathode Lamp] consisten de un cilindro de vidrio sellado al vacío y con un gas inerte en su interior. Dentro de este mismo cilindro se encuentran dos filamentos; uno de ellos es el cátodo y el otro el ánodo. El ánodo generalmente es un alambre grueso hecho de níquel o tungsteno, el cátodo es en forma de un cilindro hueco, en el interior del cual se encuentra depositado en forma de una capa el elemento metálico que se va a excitar. También regularmente y cuando esto es posible el cátodo está enteramente hecho del metal a analizar. [26]
- ✓ **Lámpara de descarga sin electrodos:** Las fuentes de radiación de este tipo tienen la misma finalidad que las lámparas de cátodo hueco, solo que la forma de excitación de los átomos emisores de radiación es diferente. La lámpara de descarga sin electrodos se construye colocando una pequeña cantidad de una sal del elemento metálico (generalmente un yoduro), o el elemento metálico mismo si así es más conveniente, en un recipiente de cuarzo, el cual previamente se ha sometido al vacío antes de sellarse. Posteriormente, esta ampolla de cuarzo se coloca dentro de un cilindro de cerámica el cual está acoplado a un generador de radiofrecuencia. [26]
- ✓ **Lectura:** La mayoría de los instrumentos están equipados con un mecanismo de lectura digital. Instrumentos más modernos están equipados con microprocesadores y equipos independientes de control, capaces de integrar las señales de absorción en el tiempo y linealizar la curva de calibración en concentraciones altas. [29]
- ✓ **Ventilación:** Lugar de un orificio de ventilación de 15 a 30 cm por encima del quemador para eliminar los humos y vapores de la llama. Esta precaución protege al personal de laboratorio de vapores tóxicos, protege el instrumento de vapores corrosivos, y evita la estabilidad de la llama se vean afectados por corrientes de aire ambiente. Un amortiguador o un soplador de velocidad variable es conveniente para el flujo de aire de modulación y la prevención de trastornos de llama. Seleccionar el tamaño del ventilador para proporcionar el flujo de aire recomendado por el fabricante del instrumento.[29]

6. METODOLOGIA

La metodología que se siguió para las determinaciones de Cadmio y Plomo en agua potable por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito utilizando el espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 7000, fueron tomadas del Standard methods for the examination of water and wastewater. 22th edition, section 3113 pag 3-25.

La parte experimental consistió en siete ensayos durante siete días diferentes; cuatro días seguidos y tres con fin de semana de por medio, donde se corrieron las muestras patrón (curva de calibración), los estándares y las muestras naturales (matriz de agua tratada) y finalmente el registro de los resultados para cada grupo de ensayos de acuerdo al protocolo de de estandarización de métodos analíticos del IDEAM. [4]

6.1 EQUIPOS, REACTIVOS Y MATERIALES NECESARIOS PARA LA VALIDACIÓN DE CADMIO Y PLOMO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON HORNO DE GRAFITO

Los equipos, reactivos y materiales necesarios para la validación de este método se nombran a continuación

6.1.1 Equipos

- ✓ Espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 7000.
- ✓ Hornos de grafito pirolítico y convencional
- ✓ Lámpara de cátodo hueco de Cadmio.
- ✓ Lámpara de cátodo hueco de Plomo.
- ✓ Balanza analítica de precisión.
- ✓ Cabina de extracción de gases.

6.1.2 Reactivos

- ✓ Solución patrón de Cadmio de $1000 \frac{mg}{L}$
- ✓ Solución patrón de Plomo de $1000 \frac{mg}{L}$

- ✓ Ácido nítrico al 65%
- ✓ Fosfato de amonio
- ✓ Nitrato de magnesio hexahidratado
- ✓ Agua desionizada
- ✓ Gas Argón

6.1.3 materiales

- ✓ Balones aforados clase A de: 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL
- ✓ Bureta clase A de: 50 mL.
- ✓ Pipetas aforadas clase A de: 1 mL, 5 mL, 50 mL
- ✓ Pipetas graduadas clase A de: 10 mL
- ✓ Beakers clase A de: 100 mL, 250 mL, 500 mL
- ✓ Erlenmeyers clase A de: 250 mL
- ✓ Goteros
- ✓ Embudos
- ✓ Varillas de agitación
- ✓ Vidrio reloj
- ✓ Espátula

6.2 METODO DE ANALISIS

Para la cuantificación de los metales se prepararon patrones, soluciones estándar y muestras naturales de concentraciones conocidas y posteriormente se midieron por medio de la técnica de espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito, empleando el espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 7000, que consiste en una fuente de luz la cual emite el espectro de líneas de un elemento (lámpara de cátodo hueco o lámpara de descarga sin electrodos), un dispositivo para vaporizar la muestra (llama u horno de grafito), un medio de aislar una línea de absorción (monocromador o filtro y ranura de ajuste) y un detector fotoeléctrico con sus asociados electrónica de amplificación y equipos de medición. [27]

El método de análisis que se siguió fue tomado del Standard methods for the examination of water and wastewater. 22th edition, section 3113 pag 3-25. [29]

6.2.1 Especificaciones básicas del equipo. En la tabla 1. se muestran las especificaciones básicas del espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 7000 con el cual se va a trabajar:

Tabla 1. Especificaciones básicas del equipo

Sistema de medida	Rango de longitud de onda de medida	185,0 nm a 900,0 nm
	Ancho de banda	0,2; 0,7; 1,3; 2,0 nm
	Detector	Fotomultiplicador
	Método fotométrico	Flama: doble haz óptico Horno: alto rendimiento específico con un solo haz
	Corrección de fondo	Auto inversión de alta velocidad (BGC-SR) Método de lámpara de deuterio (BGC-D2) (185 a 430 nm)
	Numero de conectores de lámparas	6 conectores para lámparas, 2 lámparas simultaneas
	Modo de lámpara	Emisión, NON-BGC, BGC-SR, BGC-D2
Rango de temperatura de calentamiento	Ambiente - 3000°C	
Método de control de calentamiento	Secado: método actual de control (con función de calibración automática de temperatura) Atomización: método óptico de control de temperatura	
Configuración de parámetros de calentamiento	Máximo 20 etapas Modo calentamiento: RAMP/STEP Tipo de gas interno: interruptor de dos líneas Configuración modo de alta sensibilidad Función programa de búsqueda optima del horno Tasa de flujo de gas interno	
Características de seguridad	Monitor de tasa de flujo de agua refrigerante Monitor de gas presurizado Inspección de enfriamiento del bloque del horno	

6.2.2 Procedimiento de validación. Para cada uno de los ensayos realizados con los metales Cadmio y Plomo se preparó un blanco y una serie de patrones, estándares, muestras naturales de diferentes concentraciones a las cuales se les adicionó ácido nítrico al 65% para su conservación, éstas se leyeron en el espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 7000 por medio de la técnica de espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito. Las muestras se prepararon de acuerdo al procedimiento adoptado por el laboratorio [27]:

B_K = 1 mL ácido nítrico (65 %) en agua desionizada, hasta 100 mL

E_B = estándares de concentración baja, que nos permitan calcular el LDM

E_M = estándares de concentración media; aproximadamente el 50% del rango

E_A = estándares de concentración alta; aproximadamente el 90% del rango

M₁ = Muestra natural para ver efectos de la matriz real, concentración <50% del rango

M₂ = Muestra natural para ver efectos de matriz real, concentración >> M₁ del rango

M_{1.A.b} = M₁ adicionada con un nivel bajo, máximo el 30% del valor de M₁

M_{1A.a} = M₁ adicionada con un nivel alto, mínimo el 50% del valor de M₁

6.3 PARAMETROS ESTADISTICOS A ANALIZAR

Una vez obtenidos los datos se analizaron por medio de la Dócima de Grubbs para la aceptación o el rechazo de los mismos [30].

$$Gi = \frac{\bar{x} - Xi}{s}$$

$$Gn = \frac{Xn - \bar{x}}{s}$$

Donde:

Gi: Se refiere a el valor mínimo

Gn: Se refiere a el valor máximo

\bar{x} : Valor medio del grupo de datos X

Xi: Valor mínimo del grupo de datos

Xn: Valor máximo del grupo de datos

Los criterios de aceptación o rechazo son los siguientes:

- ✓ Si el valor estadístico G es menor o igual al valor crítico correspondiente a un α de un 5% se acepta como correcto.
- ✓ Si el valor estadístico es mayor al de su valor crítico para una α de un 5% y menor o igual al de su valor crítico para un α de un 1%, se considera dudoso y se trata de localizar la causa, si se determina se rechaza y en caso contrario se acepta.
- ✓ Si el valor del estadístico es mayor al de su valor crítico para un α de un 1% se considera estadísticamente incompatible y se rechaza.

Los valores críticos para la Dócima de Grubbs se encuentran en la tabla 2.

Tabla 2. Fragmento tabla de valores críticos

N	95 %	N	95 %
3	1,15	10	2,18
4	1,46	11	2,24
5	1,67	12	2,29
6	1,82	13	2,33
7	1,94	14	2,37
8	2,03	15	2,41
9	2,11	16	2,44

Con los datos no rechazados se procedió a calcular los siguientes parámetros:

6.3.1 Desviación estándar. Cantidad promedio en que cada uno de los puntajes individuales varía respecto a la medida del conjunto de puntajes. [31]

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Siendo:

S = *Desviación estándar*

x = *puntaje bruto*

\bar{x} = *Media de la distribución*

n = *Tamaño de la muestra*

6.3.2 Limite de detección. Mínima concentración del analito que puede ser detectada con confianza, pero no cuantificada. Se expresa como concentración del analito. [28]

$$LD = \bar{X}_{n=7} + 3 \times S_{n-1}$$

Siendo:

$\bar{X}_{n=7}$ = *Concentración media*

S_{n-1} = *Desviación estándar de las concentraciones*

6.3.3 Limite de cuantificación. Es la mínima cantidad de analito que puede ser cuantificada con una exactitud aceptable. Se expresa como concentración del analito. [28]

$$LC = \bar{X}_{n=7} + 10 \times S_{n-1}$$

Siendo:

$\bar{X}_{n=7}$ = *Concentración media*

S_{n-1} = *Desviación estándar de las concentraciones*

6.3.4 Exactitud. Expresa la cercanía entre el valor que es aceptado, sea como un valor convencional verdadero (material de referencia interno de la firma), sea como un valor de referencia aceptado (material de referencia certificado o estándar de una farmacopea) y el valor encontrado (valor promedio) obtenido al aplicar el procedimiento de análisis un cierto número de veces.

$$\% E = \frac{X_t - X_m}{X_t} \times 100$$

Donde:

$X_t =$ Valor convencionalmente verdadero

$X_m =$ Valor medido

6.3.5 Repetibilidad. Estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la misma muestra en las mismas condiciones operativas (por un mismo analista, con los mismos aparatos y reactivos, entre otros), en un mismo laboratorio y en un periodo de tiempo corto. [1]

$$\% CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

Donde:

$S =$ Desviación estandar

$\bar{x} =$ Promedio de las series de datos de cada ensayo

6.3.6 Porcentaje de recuperación. Medición que se obtiene al evaluar la concentración en un analito, una vez se ha evaluado las características iniciales de la matriz a examinar sumado a la cantidad de analito.

$$\% R = \frac{CF - CU}{CA} \times 100$$

Siendo:

CF = Concentración de analito medida en la muestra fortificada

CU = Concentración de analito medida en la muestra no fortificada

CA = Concentración del analito adicionada

6.4 CRITERIOS DE ACEPTACIÓN

En la tabla 3. Se presentan los criterios de aceptación definidos por el laboratorio para sus métodos de análisis, donde se evalúa la exactitud, la repetibilidad y el porcentaje de recuperación.

Tabla 3. Criterios de aceptación

Estadístico	Valor	Unidades
Exactitud	$\leq 10\%$	% E
Precisión	$\leq 10\%$	% CV
Recuperación	$\pm 15\%$	% R

7. RESULTADOS DEL MÉTODO DE ENSAYO PARA CADMIO

Para la validación de la metodología analítica en la determinación de Cadmio en agua potable, se prepararon una serie de patrones, estándares y muestras de concentraciones conocidas, la metodología consistió en siete ensayos siete días diferentes. Además se determinaron los parámetros instrumentales óptimos de operación del quipo y una vez obtenidos los resultados se realizó un análisis estadístico con el fin de determinar si éstos cumplían con los criterios de calidad establecidos por el Laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.

7.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

- 7.1.1 Solución de Cadmio $50 \frac{mg}{L}$:** Ésta solución se preparó tomando 5 mL del patrón de $1000 \frac{mg}{L}$ de Cadmio con una pipeta volumétrica de 5 mL, éste se llevó a un matraz aforado de 100 mL, donde se le agregó 1 mL de ácido nítrico al 65% y se aforó con agua desionizada.
- 7.1.2 Solución de Cadmio $1000 \frac{\mu g}{L}$:** Para preparar ésta solución se transfirieron 5 mL del patrón de $50 \frac{mg}{L}$ de Cadmio a un matraz de 250 mL, al cual se le habían agregado previamente 2.5 mL de ácido nítrico al 65% y finalmente se aforó con agua desionizada.
- 7.1.3 Solución de Cadmio $10 \frac{\mu g}{L}$:** La solución de $10 \frac{\mu g}{L}$ se preparó tomando 5 mL del patrón de $1000 \frac{\mu g}{L}$ y llevándolos a un matraz aforado de 500 mL, seguidamente se agregaron 5 mL de ácido nítrico al 65% y se llevó a 500 mL con agua desionizada.
- 7.1.4 Modificador de matriz:** La preparación del modificador consistió en pesar 2,42 g de $NH_4H_2PO_4$ (Fosfato de amonio) y 0.1729 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Nitrato de magnesio hexahidratado), los cuales se transfirieron a un matraz de 100 mL y se aforo con agua desionizada. Para la medición se tomo 1 mL de la solución y se llevo a 50mL con agua desionizada.

7.2 PREPARACION DE PATRONES PARA LA CURVA DE CALIBRACION

7.2.1 Patrones de concentraciones conocidas. Se prepararon una serie de patrones de concentraciones conocidas a partir de la solución de $10 \frac{\mu g}{L}$ de Cadmio y un blanco con el fin de realizar un análisis de linealidad y la curva de calibración. El rango de concentraciones fue determinado teniendo en cuenta que el valor máximo permitido por la norma para agua potable que es de $3 \mu g/L$. Los patrones fueron preparados en balones aforados de 100 mL, donde cada uno contenía 1 mL de ácido nítrico al 65%:

- ✓ **Blanco:** Para preparar el blanco se tomó un matraz de 100 mL y se le adicionó 1 mL de ácido nítrico y se aforó con agua desionizada.
- ✓ **Patrón de $2 \frac{\mu g}{L}$:** Se transfirieron a un matraz de 100 mL, 20 mL del patrón de $10 \frac{\mu g}{L}$ de Cadmio y se aforó con agua desionizada.
- ✓ **Patrón de $3 \frac{\mu g}{L}$:** Se adicionaron 30 mL de la solución de $10 \frac{\mu g}{L}$ de Cadmio a un matraz de 100 mL y se aforó con agua desionizada.
- ✓ **Patrón de $4 \frac{\mu g}{L}$:** Se tomaron 40 mL de la solución de $10 \frac{\mu g}{L}$ de Cadmio y se llevaron al matraz de 100 mL donde se aforó con agua desionizada.
- ✓ **Patrón de $5 \frac{\mu g}{L}$:** A un matraz de 100 mL se adicionaron 50 mL de la solución de $10 \frac{\mu g}{L}$ de Cadmio y se aforó con agua desionizada.
- ✓ **Patrón de $6 \frac{\mu g}{L}$:** Se adicionaron 60 mL de la solución $10 \frac{\mu g}{L}$ de Cadmio a un matraz de 100 mL y se aforó con agua desionizada.

Nota: Los volúmenes tomados para la preparación de los patrones fueron medidos con bureta de 50 mL y los volúmenes del ácido nítrico fueron medidos con una pipeta graduada de 1 mL.

7.3 MUESTRAS DE ANALISIS

7.3.1 Preparación de soluciones estándar. Se prepararon una serie de muestras estándar de concentraciones conocidas a partir de la solución patrón de $10 \frac{\mu g}{L}$ de Cadmio con el fin de corroborar el método, teniendo en cuenta que con el estándar más bajo se determinó el límite de detección y los estándares medio y alto correspondían al 50% y 90% de la curva de calibración respectivamente en la determinación de Cadmio por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito. El procedimiento seguido para la preparación de las soluciones se muestra a continuación, donde se emplearon balones aforados de 100 mL, los cuales contenían 1 mL de ácido nítrico al 65%:

- ✓ **Solución estándar (bajo) $1 \frac{\mu g}{L}$:** Se tomaron 10 mL de el patrón de $10 \frac{\mu g}{L}$ de Cadmio y se transfirieron a un matraz aforado de 100 mL, finalmente se aforo con agua desionizada.
- ✓ **Solución estándar (medio) $3,5 \frac{\mu g}{L}$:** Se llevaron 35 mL de la solución de $10 \frac{\mu g}{L}$ de Cadmio, a un matraz de 100 mL donde se aforo con agua desionizada.
- ✓ **Solución estándar (alto) $5,5 \frac{\mu g}{L}$:** A un matraz de 100 mL se le transfirieron 55 mL del patrón de $10 \frac{\mu g}{L}$ de Cadmio y se llevó al aforo con agua desionizada.

7.3.2 Preparación de muestras naturales. Se prepararon una serie de muestras naturales de diferentes concentraciones, donde la matriz fue agua tratada ya que no se disponía de muestras naturales con un contenido de Cadmio; con el fin de ver los efectos de la matriz real en el método. Consistió en 4 soluciones diferentes, preparadas según la metodología para la determinación de Cadmio empleando el patrón de $10 \frac{\mu g}{L}$; por absorción atómica con horno de grafito.

$M_1 = < 50\%$ del rango

$M_2 >> M_1$ del rango

$M_{1.A.b} = M_1$ adicionada, máximo el 30% del valor de M_1

$M_{1.A.a} = M_1$ adicionada, mínimo el 50% del valor de M_1

Las muestras fueron preparadas en balones aforados de 100 mL, lo cuales contenían 1 mL de ácido nítrico al 65%

- ✓ **M₁**: Se tomaron 28 mL de la solución patrón de $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$ de Cadmio y se transfirieron a un balón aforado de 100 mL y se aforó con agua de la llave (agua tratada).
- ✓ **M₂**: Se transfirieron 55 mL del patrón de $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$ de Cadmio a un matraz de 100 mL, donde se aforó con agua de la llave (agua tratada).
- ✓ **M_{1 Ab}**: A un matraz de 100 mL se le adicionó 5 mL del patrón de $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$ de Cadmio y 10 mL de M₁ y finalmente se aforó con agua desionizada.
- ✓ **M_{1 Aa}**: Se llevaron 16 mL de la solución de $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$ de Cadmio y 15 mL de M₁ a un matraz de 100 mL y se aforó con agua desionizada.

7.4 DETERMINACION DE PARAMETROS INSTRUMENTALES

7.4.1 Parámetros ópticos. Se utilizaron los parámetros por defecto del instrumento, con corrección de fondo de fuente continua (lámpara de deuterio). En la tabla 4 se muestran las condiciones del sistema óptico:

Tabla 4. Parámetros ópticos para Cadmio

Parámetros	
Longitud de onda	228,8 nm
Ancho de banda	0,7 nm
Lámpara	Deuterio
Pico de corriente	8 mA

7.4.2 Programa del horno. Inicialmente se debía determinar el programa de temperatura del horno que consiste básicamente en tres etapas:

- ✓ Etapa de secado: consiste en la volatilización del disolvente.
- ✓ Mineralización: obtención de sales y compuestos de la matriz, calcinación de materia orgánica.
- ✓ Atomización: formación de la nube de átomos en estado fundamental y gaseoso.

Inicialmente se utilizaron las condiciones de temperatura que vienen por defecto en el instrumento para el método, al realizar las mediciones se observó que se presentaban problemas de repetibilidad en la absorbancia para una misma solución. Se decidió disminuir la temperatura y aumentar el tiempo para la etapa de secado, utilizando las temperaturas de mineralización sugeridas en las fuentes bibliográficas y se procedió a determinar la temperatura óptima de atomización.

Los ensayos para determinar la temperatura óptima de atomización se muestran en la tabla 5.

Estos ensayos se realizaron teniendo en cuenta los siguientes parámetros:

Volumen de muestra: 25 μ L

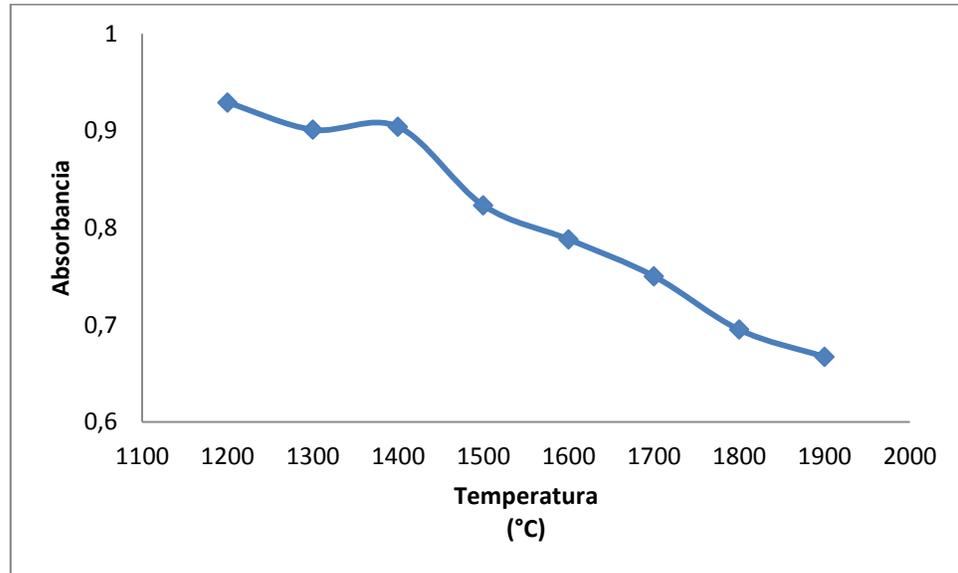
Concentración del patrón: 5 μ g/L

Mezclador: 500 μ L de muestra y 100 μ L modificador

Tabla 5. Determinación de temperatura óptima para Cadmio

Temperatura (°C)	Absorbancia
1200	0,929
1300	1,014
1400	0,904
1500	0,823
1600	0,788
1700	0,750
1800	0,695
1900	0,667

Con los datos de la tabla 5 se construyó la grafica 1:



Grafica 1. Determinación de temperatura óptima para Cadmio

De acuerdo a los resultados obtenidos se definió como temperatura de atomización 1500 °C. El programa de temperaturas completo se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Programa de temperaturas para Cadmio

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Modo	Flujo gas ($\frac{L}{min}$)
1	95	2	rampa	0,25
2	95	20	constante	0,25
3	130	5	constante	0,25
4	130	30	constante	0,25
5	750	10	rampa	0,25
6	750	25	constante	0,25
7	1500	5	constante	0
8	2500	5	rampa	0,25
9	2500	5	constante	0,25

El gas inerte empleado fue argón. En la etapa 7 se suspende el flujo de argón y se realiza la lectura (sensitivity).

7.4.3 Automuestreador. Se definieron los parámetros del automuestreador, utilizando el sistema de mezcla, como se muestra en la tabla 7.

Tabla 7. Parámetros de automuestreador para Cadmio

Mezclador		Parámetros de inyección	
Velocidad de succión	15 $\mu\text{L/s}$	volumen	17 μL
Velocidad de descarga	150 $\mu\text{L/s}$	velocidad	15 $\mu\text{L/s}$

7.4.4 Condiciones de repetición de mediciones. Es posible programar en el instrumento el número de repeticiones mínimo y máximo, de acuerdo al cumplimiento de las condiciones de repetibilidad establecidas (desviación estándar límite). Dichas condiciones se resumen en la tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de repetibilidad para Cadmio

	Número de repeticiones	Número máximo de repeticiones	RDS limite	SD limite
Blanco	2	3	7	0
Estándar	2	3	7	0
Muestra	2	3	7	0

7.4.5 Parámetro de medición. El equipo puede procesar señales de absorbancia en dos modos: área de pico o altura del pico. Aunque las mediciones por altura de pico arrojaron una mejor sensibilidad (aproximadamente el doble que por área), se optó por el modo de “área de pico” ya que se obtuvieron mejores resultados de repetibilidad.

7.5 RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DE CADMIO

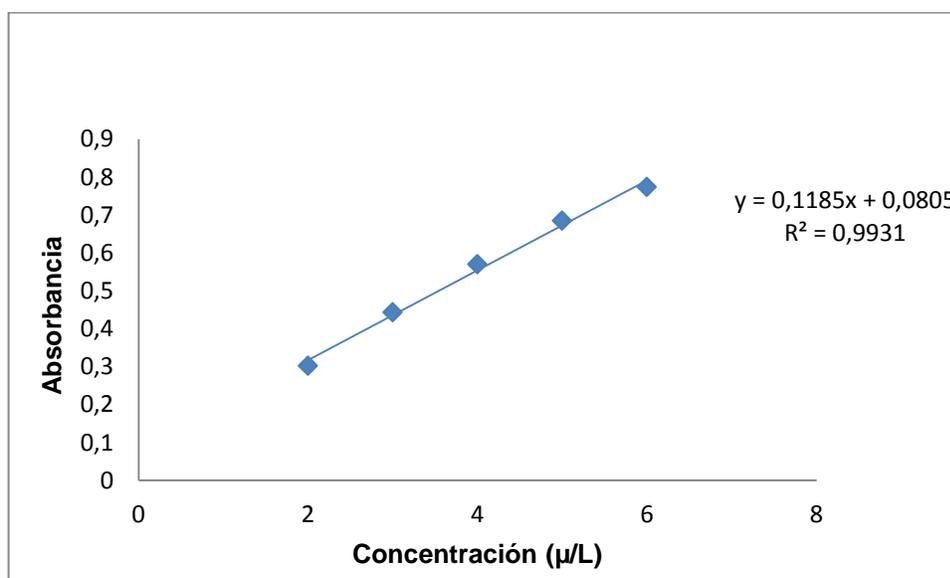
Los resultados de los siete ensayos se presentan en las tablas 9 hasta la 22, y las curvas de calibración respectivas en las graficas 2 hasta la 8.

7.5.1 Resultados ensayo 1

Tabla 9. Datos de la curva de calibración para el ensayo 1 para Cadmio

Ensayo 1			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0147	0,0160	0,0122
2	0,2998	0,3037	0,3017
3	0,4423	0,4435	0,4429
4	0,5724	0,5666	0,5695
5	0,6847	0,6840	0,6843
6	0,7777	0,7690	0,7733

Con los resultados presentados en la tabla 9 se construyó la curva de calibración para el ensayo 1. La cual se presenta en la grafica 2.



Grafica 2. Curva de calibración para el ensayo 1 para Cadmio

Una vez realizada la curva de calibración se procedió a medir las muestras de análisis. Los resultados se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Resultados de las muestras de análisis ensayo 1 para Cadmio

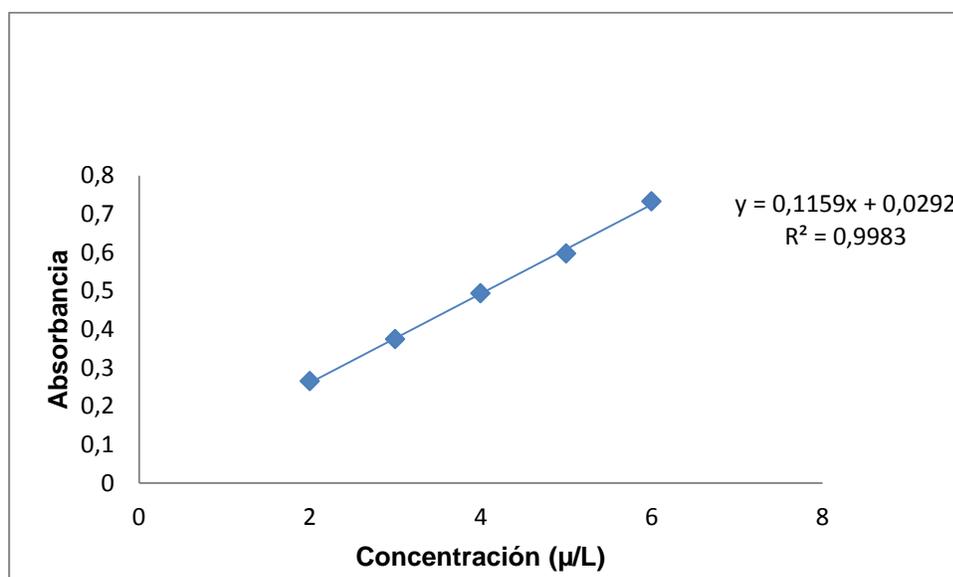
Muestra $\left(\frac{\mu g}{L}\right)$	Concentración 1 $\left(\frac{\mu g}{L}\right)$	Concentración 2 $\left(\frac{\mu g}{L}\right)$
E _{Baja} 1	1,0856	1,0076
E _{Media} 3,5	3,5276	3,5522
E _{Alta} 5,5	5,5445	5,5242
M ₁	2,3707	2,6514
M ₂	4,7786	4,8109
M _{1 Ab}	0,5666	0,5513
M _{1 Aa}	2,2994	2,2553

Para cada uno de los ensayos se procedió de la misma manera, obteniéndose los resultados de cada ensayo, con su curva de calibración respectiva y las medidas de las muestras de análisis.

7.5.2 Resultados ensayo 2

Tabla 11. Datos de la curva de calibración para el ensayo 2 para Cadmio

Ensayo 2			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0079	0,0085	0,0082
2	0,2570	0,2731	0,2650
3	0,3693	0,3796	0,3744
4	0,4845	0,5037	0,4941
5	0,5988	0,5957	0,5972
6	0,7430	0,7230	0,7330



Gráfica 3. Curva de calibración para el ensayo 2 para Cadmio

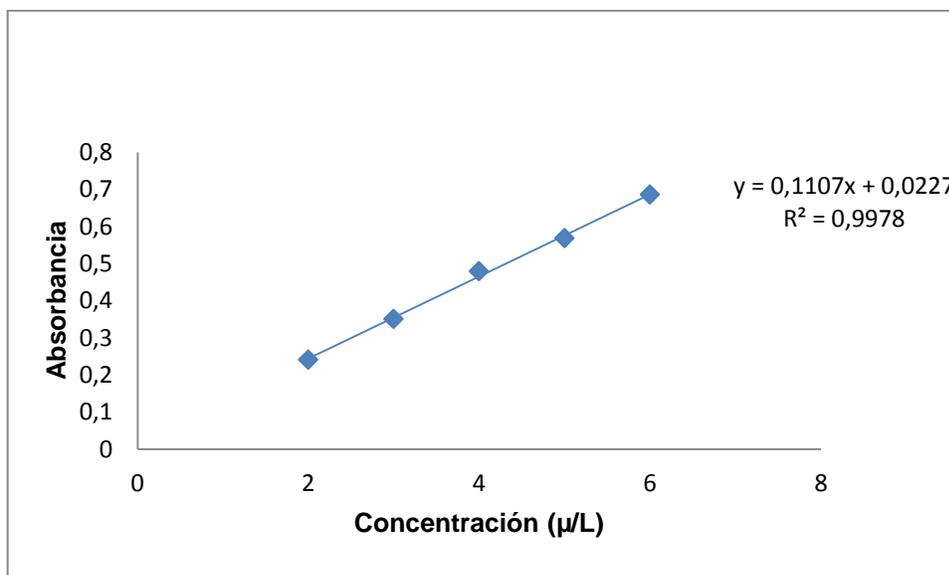
Tabla 12. Resultados de las muestras de análisis ensayo 2 para Cadmio

Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 1	1,3029	1,2451
E _{Media} 3,5	3,6614	3,8245
E _{Alta} 5,5	5,1275	5,3778
M ₁	2,4886	2,4256
M ₂	4,6598	4,5123
M ₁ Ab	0,7049	0,7799
M ₁ Aa	2,2504	2,2012

7.5.3 Resultados ensayo 3

Tabla 13. Datos de la curva de calibración para el ensayo 3 para Cadmio

Ensayo 3			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0151	0,0166	0,0158
2	0,2339	0,2493	0,2416
3	0,3479	0,3549	0,3514
4	0,4656	0,4938	0,4797
5	0,5668	0,5706	0,5687
6	0,6790	0,6941	0,6866



Gráfica 4. Curva de calibración para el ensayo 3 para Cadmio

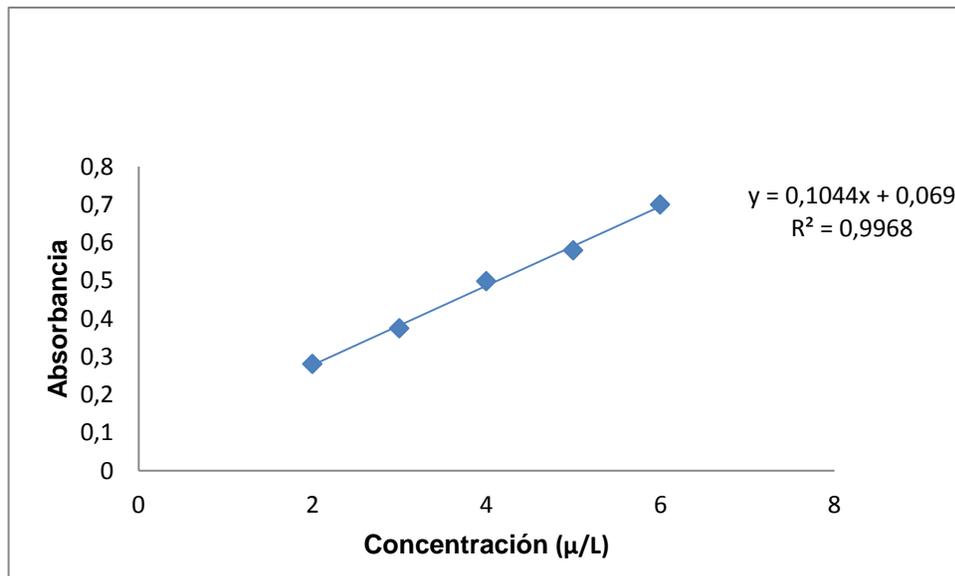
Tabla 14. Resultados de las muestras de análisis ensayo 3 para Cadmio

Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 1	1,2130	1,2799
E _{Media} 3,5	3,4012	3,6957
E _{Alta} 5,5	5,2589	5,3239
M ₁	2,3609	2,5117
M ₂	4,8119	4,8607
M ₁ Ab	0,7904	0,7814
M ₁ Aa	2,4683	2,4873

7.5.4 Resultados ensayo 4

Tabla 15. Datos de la curva de calibración para el ensayo 4 para Cadmio

Ensayo 4			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0060	0,0068	0,0064
2	0,2868	0,2745	0,2806
3	0,3805	0,3689	0,3747
4	0,4984	0,4978	0,4981
5	0,5726	0,5867	0,5796
6	0,7025	0,6980	0,7002



Grafica 5. Curva de calibración para el ensayo 4 para Cadmio

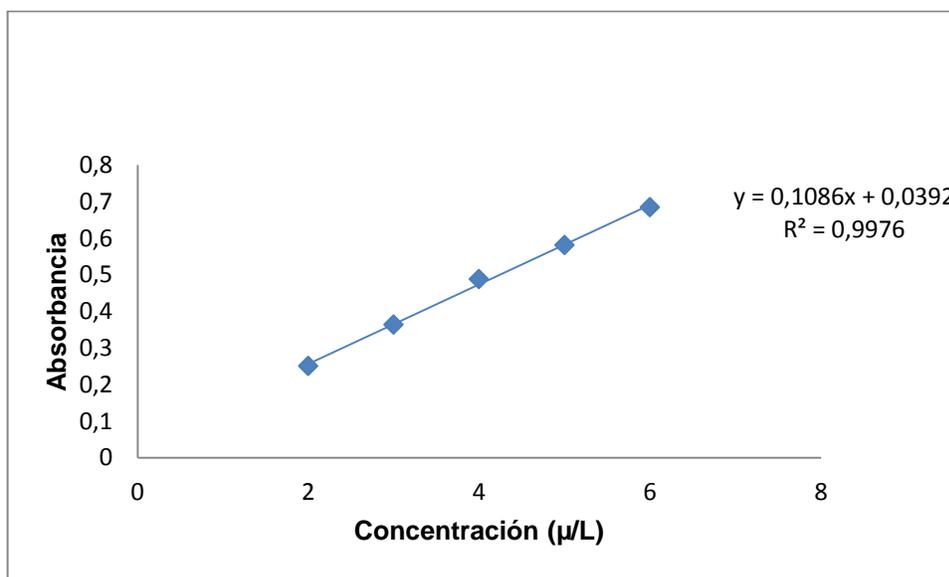
Tabla 16. Resultados de las muestras de análisis ensayo 4 para Cadmio

Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 1	0,9137	1,0746
E _{Media} 3,5	3,5418	3,5677
E _{Alta} 5,5	4,9660	4,9009
M ₁	2,3561	2,5141
M ₂	4,6174	4,8721
M ₁ Ab	0,5507	0,6522
M ₁ Aa	2,2057	2,1128

7.5.5 Resultados ensayo 5

Tabla 17. Datos de la curva de calibración para el ensayo 5 para Cadmio

Ensayo 5			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0133	0,0122	0,0128
2	0,2480	0,2526	0,2503
3	0,3514	0,3767	0,3640
4	0,4854	0,4903	0,4878
5	0,5802	0,5827	0,5814
6	0,6787	0,6905	0,6846



Gráfica 6. Curva de calibración para el ensayo 5 para Cadmio

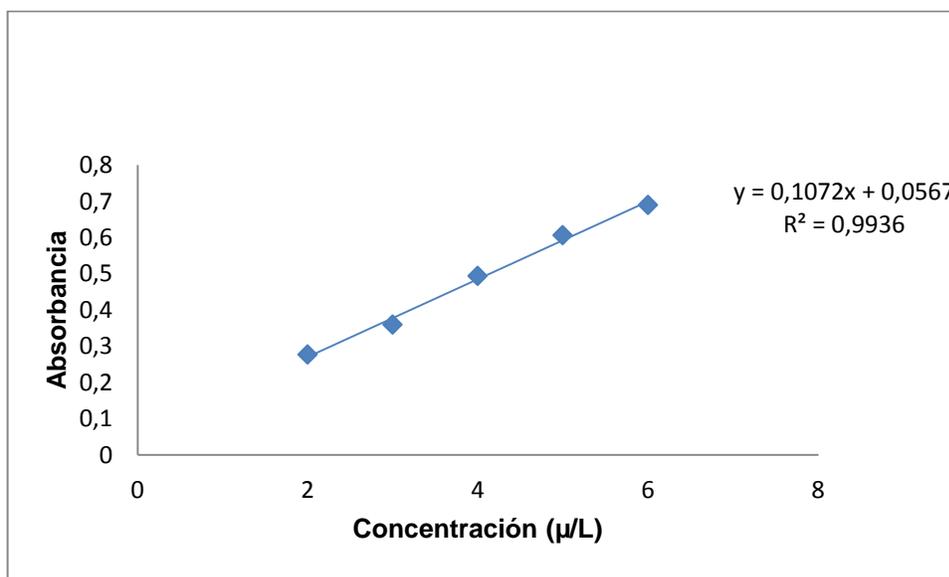
Tabla 18. Resultados de las muestras de análisis ensayo 5 para Cadmio

Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 1	1,1048	1,1527
E _{Media} 3,5	3,8691	3,661
E _{Alta} 5,5	5,5514	5,1186
M ₁	2,5901	2,718
M ₂	4,6665	4,8792
M ₁ Ab	0,7411	0,6987
M ₁ Aa	2,3	2,2908

7.5.6 Resultados ensayo 6

Tabla 19. Datos de la curva de calibración para el ensayo 6 para Cadmio

Ensayo 6			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0057	0,0077	0,0067
2	0,2713	0,2832	0,2772
3	0,3514	0,3680	0,3597
4	0,4786	0,5098	0,4942
5	0,6128	0,5998	0,6063
6	0,6861	0,6937	0,6899



Gráfica 7. Curva de calibración para el ensayo 6 para Cadmio

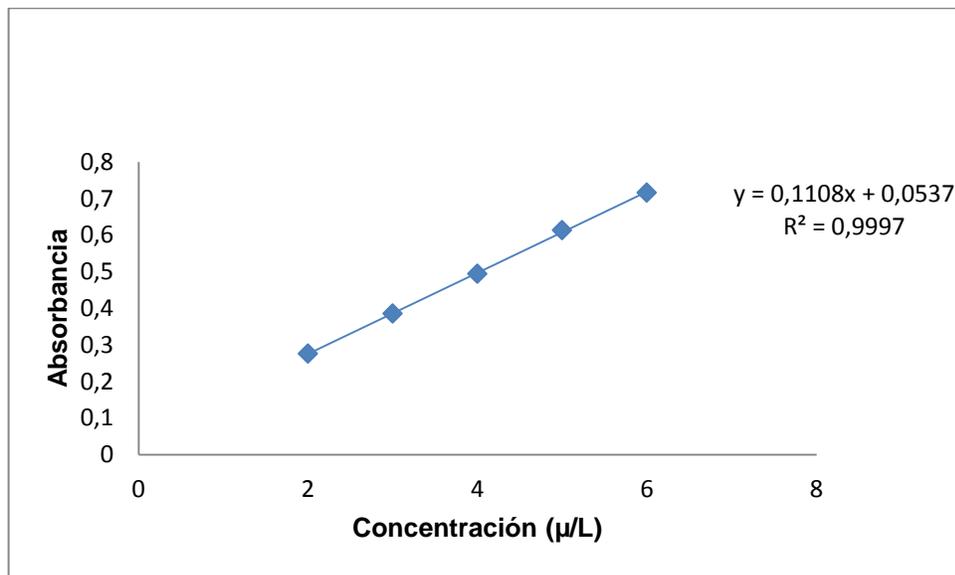
Tabla 20. Resultados de las muestras de análisis ensayo 6 para Cadmio

Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 1	0,9099	0,9854
E _{Media} 3,5	3,394	3,3978
E _{Alta} 5,5	5,0647	5,2047
M ₁	2,533	2,4854
M ₂	4,409	4,2933
M ₁ Ab	0,6869	0,6142
M ₁ Aa	2,2047	2,1188

8.5.7 Resultados ensayo 7

Tabla 21. Datos de la curva de calibración para el ensayo 7 para Cadmio

Ensayo 7			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0138	0,0060	0,0099
2	0,2681	0,2833	0,2757
3	0,3740	0,3974	0,3857
4	0,4702	0,5179	0,4940
5	0,5976	0,6283	0,6130
6	0,6946	0,7376	0,7161



Gráfica 8. Curva de calibración para el ensayo 7 para Cadmio

Tabla 22. Resultados de las muestras de análisis ensayo 7 para Cadmio

Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 1	0,9561	1,031
E _{Media} 3,5	3,3963	3,5407
E _{Alta} 5,5	4,9783	5,0369
M ₁	2,4325	2,5904
M ₂	4,5216	4,3655
M ₁ Ab	0,6276	0,7268
M ₁ Aa	2,1274	2,2312

Los resultados consolidados se muestran en la tabla 23.

Tabla 23. Datos consolidados de los ensayos para Cadmio

Ensayo	Bk (Abs)	E _B ($\frac{\mu g}{L}$)	E _M ($\frac{\mu g}{L}$)	E _A ($\frac{\mu g}{L}$)	M ₁ ($\frac{\mu g}{L}$)	M ₂ ($\frac{\mu g}{L}$)	M ₁ Ab ($\frac{\mu g}{L}$)	M ₁ Aa ($\frac{\mu g}{L}$)
1	0,0147	1,0865	3,5276	5,5445	2,3707	4,7786	0,5666	2,2994
	0,0160	1,0076	3,5522	5,5242	2,6514	4,8109	0,5513	2,2553
2	0,0079	1,3029	3,6614	5,1275	2,4886	4,6598	0,7049	2,2504
	0,0085	1,2451	3,8245	5,3778	2,4256	4,5123	0,7799	2,2012
3	0,0151	1,2130	3,4012	5,2589	2,3609	4,8119	0,7904	2,4683
	0,0166	1,2799	3,6957	5,3239	2,5117	4,8607	0,7814	2,4873
4	0,0060	0,9137	3,5418	4,9660	2,3561	4,6174	0,5507	2,2057
	0,0068	1,0746	3,5677	4,9009	2,5141	4,8721	0,6522	2,1128
5	0,0133	1,1048	3,8691	5,5514	2,5901	4,6665	0,7411	2,3000
	0,0122	1,1527	3,6610	5,1186	2,7180	4,8792	0,6987	2,2908
6	0,0057	0,9099	3,3940	5,0647	2,5330	4,4090	0,6869	2,2047
	0,0077	0,9854	3,3978	5,2047	2,4854	4,2933	0,6142	2,1188
7	0,0138	0,9561	3,3963	4,9783	2,4325	4,5216	0,6276	2,1274
	0,0060	1,0310	3,5407	5,0369	2,5904	4,3655	0,7268	2,2312

Para la determinación del rango de linealidad, en primer lugar se determinó la temperatura óptima para la medición, esto se realizó midiendo un patrón de concentración conocida a diferentes temperaturas y analizando las abosrbancias obtenidas, posterior a este análisis se determinó un rango en el cual la absorbancia no sobrepasara un valor de 0,8 A, después de este valor según la ley de beer, la relación entre absorbancia y concentración no es lineal; además se tuvo en cuenta que el valor máximo permitido por la norma para la determinación de Cadmio en agua potable se pudiera determinar confiablemente en el análisis.

7.6 PARÁMETROS ESTADÍSTICOS

7.6.1 Prueba para rechazo de datos. Se empleo la prueba de Dócima de grubbs (ver sección 7.3). Para el estándar E_B, como se muestra a continuación:

$$Gi = \frac{\bar{x} - Xi}{s}$$

$$Gn = \frac{Xn - \bar{x}}{s}$$

$$Xi = 0,9099$$

$$Xn = 1,3029$$

$$s = 1,1323$$

$$\bar{x} = 1,0902$$

$$Gi = \frac{1,0902 - 0,9099}{0,1323}$$

$$Gi = 1,3628$$

$$Gn = \frac{1,3029 - 1,0902}{0,1323}$$

$$Gn = 1,6071$$

Según los valores críticos de la Dócima de Grubbs (ver tabla 2), donde los datos estadísticos son menores a su valor crítico (2,37) para un N= 14, no se rechaza el valor mínimo Gi, ni el valor máximo Gn del estándar E_B.

Los resultados de la prueba se presentan en la tabla 24.

Tabla 24. Prueba de rechazo de datos Dócima de Grubbs para Cadmio

Parámetros	E _B ($\frac{\mu g}{L}$)	E _M ($\frac{\mu g}{L}$)	E _A ($\frac{\mu g}{L}$)	M ₁ ($\frac{\mu g}{L}$)	M ₂ ($\frac{\mu g}{L}$)	M ₁ Ab ($\frac{\mu g}{L}$)	M ₁ Aa ($\frac{\mu g}{L}$)
Media	1,0902	3,5736	5,2127	2,5020	4,6470	0,6766	2,2538
Mínimo	0,9099	3,3940	4,9009	2,3561	4,2933	0,5507	2,1128
Máximo	1,3029	3,8691	5,5514	2,718	4,8792	0,7904	2,4873
Desviación estándar	0,1323	0,1543	0,2228	0,1093	0,1995	0,0846	0,1137
Gi	1,3628	1,1641	1,3993	1,3350	1,7723	1,4870	1,2396
Gn	1,6071	1,9147	1,5196	1,9757	1,1630	1,3436	2,0526
¿Máximo rechazado?	No	No	No	No	No	No	No
¿Mínimo rechazado?	No	No	No	No	No	No	No

Al realizar la prueba de la Dócima de Grubbs se pudo establecer que los resultados de los ensayos son homogéneos entre si, por esta razón no se rechaza ningún dato, por lo tanto todos serán incluidos para calcular los parámetros estadísticos.

7.6.2 Limite de detección y limite de cuantificación. Los límites de detección y cuantificación se determinaron a partir de la desviación estándar de la concentración del blanco, ésta se calculó a partir de la ecuación de la curva de calibración de cada uno de los ensayos. La concentración del blanco para el ensayo 1 se cálculo de la siguiente manera:

$$y = 0,1185x + 0,0805$$

$$x = \text{Concentración } \mu\text{g/L}$$

$$y = \text{Absorbancia}$$

Para el blanco del ensayo 1 el valor de la absorbancia es 0,0147, la concentración será:

$$x = \frac{0,0147 - 0,0805}{0,1185}$$

$$x = -0,5682 \mu\text{g/L}$$

Los valores de concentración para el resto de ensayos se muestran en la tabla 25.

Tabla 25. Concentraciones de blanco para cada ensayo

Ensayo	BK (Abs)	Ecuación recta		BK ($\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$)
		Pendiente	Intercepto	
1	0,0147	0,1158	0,0805	-0,5682
	0,016	0,1158	0,0805	-0,5570
2	0,0079	0,1159	0,0292	-0,1838
	0,0085	0,1159	0,0292	-0,1786
3	0,0151	0,1107	0,0227	-0,0687
	0,0166	0,1107	0,0227	-0,0551
4	0,006	0,1044	0,0690	-0,6034
	0,0068	0,1044	0,0690	-0,5958
5	0,0133	0,1086	0,0392	-0,2385
	0,0122	0,1086	0,0392	-0,2486
6	0,0057	0,1072	0,0567	-0,4757
	0,0077	0,1072	0,0567	-0,4571

7	0,0138	0,1108	0,0537	-0,3601
	0,006	0,1108	0,0537	-0,4305

A partir de las concentraciones de los blancos se calcula su desviación estándar, obteniéndose un valor de 0,1948 $\mu\text{g/L}$

El límite de detección es tres veces ésa desviación estándar:

$$LD = 3 \times 0,1948 \mu\text{g/L}$$

$$LD = 0,5847 \mu\text{g/L}$$

El límite de cuantificación es diez veces ésa desviación estándar:

$$LC = 10 \times 0,1948 \mu\text{g/L}$$

$$LC = 1,948 \mu\text{g/L}$$

Los resultados obtenidos, la cantidad más pequeña de analito en una muestra que puede ser detectada en la medición es de 0,5847 $\mu\text{g/L}$ y la cantidad más pequeña del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con una exactitud aceptable es de 1,9848 $\mu\text{g/L}$, por lo tanto la metodología empleada para la determinación de Cadmio en agua potable por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito es adecuada, ya que la concentración máxima de Cadmio en agua potable permitida por la norma es de 3 $\mu\text{g/L}$.

7.6.3 Exactitud. A partir de las concentraciones de los estándares se calcula la exactitud del método, para el estándar E_B se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Error} = \frac{1 - 1,0865}{1} \times 100$$

$$\% \text{ Error} = 8,6514 \%$$

Los resultados para el resto de ensayos se encuentran en la tabla 26:

Tabla 26. Exactitud para Cadmio

Ensayo	E_B (1 $\frac{\mu g}{L}$)	E_M (3,5 $\frac{\mu g}{L}$)	E_A (5,5 $\frac{\mu g}{L}$)	%E E_B (1 $\frac{\mu g}{L}$)	%E E_M (3,5 $\frac{\mu g}{L}$)	%E E_A (5,5 $\frac{\mu g}{L}$)
1	1,0865	3,5276	5,5445	8,6514	0,7876	0,8096
	1,0076	3,5522	5,5242	0,7634	1,4904	0,4395
2	1,3029	3,6614	5,1275	30,2900	4,6114	-6,7727
	1,2451	3,8245	5,3778	24,5100	9,2714	-2,2218
3	1,213	3,4012	5,2589	21,3000	-2,8229	-4,3836
	1,2799	3,6957	5,3239	27,9900	5,5914	-3,2018
4	0,9137	3,5418	4,966	-8,6300	1,1943	-9,7091
	1,0746	3,5677	4,9009	7,4600	1,9343	-10,8927
5	1,1048	3,8691	5,5514	10,4800	10,5457	0,9345
	1,1527	3,661	5,1186	15,2700	4,6000	-6,9345
6	0,9099	3,394	5,0647	-9,0100	-3,0286	-7,9145
	0,9854	3,3978	5,2047	-1,4600	-2,9200	-5,3691
7	0,9561	3,3963	4,9783	-4,3900	-2,9629	-9,4855
	1,031	3,5407	5,0369	3,1000	1,1629	-8,4200
Promedio	1,0902	3,5736	5,2127	9,0231	2,1039	-5,2229

La exactitud se expresó como porcentaje de error relativo y se determinó analizando tres estándares de concentración conocida (E_B , E_M y E_A), la exactitud calculada para estos tres estándares está dentro del criterio de aceptación establecido por el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la universidad tecnológica de Pereira, el cual establece que el valor de ésta debe ser $\leq 10\%$ E, se observa que a concentraciones más bajas, la exactitud de la técnica tiende a disminuir.

7.6.4 Repetibilidad. Se obtuvieron las desviaciones estándar y el promedio de las series de datos de cada ensayo, obteniendo el %CV, para el estándar E_B es:

La desviación estándar del E_B es: 0,1323 $\mu g/L$

Y el promedio: 1,0902 $\mu g/L$

$$\%CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

$$\%CV = \frac{0,1323}{1,0992} \times 100$$

$$\%CV = 12,1372$$

El %CV para los demás estándares, se encuentra en la tabla 27.

Tabla 27. Porcentaje de variación para Cadmio

	E_B (1 $\frac{\mu g}{L}$)	E_M (3,5 $\frac{\mu g}{L}$)	E_A (5,5 $\frac{\mu g}{L}$)	M₁ (2,8 $\frac{\mu g}{L}$)	M₂ (5,5 $\frac{\mu g}{L}$)	M₁ Ab (0,78 $\frac{\mu g}{L}$)	M₁ Aa (2,02 $\frac{\mu g}{L}$)
Promedio	1,0902	3,5736	5,2127	2,5020	4,6471	0,6766	2,2538
Desviación estandar	0,1323	0,1543	0,2229	0,1093	0,1996	0,0847	0,1138
%CV	12,1372	4,3180	4,2751	4,3687	4,2951	12,5153	5,0471

En la tabla 27 se resumen los resultados de precisión obtenidos en la validación, expresados como coeficiente de variación, se incluyen todos los estándares y todas las muestras adicionadas, en estos resultados se puede evidenciar el comportamiento señalado anteriormente en la sección de exactitud, se presenta una relación inversamente proporcional entre concentración y coeficiente de variación, es decir, a menores concentraciones se obtiene un mayor coeficiente de variación, esto se deduce según los resultados de repetibilidad, en los estándares es buena para concentraciones medias y altas, ya que para concentraciones bajas el porcentaje de variación es de 12,1372 %, el cual no cumple con los criterios de aceptación, donde el valor máximo es del 10%, mientras que en las concentraciones media y alta sus valores son menores al establecido. Uno de los factores que puede influir en la repetibilidad es la concentración del analito, debido a que la desviación estándar de las respuestas obtenidas aumenta al disminuir la concentración del analito. Este comportamiento era de esperarse ya que si se observa el límite de cuantificación, éste es mucho mayor que el E_B, por tanto el método no arroja resultados confiables a concentraciones menores a 1,9848 µg/L.

7.6.5 Porcentaje de recuperación. El porcentaje de recuperación se obtuvo a partir de las concentraciones de M1 y sus adicionadas (), para el ensayo 1 los porcentajes de recuperación para m1Ab y M1Aa, se calcularon de la siguiente manera:

$$\%R = \frac{CF-CU}{CA} \times 100$$

Los valores para M1Ab son:

$$CF = 0,5665 \mu g/L$$

$$CU = 0,2370 \mu g/L$$

$$CA = 0,5 \mu g/L$$

$$\%R = \frac{0,5665 - 0,2370}{0,5} \times 100$$

$$\%R = 65,9033 \%$$

Los valores para M1Aa son:

$$CF = 2,2994 \mu g/L$$

$$CU = 0,3556 \mu g/L$$

$$CA = 1,6 \mu g/L$$

$$\%R = \frac{2,2994 - 0,3556}{1,6} \times 100$$

$$\%R = 121,4880 \%$$

Los porcentajes de recuperación para el resto de ensayos se muestran en la tabla 28.

Tabla 28. Porcentajes de recuperación para Cadmio

Ensayo	M_1	M_{1Ab}	$\frac{M_1 \times 10 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}$	$\frac{10 \mu\text{g/L} \times 5 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}$	M_{1Aa}	$\frac{M_1 \times 15 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}$	$\frac{10 \mu\text{g/L} \times 16 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}$	% R M_{1Ab}	% R M_{1Aa}
	M_1 Leída $(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$	M_{1Ab} Leída $(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$	Concentración no adicionada baja $(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$	Concentración adicionada baja $(0,5 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$	M_{1Aa} Leída $(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$	Concentración no adicionada alta $(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$	Concentración adicionada baja $(1,6 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$		
1	2,3707	0,5666	0,2371	0,5	2,2994	0,3556	1,6	65,9033	121,4880
	2,6514	0,5513	0,2651	0,5	2,2553	0,3977	1,6	57,2349	116,0994
2	2,4886	0,7049	0,2489	0,5	2,2504	0,3733	1,6	91,2080	117,3194
	2,4256	0,7799	0,2426	0,5	2,2012	0,3638	1,6	107,4680	114,8350
3	2,3609	0,7904	0,2361	0,5	2,4683	0,3541	1,6	110,8620	132,1353
	2,5117	0,7814	0,2512	0,5	2,4873	0,3768	1,6	106,0460	131,9091
4	2,3561	0,5507	0,2356	0,5	2,2057	0,3534	1,6	63,0180	115,7678
	2,5141	0,6522	0,2514	0,5	2,1128	0,3771	1,6	80,1580	108,4803
5	2,5901	0,7411	0,2590	0,5	2,3000	0,3885	1,6	96,4180	119,4678
	2,7180	0,6987	0,2718	0,5	2,2908	0,4077	1,6	85,3800	117,6938
6	2,5330	0,6869	0,2533	0,5	2,2047	0,3800	1,6	86,7200	114,0469
	2,4854	0,6142	0,2485	0,5	2,1188	0,3728	1,6	73,1320	109,1244
7	2,4325	0,6276	0,2433	0,5	2,1274	0,3649	1,6	76,8700	110,1578
	2,5904	0,7268	0,2590	0,5	2,2312	0,3886	1,6	93,5520	115,1650
Promedio	2,5020	0,6766			2,2538			85,2836	117,4064

Según los resultados para determinación de cadmio, la técnica presenta una recuperación adecuada, ya que la muestra adicionada baja presentó una recuperación de 85 % y la muestra adicionada alta presentó una recuperación de 117%, los límites de aceptación del Laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira para la recuperación de analito se encuentran entre el 75 - 125 %.

8. RESULTADOS DEL MÉTODO DE ENSAYO PARA PLOMO

Para la validación de la metodología analítica en la determinación de Plomo en agua potable, se prepararon una serie de patrones, estándares y muestras de concentraciones conocidas, la metodología consistió en siete ensayos siete días diferentes. Además se determinaron los parámetros instrumentales óptimos de operación del quipo y una vez obtenidos los resultados se realizó un análisis estadístico con el fin de determinar si éstos cumplían con los criterios de calidad establecidos por el Laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.

8.1 PREPARACION DE SOLUCIONES

- 8.1.1 Solución de Plomo $50 \frac{mg}{L}$:** La solución se preparó a partir del patrón de $1000 \frac{mg}{L}$ de Plomo, tomando 5 mL de éste y transfiriéndolos a un matraz de 100 mL el cual contenía 1 mL de ácido nítrico al 65%, finalmente se aforo con agua desionizada.
- 8.1.2 Solución de Plomo $5 \frac{mg}{L}$:** Para preparar esta solución se empleo un matraz aforado de 50 mL al cual se le adicionaron 5 mL del patrón de $50 \frac{mg}{L}$ y 0.5 mL de ácido nítrico al 65% y se llevo hasta 50 mL con agua desionizada.
- 8.1.3 Solución de Plomo $200 \frac{\mu g}{L}$:** Ésta solución de preparó tomando 20 mL del patrón de $5 \frac{mg}{L}$ de Plomo y se llevaron a un matraz de 500 mL el cual contenía 5 mL de acido nítrico al 65% y se aforo con agua desionizada.
- 8.1.4 Modificador de matriz:** El modificador de matriz que se empleo en las mediciones para Plomo, fue el mismo que se utilizo en la determinación de Cadmio.

8.2 PREPARACIÓN DE PATRONES PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN

8.2.1 Patrones de concentraciones conocidas. Se prepararon una serie de patrones de concentraciones conocidas a partir de la solución de $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo y un blanco con el fin de realizar un análisis de linealidad y la curva de calibración. El rango de concentraciones se determinó de acuerdo al valor máximo de Plomo permitido por la norma, que es de $10 \mu g/L$. El procedimiento seguido para la preparación de las soluciones se muestra a continuación, teniendo en cuenta que para dichas soluciones se emplearon balones aforados de 100 mL, los cuales contenían 1 mL de ácido nítrico al 65%:

- ✓ **Blanco:** Para preparar el blanco se tomó un matraz de 100 mL y se le adicionó 1 mL de ácido nítrico y se aforó con agua desionizada.
- ✓ **Patrón de $20 \frac{\mu g}{L}$:** Se transfirieron a un matraz de 100 mL, 10 mL del patrón de $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo y se aforó con agua desionizada.
- ✓ **Patrón de $40 \frac{\mu g}{L}$:** Se tomaron 20 mL de la solución de $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo y se llevaron al matraz de 100 mL donde se aforó con agua desionizada.
- ✓ **Patrón de $60 \frac{\mu g}{L}$:** Se adicionaron 30 mL de la solución $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo a un matraz de 100 mL y se aforó con agua desionizada.
- ✓ **Patrón de $80 \frac{\mu g}{L}$:** A un matraz de 100 mL se adicionaron 40 mL de la solución de $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo y se aforó con agua desionizada.

Nota: Los volúmenes tomados para la preparación de los patrones fueron medidos en bureta de 50 mL y los volúmenes del ácido nítrico fueron medidos con una pipeta graduada de 1 mL.

8.3 MUESTRAS DE ANALISIS

8.3.1 Preparación de soluciones estándar. Se prepararon una serie de muestras estándar de concentraciones conocidas a partir de la solución patrón de $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo con el fin de corroborar el método. El estándar bajo se utilizó para determinar el límite de detección y los estándares medio y alto correspondían al 50% y 90% de la curva de calibración respectivamente en la determinación de Plomo por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito. Las soluciones se prepararon de la siguiente manera, donde se emplearon balones aforados de 100 mL, los cuales contenían 1 mL de ácido nítrico al 65%:

- ✓ **Solución estándar (bajo) $15 \frac{\mu g}{L}$:** A un matraz de 100 mL se le transfirieron 7,5 mL del patrón de $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo y se llevó al aforo con agua desionizada.
- ✓ **Solución estándar (medio) $40 \frac{\mu g}{L}$:** Se llevaron 20 mL de la solución de $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo, a un matraz de 100 mL donde se aforo con agua desionizada.
- ✓ **Solución estándar (alto) $72 \frac{\mu g}{L}$:** Se tomaron 36 mL de el patrón de $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo y se transfirieron a un matraz aforado de 100 mL, finalmente se aforo con agua desionizada.

Nota: Los volúmenes tomados para la preparación de los patrones fueron medidos en bureta de 50 mL y los volúmenes del ácido nítrico fueron medidos con una pipeta graduada de 1 mL.

8.3.2 Preparación de muestras naturales. Se prepararon una serie de muestras naturales de diferentes concentraciones, donde la matriz fue agua tratada ya que no se disponía de muestras naturales con un contenido de Plomo; con el fin de ver los efectos de la matriz real en el método. Consistió en 4 soluciones diferentes, preparadas según la metodología para la determinación de Cadmio empleando el patrón de $200 \frac{\mu g}{L}$; por absorción atómica con horno de grafito, la cual fue tomada del Standard methods for the examination of water and wastewater 21th edition.

$M_1 = < 50\%$ del rango

$M_2 \gg M_1$ del rango

$M_{1.A.b} = M_1$ adicionada, máximo el 30% del valor de M_1

$M_{1.A.a} = M_1$ adicionada, mínimo el 50% del valor de M_1

Las muestras fueron preparadas en balones aforados de 100 mL, lo cuales contenían 1 mL de ácido nítrico al 65%

- ✓ **M₁**: Se llevaron 19 mL de la solución de $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo a un matraz de 100 mL y se aforó con agua de la llave (agua tratada).
- ✓ **M₂**: Se transfirieron 38 mL del patrón de $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo a un matraz de 100 mL, donde se aforó con agua de la llave (agua tratada).
- ✓ **M_{1 Ab}**: A un matraz de 100 mL se le adicionó 4 mL del patrón de $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo y 10 mL de M_1 y finalmente se aforó con agua desionizada.
- ✓ **M_{1 Aa}**: Se tomaron 14 mL de la solución patrón de $200 \frac{\mu g}{L}$ de Plomo y 15 mL de M_1 los cuales se transfirieron a un balón aforado de 100 mL y se aforó con agua desionizada.

Nota: Los volúmenes tomados para la preparación de los patrones fueron medidos en bureta de 50 mL y los volúmenes del ácido nítrico fueron medidos con una pipeta graduada de 1 mL.

8.4 DETERMINACIÓN DE PARAMETROS INSTRUMENTALES

8.4.1 Parámetros ópticos. Se utilizaron los parámetros por defecto del instrumento, con corrección de fondo de fuente continua (lámpara de deuterio). En la tabla 29, se muestran las condiciones del sistema óptico:

Tabla 29. Parámetros ópticos para Plomo

Parámetros	
Longitud de onda	283.3 nm
Ancho de banda	0.7 nm
Lámpara	Deuterio
Pico de corriente	10 mA

8.4.2 Programa del horno. Se determinó el programa de temperatura para el horno el cual consiste básicamente de tres etapas:

- ✓ Etapa de secado
- ✓ Mineralización
- ✓ Atomización

Los ensayos para determinar la temperatura óptima de atomización se muestran en la tabla 30:

Estos ensayos se realizaron teniendo en cuenta los siguientes parámetros:

Volumen de muestra: 25 μ L

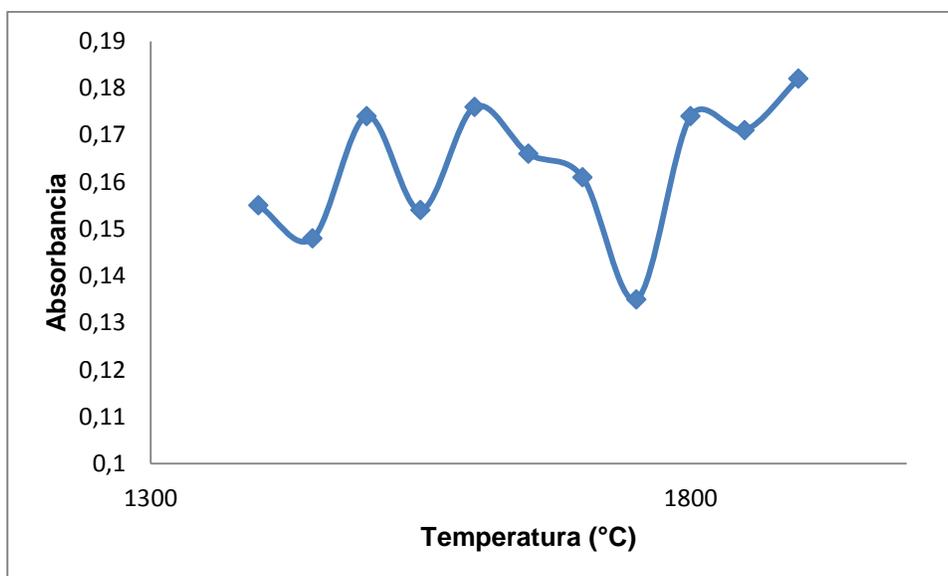
Concentración del patrón: 5 μ g/L

Mezclador: 500 μ L de muestra y 100 μ L modificador

Tabla 30. Determinación de temperatura óptima para Plomo

Temperatura (°C)	Absorbancia
1400	0,155
1450	0,148
1500	0,174
1550	0,154
1600	0,176
1650	0,166
1700	0,161
1750	0,135
1800	0,174
1850	0,171
1900	0,182

Con los datos de la tabla 30 se construyó la grafica 9, como se muestra a continuación:



Grafica 9. Determinación de temperatura optima para Plomo

De acuerdo con los resultados obtenidos, se definió que la temperatura optima de atomización 1600 °C. El programa de temperaturas completo, se presenta en la tabla 31.

Tabla 31. Programa de temperaturas para Plomo

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Modo	Flujo gas ($\frac{L}{min}$)
1	110	10	rampa	0,25
2	110	10	constante	0,25
3	200	10	rampa	0,25
4	200	10	constante	0,25
5	800	10	rampa	0,25
6	800	10	constante	0,25
7	850	5	rampa	0,25
8	850	5	constante	0,25
9	1700	3	constante	0
10	2500	1	rampa	1
11	2500	3	rampa	1

El gas inerte empujado fue argón. En la etapa 9 se suspende el flujo de argón y se realiza la lectura

8.4.3 Automuestreador. Se definieron los parámetros del automuestreador, utilizando el sistema de mezcla, como se muestra en la tabla 32.

Tabla 32. Parámetros de automuestreador para Plomo

Mezclador		Parámetros de inyección	
Velocidad de succión	130 $\mu\text{L/s}$	volumen	20 μL
Velocidad de descarga	150 $\mu\text{L/s}$	velocidad	25 L/s

8.4.4 Condiciones de repetición de mediciones. El instrumento fue programado con el número de repeticiones máximo y mínimo, acorde al cumplimiento de las condiciones de repetibilidad establecidas (desviación estándar límite). Las cuales se resumen en la tabla 33.

Tabla 33. Condiciones de repetibilidad para Plomo

	Número de repeticiones	Número máximo de repeticiones	RDS limite	SD limite
Blanco	2	3	7	0
Estándar	2	3	7	0
Muestra	2	3	7	0

8.4.5 Parámetro de medición. El procesamiento de señal de absorbancia elegido fue área de pico, ya que con éste se obtuvieron mejores resultados de repetibilidad.

8.5 RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DE PLOMO

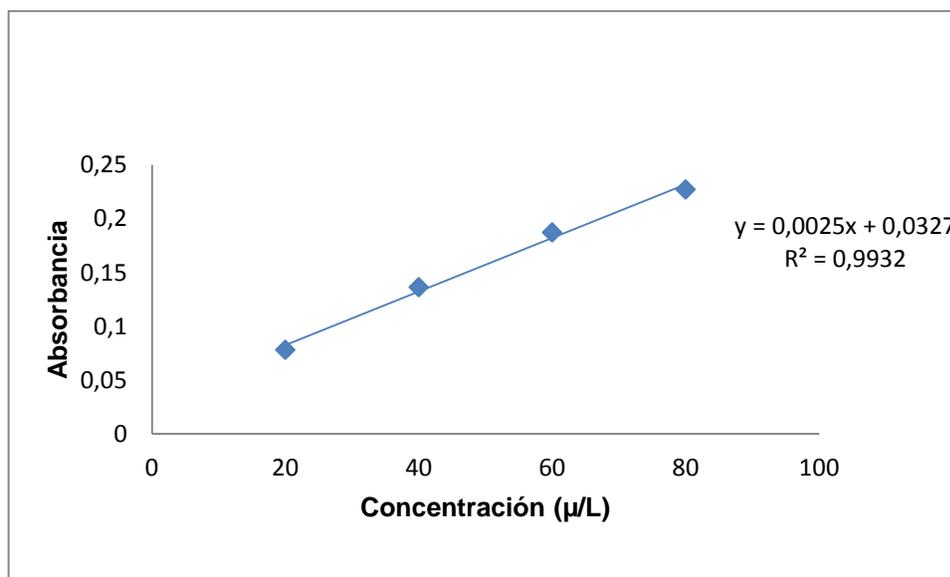
Los resultados de los siete ensayos para la validación de plomo se encuentran en las tablas 34 hasta la 48, con sus respectivas curvas de calibración en las graficas 10 hasta la 1.

8.5.1 Resultados ensayo 1

Tabla 34. Datos de la curva de calibración para el ensayo 1 para Plomo

Ensayo 1			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0756	0,0767	0,0761
20	0,0778	0,0783	0,0780
40	0,1349	0,1377	0,1363
60	0,1920	0,1822	0,1871
80	0,2292	0,2247	0,2270

Empelando los resultados de la tabla 34, se construyó la curva de calibración que se presenta en la grafica 9.



Gráfica 10. Curva de calibración para el ensayo 1 para Plomo

Una vez realizada la curva de calibración se procedió a medir las muestras de análisis, los resultados se muestran en la tabla 35:

Tabla 35. Resultados de las muestras de análisis ensayo 1 para Plomo

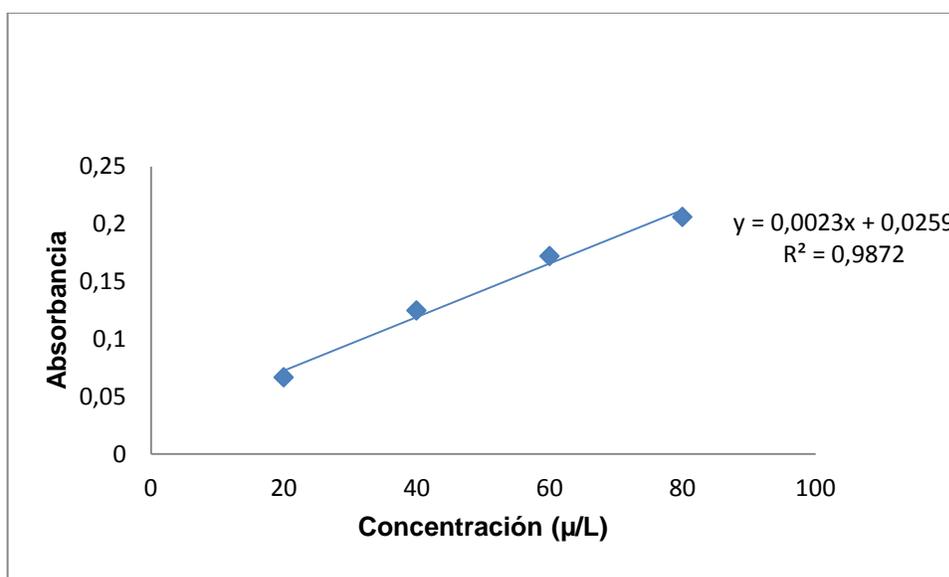
Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 15	10,1045	8,6581
E _{Media} 40	43,2101	38,5496
E _{Alta} 72	72,4588	72,0571
M ₁	38,5094	35,4560
M ₂	67,6376	69,7268
M _{1 Ab}	8,1358	6,20730
M _{1 Aa}	27,6215	27,3001

Para cada uno de los ensayos se procedió de la misma manera, obteniéndose los resultados para cada ensayo, con su curva de calibración respectiva y las medidas de las muestras de análisis:

8.5.2 Resultados ensayo 2

Tabla 36. Datos de la curva de calibración para el ensayo 2 para Plomo

Ensayo 2			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0700	0,0718	0,0709
20	0,0700	0,0634	0,0667
40	0,1243	0,1249	0,1246
60	0,1738	0,1701	0,1720
80	0,2046	0,2077	0,2062



Gráfica 11. Curva de calibración para el ensayo 2 para Plomo

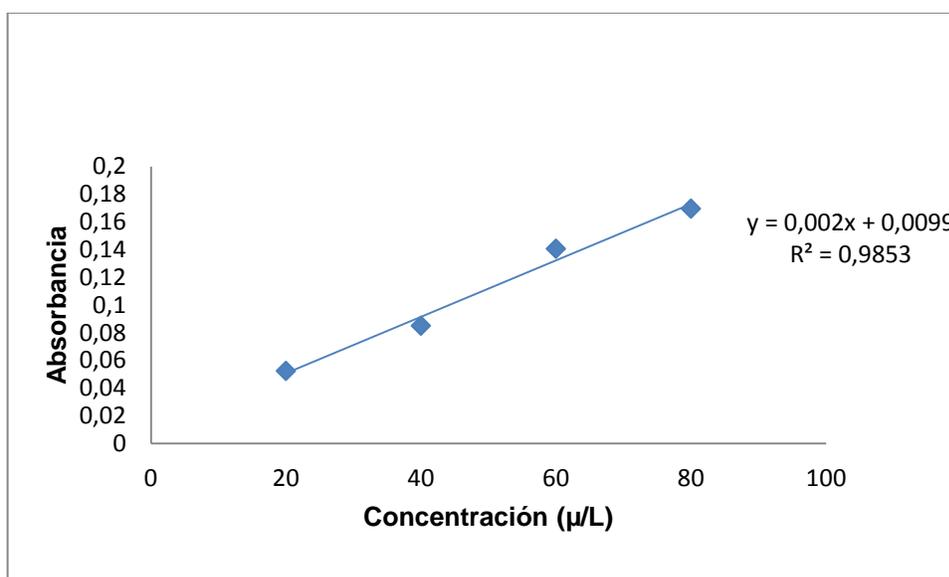
Tabla 37. Resultados de las muestras de análisis ensayo 2 para Plomo

Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 15	14,7242	16,5701
E _{Media} 40	40,9530	42,2458
E _{Alta} 72	72,7624	76,6259
M ₁	38,7208	40,3520
M ₂	66,7954	69,8004
M _{1 Ab}	13,2217	10,7748
M _{1 Aa}	30,4786	32,1099

8.5.3 Resultados ensayo 3

Tabla 38. Datos de la curva de calibración para el ensayo 3 para Plomo

Ensayo 3			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0436	0,0456	0,0446
20	0,0504	0,0539	0,0522
40	0,0856	0,0843	0,0850
60	0,1353	0,1457	0,1405
80	0,1736	0,1656	0,1696



Gráfica 12. Curva de calibración para el ensayo 3 para Plomo

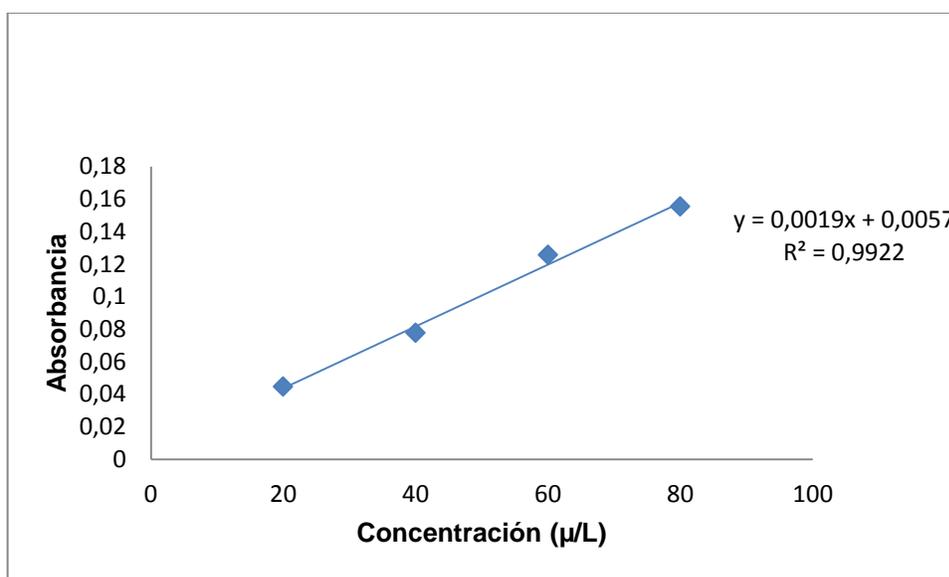
Tabla 39. Resultados de las muestras de análisis ensayo 3 para Plomo

Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 15	11,3319	9,7621
E _{Media} 40	36,8899	34,0937
E _{Alta} 72	75,2024	77,9985
M ₁	36,0069	35,2710
M ₂	71,3760	69,4628
M _{1 Ab}	15,6978	14,6186
M _{1 Aa}	37,4785	37,0861

8.5.4 Resultados ensayo 4

Tabla 40. Datos de la curva de calibración para el ensayo 4 para Plomo

Ensayo 4			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0383	0,0364	0,0373
20	0,0451	0,044	0,0446
40	0,0775	0,0779	0,0777
60	0,1203	0,1310	0,1256
80	0,1523	0,1584	0,1554



Gráfica 13. Curva de calibración para el ensayo 4 para Plomo

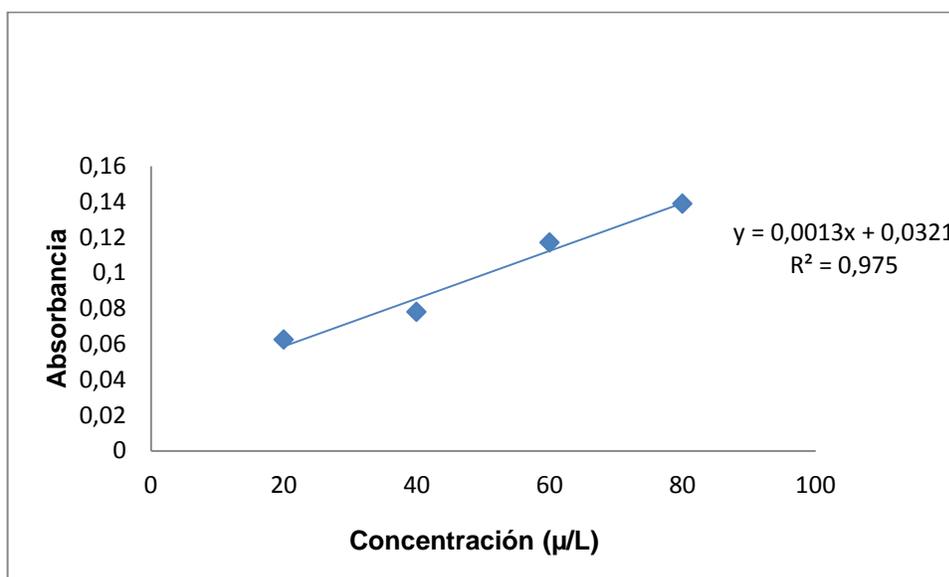
Tabla 41. Resultados de las muestras de análisis ensayo 4 para Plomo

Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 15	12,5953	12,6479
E _{Media} 40	39,7318	40,3629
E _{Alta} 72	75,6508	76,4397
M ₁	40,4681	37,5230
M ₂	74,4938	75,2827
M _{1 Ab}	16,6973	15,4352
M _{1 Aa}	37,3126	38,9955

8.5.5 Resultados ensayo 5

Tabla 42. Datos de la curva de calibración para el ensayo 5 para Plomo

Ensayo 5			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0569	0,0593	0,0581
20	0,0635	0,0612	0,0624
40	0,0769	0,0792	0,0780
60	0,1184	0,1157	0,1170
80	0,1352	0,1422	0,1387



Gráfica 14. Curva de calibración para el ensayo 5 para Plomo

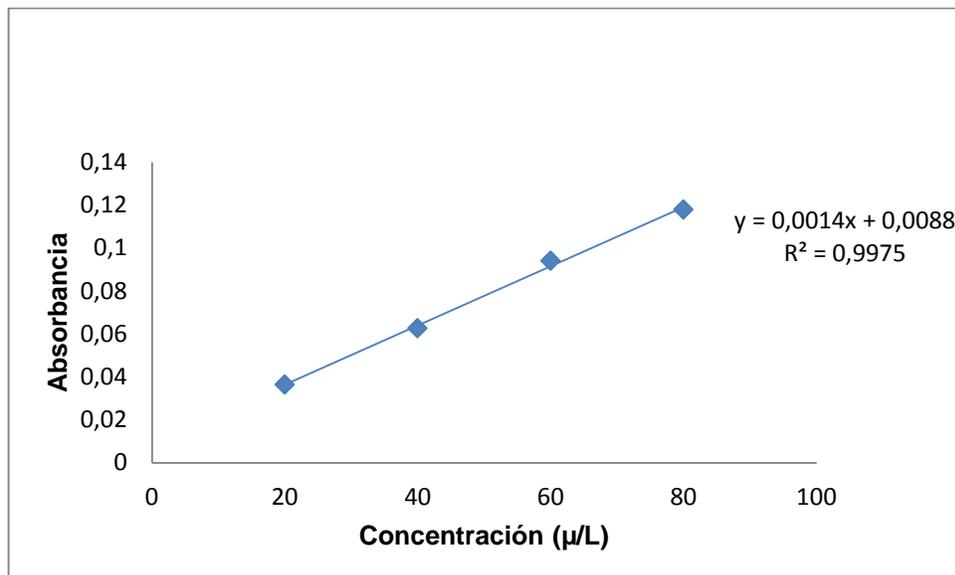
Tabla 43. Resultados de las muestras de análisis ensayo 5 para Plomo

Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 15	14,2964	11,9821
E _{Media} 40	33,8559	36,1702
E _{Alta} 72	66,5547	70,8847
M ₁	36,1702	34,4532
M ₂	77,6036	77,6036
M ₁ Ab	9,3692	10,6383
M ₁ Aa	36,8421	36,1702

8.5.6 Resultados ensayo 6

Tabla 44. Datos de la curva de calibración para el ensayo 6 para Plomo

Ensayo 6			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0383	0,0364	0,0373
20	0,0380	0,0347	0,0364
40	0,0630	0,0621	0,0626
60	0,0986	0,0918	0,0940
80	0,1179	0,1177	0,1178



Gráfica 15. Curva de calibración para el ensayo 6 para Plomo

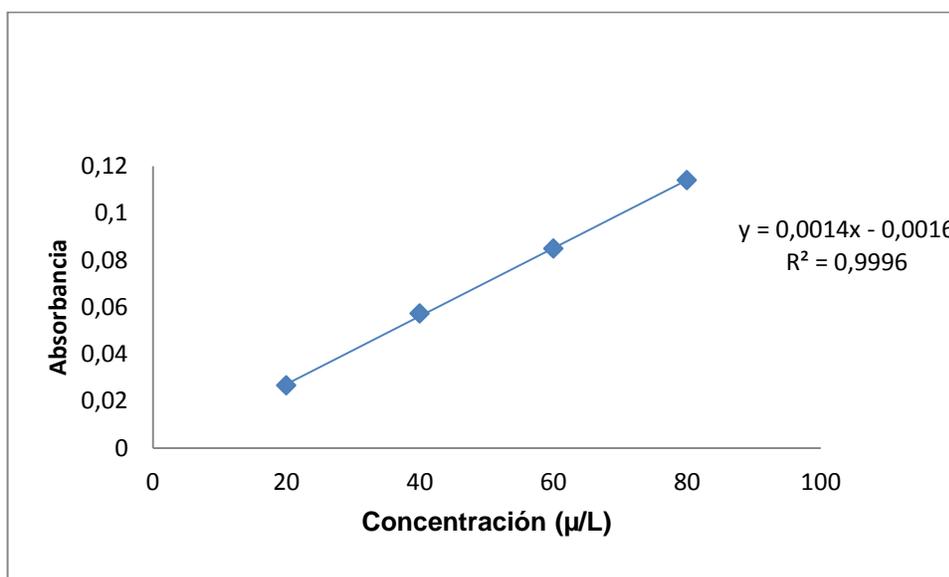
Tabla 45. Resultados de las muestras de análisis ensayo 6 para Plomo

Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 15	15,7475	13,8607
E _{Media} 40	35,7765	36,2845
E _{Alta} 72	69,9565	70,1016
M ₁	39,0421	38,4615
M ₂	72,0203	79,1727
M _{1 Ab}	16,1829	12,1916
M _{1 Aa}	30,1161	32,5835

8.5.7 Resultados ensayo 7

Tabla 46. Datos de la curva de calibración para el ensayo 7 para Plomo

Ensayo 7			
Concentración patrón ($\frac{\mu g}{L}$)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia promedio
Blanco	0,0235	0,0245	0,0240
20	0,0244	0,0290	0,0267
40	0,0549	0,0597	0,0573
60	0,0856	0,0842	0,0849
80	0,1169	0,1110	0,1140



Gráfica 16. Curva de calibración para el ensayo 7 para Plomo

Tabla 47. Resultados de las muestras de análisis ensayo 7 para Plomo

Muestra ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 1 ($\frac{\mu g}{L}$)	Concentración 2 ($\frac{\mu g}{L}$)
E _{Baja} 15	18,8256	16,2003
E _{Media} 40	41,9689	44,1796
E _{Alta} 72	76,6494	69,6028
M ₁	40,5181	39,2746
M ₂	73,8860	76,0967
M _{1 Ab}	13,4370	12,3316
M _{1 Aa}	29,8791	30,8463

Los resultados consolidados de los ensayos se muestran en la tabla 48.

Tabla 48. Datos consolidados de los ensayos para Plomo

Ensayo	Bk (Abs)	E _B ($\frac{\mu g}{L}$)	E _M ($\frac{\mu g}{L}$)	E _A ($\frac{\mu g}{L}$)	M ₁ ($\frac{\mu g}{L}$)	M ₂ ($\frac{\mu g}{L}$)	M ₁ Ab ($\frac{\mu g}{L}$)	M ₁ Aa ($\frac{\mu g}{L}$)
1	0,0756	10,1045	43,2101	72,4588	38,5094	67,6376	8,1358	27,6215
	0,0767	8,6581	38,5496	72,0571	35,456	69,7268	6,2073	27,3001
2	0,0700	14,7242	40,953	72,7624	38,7208	66,7954	13,2217	30,4786
	0,0718	16,5701	45,2458	76,6259	40,352	69,8004	10,7748	32,1099
3	0,0436	11,3319	36,8899	75,2024	36,0069	71,376	15,6978	37,4785
	0,0456	9,7621	34,0937	77,9985	35,271	69,4628	14,6186	37,0861
4	0,0383	12,5953	39,7318	75,6508	40,4681	74,4938	16,6973	37,3126
	0,0364	12,6479	40,3629	76,4397	37,523	75,2827	15,4352	38,9955
5	0,0569	14,2964	33,8559	66,5547	36,1702	77,6036	9,3692	36,8421
	0,0593	11,9821	36,1702	70,8847	34,4532	77,6036	10,6383	36,1702
6	0,0383	15,7475	35,7765	69,9565	39,0421	74,0203	16,1829	30,1161
	0,0364	13,8607	36,2845	70,1016	38,4615	79,1727	12,1916	32,5835
7	0,0235	18,8256	41,9689	76,6494	40,5181	73,886	13,437	29,8791
	0,0245	16,2003	44,1796	69,6028	39,2746	76,0967	12,3316	30,8463

La linealidad del método para la determinación de plomo en agua potable, es buena ya que proporciona en todas las curvas de calibración resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito, con coeficientes de correlación cercanos a 1. Por lo tanto el rango establecido es óptimo para la validación.

El rango de concentración se estableció de acuerdo a los resultados en la determinación de la temperatura óptima de medición, a partir del análisis realizado se hicieron experimentos previos en los cuales se observó que a concentraciones altas (> 100 $\mu g/L$) se perdía la linealidad de la curva y a concentraciones bajas (<20 $\mu g/L$) el intercepto con el eje era alto, provocando porcentajes de error muy altos.

8.6 PARÁMETROS ESTADÍSTICOS

8.6.1 Prueba de rechazo de datos. Se empleo la prueba de Dócima de grubbs (ver sección 7.3). Para el estándar E_B , como se muestra a continuación:

$$Gi = \frac{\bar{x} - Xi}{s}$$

$$Gn = \frac{Xn - \bar{x}}{s}$$

$$Xi = 8,6581$$

$$Xn = 18,8256$$

$$s = 2,9047$$

$$\bar{x} = 13,3790$$

$$Gi = \frac{13,3790 - 8,6581}{2,9047}$$

$$Gi = 1,6252$$

$$Gn = \frac{18,8256 - 13,3790}{2,9047}$$

$$Gn = 1,8750$$

Según los valores críticos de la Dócima de Grubbs (ver tabla 2), donde los datos estadísticos son menores a su valor critico (2,37) para un $N= 14$, no se rechaza el valor mínimo Gi , ni el valor máximo Gn del estándar E_B .

Los resultados de la prueba para las demás muestras de análisis se muestran en la tabla 49.

Tabla 49. Prueba de rechazo de datos Décima de Grubbs para Plomo

Parámetros	E_B ($\frac{\mu g}{L}$)	E_M ($\frac{\mu g}{L}$)	E_A ($\frac{\mu g}{L}$)	M_1 ($\frac{\mu g}{L}$)	M_2 ($\frac{\mu g}{L}$)	$M_{1 Ab}$ ($\frac{\mu g}{L}$)	$M_{1 Aa}$ ($\frac{\mu g}{L}$)
Media	13,3791	39,0909	73,0675	37,8734	73,0685	12,4957	33,2014
Mínimo	8,6581	33,8559	66,5547	34,4532	66,7954	6,2073	27,3001
Máximo	18,8256	45,2458	77,9985	40,5181	79,1727	16,6973	38,9955
Desviación estándar	2,9047	3,7152	3,4144	2,0660	3,9481	3,1735	3,9902
Gi	1,6253	1,4091	1,9075	1,6554	1,5889	1,9815	1,4790
Gn	1,8751	1,6567	1,4442	1,2801	1,5461	1,3240	1,4521
¿Máximo rechazado?	No	No	No	No	No	No	No
¿Mínimo rechazado?	No	No	No	No	No	No	No

Al realizar la prueba de la Décima de Grubbs se pudo establecer que los resultados de los ensayos son homogéneos entre si, por esta razón no se rechaza ningún dato, por lo tanto todos serán incluidos para calcular los parámetros estadísticos.

8.6.2 Limite de detección y limite de cuantificación. Para determinar los límites de detección y cuantificación primero se calculó la desviación estándar de la concentración del blanco, la cual se obtuvo a partir de la ecuación de la curva de calibración para cada ensayo. La concentración del blanco para el ensayo 1, se calculó como se muestra a continuación:

$$y = 0,0025x + 0,0327$$

$x = \text{Concentración}$

$y = \text{Absorbancia}$

Para el blanco del ensayo 1 el valor de la absorbancia es 0,0756 la concentración será:

$$x = \frac{0,0756 - 0,0327}{0,0025}$$

$$x = 17,1600 \mu g/L$$

Los valores de concentración del blanco para el resto de ensayos se presentan en la tabla 50.

Tabla 50. Concentraciones de blanco para cada ensayo

Ensayo	BK (Abs)	Ecuación recta		BK ($\frac{\mu g}{L}$)
		Pendiente	Intercepto	
1	0,0756	0,0025	0,0327	17,1600
	0,0767	0,0025	0,0327	17,6000
2	0,0700	0,0023	0,0259	19,1739
	0,0718	0,0023	0,0259	19,9565
3	0,0436	0,002	0,0099	16,8500
	0,0456	0,002	0,0099	17,8500
4	0,0383	0,0019	0,0058	17,1053
	0,0364	0,0019	0,0058	16,1053
5	0,0569	0,0013	0,0321	19,0769
	0,0593	0,0013	0,0321	20,9231
6	0,0383	0,0014	0,0088	21,0714
	0,0364	0,0014	0,0088	19,7143
7	0,0235	0,0014	0,0016	15,6429
	0,0245	0,0014	0,0016	16,3571

A partir de las concentraciones de los blancos se calcula su desviación estándar, obteniéndose un valor de 1,7902 $\mu g/L$

El límite de detección es tres veces ésa desviación estándar:

$$LD = 3 \times 1,7902 \mu g/L$$

$$LD = 5,3706 \mu g/L$$

El límite de cuantificación es diez veces ésa desviación estándar:

$$LC = 10 \times 1,7902 \mu g/L$$

$$LC = 17,902 \mu g/L$$

El límite de detección para la determinación de plomo es de 5,3706 $\mu g/L$, por lo tanto ésta es la cantidad más pequeña de analito en la muestra que puede ser detectada; observando el límite de cuantificación que tiene un valor de 17,902 $\mu g/L$ el cual es la cantidad más pequeña del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con una exactitud aceptable y teniendo en cuenta que la concentración máxima de Plomo en agua según la normatividad es de 10 $\mu g/L$, se puede inferir que el método no es confiable para concentraciones bajas ya que los valores menores a el límite de cuantificación no van a ser medidos con exactitud.

8.6.3 Exactitud. A partir de las concentraciones de los estándares se calcula la exactitud del método, para el estándar E_B se calculó de la siguiente manera:

$$\% Error = \frac{15 - 10,1045}{15} \times 100$$

$$\% Error = 32,6366 \%$$

Los resultados para el resto de ensayos se encuentran en la tabla 51:

Tabla 51. Exactitud para Plomo

Ensayo	E_B ($15 \frac{\mu g}{L}$)	E_M ($40 \frac{\mu g}{L}$)	E_A ($72 \frac{\mu g}{L}$)	%E E_B ($15 \frac{\mu g}{L}$)	%E E_M ($40 \frac{\mu g}{L}$)	%E E_A ($72 \frac{\mu g}{L}$)
1	10,1045	43,2101	72,4588	32,6367	8,0252	0,6372
	8,6581	38,5496	72,0571	42,2793	-3,6260	0,0793
2	14,7242	40,953	72,7624	1,8387	2,3825	1,0589
	16,5701	45,2458	76,6259	-10,4673	13,1145	6,4249
3	11,3319	36,8899	75,2024	24,4540	-7,7753	4,4478
	9,7621	34,0937	77,9985	34,9193	-14,7658	8,3313
4	12,5953	39,7318	75,6508	16,0313	-0,6705	5,0706
	12,6479	40,3629	76,4397	15,6807	0,9073	6,1663
5	14,2964	33,8559	66,5547	4,6907	-15,3603	-7,5629
	11,9821	36,1702	70,8847	20,1193	-9,5745	-1,5490
6	15,7475	35,7765	69,9565	-4,9833	-10,5588	-2,8382
	13,8607	36,2845	70,1016	7,5953	-9,2888	-2,6367
7	18,8256	41,9689	76,6494	-25,5040	4,9222	6,4575
	16,2003	44,1796	69,6028	-8,0020	10,4490	-3,3294
Promedio	13,3790	39,0908	73,0675	10,8063	-2,2728	1,4827

Para evaluar la exactitud como porcentaje de error relativo se analizaron tres muestras de concentraciones conocidas (E_b , E_m y E_a), los datos se analizaron con la prueba de la Dócima de Grubbs, ya que ningún máximo o mínimo fue rechazado se puede decir que los datos son estadísticamente iguales, de los parámetros de aceptación establecidos por el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la universidad tecnológica de Pereira solamente el E_b no cumple con el criterio aunque no está muy alejado del máximo establecido, esto se debe a que el límite de cuantificación es mayor que el estándar bajo, por lo tanto la exactitud del método se ve afectada. Por otra parte el E_m y el E_a cumplen con el criterio de aceptación, se observa, al igual que en la determinación de cadmio, que el porcentaje de error disminuye a medida que la concentración de las muestras analizadas es más alta.

8.6.4 Repetibilidad. Se obtuvieron las desviaciones estándar y el promedio de las series de datos de cada ensayo, obteniendo el %CV, para el estándar E_B es:

La desviación estándar del E_B es: 2,9047 µg/L

Y el promedio: 13,3791 µg/L

$$\%CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

$$\%CV = \frac{2,9047}{13,3791} \times 100$$

$$\%CV = 21,7107 \%$$

El %CV para los demás estándares, se encuentra en la tabla 52.

Tabla 52. Porcentaje de variación para Plomo

	E_B (15 $\frac{\mu g}{L}$)	E_M (40 $\frac{\mu g}{L}$)	E_A (72 $\frac{\mu g}{L}$)	M₁ (38 $\frac{\mu g}{L}$)	M₂ (76 $\frac{\mu g}{L}$)	M₁ Ab (12 $\frac{\mu g}{L}$)	M₁ Aa (34 $\frac{\mu g}{L}$)
Promedio	13,3791	39,0909	73,0675	37,8734	73,0685	12,4957	33,2014
Desviación estándar	2,9047	3,7152	3,4144	2,0660	3,9481	3,1735	3,9902
%CV	21,7107	9,5039	4,6729	5,4551	5,4032	25,3966	12,0180

Los resultados de repetibilidad expresados como coeficiente de variación para los estándares y muestras analizadas presentan dispersión entre ellos, el comportamiento es similar al mencionado antes en la sección donde se mostraron los resultados de exactitud, a concentraciones bajas se evidencia un coeficiente de variación mayor, siendo el caso del E_B y M₁ab las cuales presentan coeficientes de variaciones muy grandes (21,7 % y 25,4 % respectivamente); M₁aa también presentó un coeficiente de variación que no cumple con los parámetros de aceptación para la validación (12,02 %) pero no fue un valor tan alto como los anteriormente mencionados.

8.6.5 Porcentaje de recuperación. El porcentaje de recuperación se obtuvo a partir de las concentraciones de M1 y sus adicionadas (), para el ensayo 1 los porcentajes de recuperación para m1Ab y M1Aa, se calcularon de la siguiente manera:

$$\%R = \frac{CF-CU}{CA} \times 100$$

Los valores para M1Ab son:

$$CF = 8,1358 \mu g/L$$

$$CU = 3,8509 \mu g/L$$

$$CA = 8 \mu g/L$$

$$\%R = \frac{8,1358-3,8509}{8} \times 100$$

$$\%R = 53,5607 \%$$

Los valores para M1Aa son:

$$CF = 27,6215 \mu g/L$$

$$CU = 5,7764 \mu g/L$$

$$CA = 28 \mu g/L$$

$$\%R = \frac{27,6215-5,7764}{28} \times 100$$

$$\%R = 78,0181 \%$$

Los porcentajes de recuperación para el resto de ensayos se muestran en la tabla 53.

Tabla 53. Porcentajes de recuperación para Plomo

Ensayo	M_1	M_{1Ab}	$\frac{M_1 \times 10 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}$	$\frac{200 \mu\text{g/L} \times 4 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}$	M_{1Aa}	$\frac{M_1 \times 15 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}$	$\frac{200 \mu\text{g/L} \times 14 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}$	% R M_{1Ab}	% R M_{1Aa}
	M_1 Leída $(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$	M_{1Ab} Leída $(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$	Concentración no adicionada baja $(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$	Concentración adicionada baja $(8 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$	M_{1Aa} Leída $(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$	Concentración no adicionada alta $(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$	Concentración adicionada baja $(28 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}})$		
1	38,5094	8,1358	3,8509	8	27,6215	5,7764	28	53,5608	78,0182
	35,4560	6,2073	3,5456	8	27,3001	5,3184	28	33,2713	78,5061
2	38,7208	13,2217	3,8721	8	30,4786	5,8081	28	116,8703	88,1089
	40,3520	10,7748	4,0352	8	32,1099	6,0528	28	84,2450	93,0611
3	36,0069	15,6978	3,6007	8	37,4785	5,4010	28	151,2139	114,5624
	35,2710	14,6186	3,5271	8	37,0861	5,2907	28	138,6438	113,5552
4	40,4681	16,6973	4,0468	8	37,3126	6,0702	28	158,1311	111,5799
	37,5230	15,4352	3,7523	8	38,9955	5,6285	28	146,0363	119,1680
5	36,1702	9,3692	3,6170	8	36,8421	5,4255	28	71,9023	112,2020
	34,4532	10,6383	3,4453	8	36,1702	5,1680	28	89,9123	110,7222
6	39,0421	16,1829	3,9042	8	30,1161	5,8563	28	153,4836	86,6421
	38,4615	12,1916	3,8462	8	32,5835	5,7692	28	104,3181	95,7653
7	40,5181	13,4370	4,0518	8	29,8791	6,0777	28	117,3149	85,0049
	39,2746	12,3316	3,9275	8	30,8463	5,8912	28	105,0518	89,1254
Promedio	37,8734	12,4957			33,2014			108,8539	98,2873

Los resultados obtenidos para la recuperación de analito en la técnica indican que el método es adecuado ya que posee una buena recuperación de analito en la muestra, cumpliendo plenamente con los parámetros de aceptación, ya que las muestra M1Ab presento un valor de recuperación de 108,85 % y M1Aa un valor de 98,29 % de recuperación.

9. RESUMEN DE RESULTADOS

Resultados en el análisis de Cadmio

Tabla 54. Resultados de los parámetros de calidad para Cadmio

Parámetro	Resultado
Limite de detección	0,5847 µg/L
Limite de cuantificación	1,9480 µg/L
Exactitud	E _B 9,0231 % E _M 2,1039 % E _A 5,2229 %
Repetibilidad	E _B 12,1372 % E _M 4,3180 % E _A 4,2751 % M ₁ 4,3687 % M ₂ 4,2951 % M _{1Ab} 12,5153 % M _{1Aa} 5,0471 %
Recuperación	M _{1Ab} 85,2836 % M _{1Aa} 117,4064 %

Resultados en el análisis de Plomo

Tabla 55. Resultados de los parámetros de calidad para Plomo

Parámetro	Resultado
Limite de detección	5,3706 µg/L
Limite de cuantificación	17,902 µg/L
Exactitud	E _B 10,8063 % E _M 2,2728 % E _A 1,4827 %
Repetibilidad	E _B 21,7107% E _M 9,5039% E _A 4,6729% M ₁ 5,4551% M ₂ 5,4032% M _{1Ab} 25,3966% M _{1Aa} 12,0180%
Recuperación	M _{1Ab} 108,8539% M _{1Aa} 98,2873%

10. CONCLUSIONES

- ✓ Se validó la metodología para la determinación de Cadmio en agua tratada por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito, a partir de siete ensayos de laboratorio seguidos, en donde se realizó la medición de estándares y muestras con matriz de agua tratada por duplicado; con los resultados de éstos se demostró que el método es efectivo para la análisis de Cadmio ya que se puede determinar con confiabilidad muestras de concentraciones cercanas al valor máximo permitido por la norma.
- ✓ Se determinaron las condiciones instrumentales experimentales óptimas para la metodología para la determinación de Cadmio en agua potable por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito.
- ✓ Según los criterios de aceptación establecidos por el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira, la metodología para la determinación de Cadmio en agua potable, cumple con los requisitos de exactitud, repetibilidad y recuperación, por lo tanto el método es aplicable para dicha determinación en una matriz de agua potable.
- ✓ Se validó la metodología para la determinación de Plomo en agua potable empleando la técnica de espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito, donde se realizó la medición por duplicado de estándares y muestras con matriz de agua tratada, durante siete días seguidos; con los resultados de éstos se demostró que el método es efectivo para la análisis de Plomo.
- ✓ La metodología empleada para la determinación de plomo en agua potable presenta resultados satisfactorios en cuanto a exactitud, precisión y recuperación para concentraciones superiores al límite de detección (17,902 µg/L), las concentraciones menores a éste pueden ser detectadas fácilmente, pero su medida no presenta buena exactitud.
- ✓ Se determinaron los parámetros instrumentales experimentales óptimos para la metodología en la determinación de Plomo en agua potable empleando la técnica de espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito.

11.RECOMENDACIONES

- ✓ Las soluciones patrón, las soluciones estándares y la solución blanco de reactivos, se deben preparar a partir de una misma solución madre y emplear la misma agua desionizada para el aforo de las soluciones con el fin de evitar interferencias en la lectura.
- ✓ Los elementos para el almacenamiento de patrones, estándares y muestras, deben ser en recipientes plásticos ya que los metales en solución reaccionan con el vidrio y esto causa cambios en la concentración o pérdidas de analito.
- ✓ Se recomienda lavar todos los elementos de vidrio con una solución de ácido nítrico al 50%, con el fin de eliminar sustancias presentes en el material de vidrio que puedan contaminar la muestra y afectar la lectura.
- ✓ Se recomienda utilizar inyección directa de la muestra y el modificador de matriz por el automestreador en lugar de permitir que el equipo los mezcle para su posterior inyección al horno.
- ✓ La limpieza periódica y mantenimiento al sistema de inyección es importante, por lo tanto se debe realizar ya que el mal estado de éste puede provocar fugas o errores al aspirar el volumen de muestra.

12. BIBLIOGRAFIA

- ✓ [1] Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria. Validación de Métodos Analíticos. –Monografía. Comisión de normas de buena fabricación y control de calidad. 2001
- ✓ [2] LÓPEZ RUIZ, Martha Isabel. “Optimización del sistema de calidad analítica en el laboratorio de análisis de aguas de la Carder”. Manizales, 2003. 278 p. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ingeniería Química.
- ✓ [3] Métodos analíticos adecuados a su propósito, guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. Segunda edición noviembre de 2005. Eurachem. pág. 48, 51-54, 57,58, 60,61
- ✓ [4] Protocolo estandarización de métodos analíticos. Bogotá noviembre de 1999 .Gustavo Alfonso Coy. Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales (IDEAM). Pág. 9,3.
- ✓ [5] TEMA 1, INTRODUCCION AL ANALISIS QUIMICO. Análisis químico, Grado bioquímica. Curso 2011/12. Pág. 3
- ✓ [6] la revista de química útil. Mol Labs LTDA. Edición 17
- ✓ [7] Análisis De Muestras Químicas – Ensayos De Caracterización De Muestras Químicas, Tecnología Química Industrial, Juan Carlos Troncoso preciado. Centro de gestión industrial. Bogotá D.C. 2008. Pág. 1,2
- ✓ [8] Importancia del agua para la vida. [En línea].
< www.sdnhm.org/education/binational/curriculum/agua/act1ante.html>
[Consulta: 10 de Noviembre de 2012]
- ✓ [9] Estudio de los niveles de plomo, cadmio, zinc y Arsénico, en aguas de la provincia de salamanca. [En línea].
<<http://www.scielosp.org/pdf/resp/v72n1/plomo.pdf>>
[Consulta: 10 de Noviembre de 2012]
- ✓ [10] Metales pesados y su toxicología. [En línea].
<www.estrucplan.com.ar/articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=2173>
[Consulta: 10 de Noviembre de 2012]
- ✓ [11] La toxicidad y los riesgos resultantes para la salud humana. [En línea].
<<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:dZ1F2OcGDCoJ:via>>

clinica.com/article.php%3Fpmc_id%3D1578573+cadmio+toxicidad&cd=5&hl=en&ct=clnk> [Consulta: 10 de Noviembre de 2012]

- ✓ [12] decreto 1575 de 2007 resolución 2115, artículo 5. Características químicas de las sustancias que tienen reconocido efecto adverso en la salud humana. [En línea]
<www.unimeta.edu.co/fileadmin/user_upload/documentos/documentos/consultorio_Ambiental/normatividad/RESOLUCION_2115_AGUA_POTABLE.pdf> [Consulta: 21 de Octubre de 2012]
- ✓ [14] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Requisitos Generales Para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y de Calibración. Geneva: ISO, 2005, 29 p. (NTC/ISO/IEC 17025:2005).
- ✓ [15] ICONTEC. NTC/ISO/IEC 17025:2005. “Requisitos generales de competencia de laboratorios de ensayo y calibración”. Bogotá DC.
- ✓ [16] Validación de métodos de ensayo. [EN LINEA]
<<http://www.lysconsultores.com/nt004.htm>> [Consulta: 3 de Noviembre de 2012]
- ✓ [17] TORRES AGUIRRE, Alejandro. “validación de una metodología analítica para la determinación del contenido de hierro en muestras de sulfato de aluminio granulado tipo B, por medio de la espectroscopia de absorción atómica”. Pereira. 2009. 79 p. Universidad Tecnológica de Pereira, escuela de química.
- ✓ [18] VELANDIA CASTELLANOS, Johanna Carolina. “Validación del método analítico para la cuantificación de bacitracina en el laboratorio de control de calidad de una industria farmacéutica veterinaria” Bogota D.C. 2008. 151 p. Pontificia Universidad Javeriana, facultad de ciencias básicas.
- ✓ [19] Sección de laboratorio y asuntos científicos Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito, --Monografía. Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos. 2010
- ✓ [20] ATKINSON, B. W. et al. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. Water SA. 1998. 24:129-135.
- ✓ [21] Estudio sobre los posibles efectos en la salud humana y el medio ambiente en America Latina y el Caribe del comercio de productos que contienen cadmio, plomo y mercurio. [EN LINEA]

<<http://www.bergfiles.com/i/bf5745cfddh32i0>>
[Consulta: 13 de Noviembre de 2012]

- ✓ [22 37963107] Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. [EN LINEA]
<http://sisbib.unmsm.edu.pe/bvrevistas/anales/v63_n1/pdf/toxicologia_cadmio.pdf> [Consulta: 15 de Noviembre de 2012]
- ✓ [23] Skoog, Douglas A., F. James Holler y Stanley R. Crouch. Principios de análisis instrumental. Sexta edición, México, Edamsa impresiones S.A., 2008.
- ✓ [24] Espectroscopia de absorción atómica, [EN LINEA]
<<http://es.scribd.com/doc/35172981/Espectroscopia-de-Absorcion-Atomica>>
[Consulta: 20 de Noviembre de 2012]
- ✓ [25] Hornos de grafito. [EN LINEA]
<<http://es.scribd.com/doc/19046793/HORNOS-DE-GRAFITO>>
[Consulta: 23 de Noviembre de 2012]
- ✓ [26] Espectrometría de absorción atómica. [EN LINEA]
<http://www.ancap.com.uy/docs_concursos/ARCHIVOS/LLAMADOS%20FINALIZADOS/REF%2022_2011%20TECNICO%20LABORATORIO%20LUBRICANTES/MATERIAL%20DE%20ESTUDIO/ESPECTROMETRIA.PDF>
[Consulta: 26 de Noviembre de 2012]
- ✓ [27] PEREZ, Marlen; PEREZ, et al. Técnicas analíticas para indicadores de calidad del agua en Bahía. La Habana. 2008. P 3, 4.
- ✓ [28] NEIL J. SALKIND. 1999 Métodos de investigación tercera edición. Pearson Prentice Hall. Pág. 171, 172, 173
- ✓ [29] Standard methods for the examination of water and wastewater. 22 th edition, section 3113 pag 3-25. Andrew D. Eaton, Lenores S. Clesxceri, Arnold E. Greenberg. American Public Health Association. Pag. 3111A. 6

ANEXOS

A continuación de anexan las imágenes de las condiciones instrumentales del equipo, para la medición de cada uno de los metales:

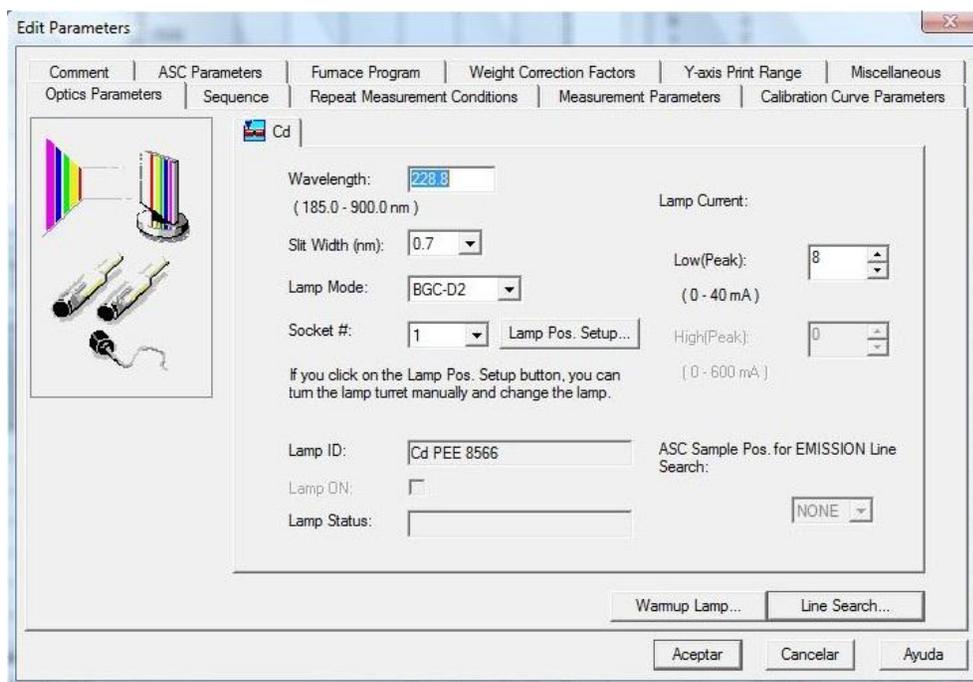


Imagen 1. Parámetros ópticos para Cadmio

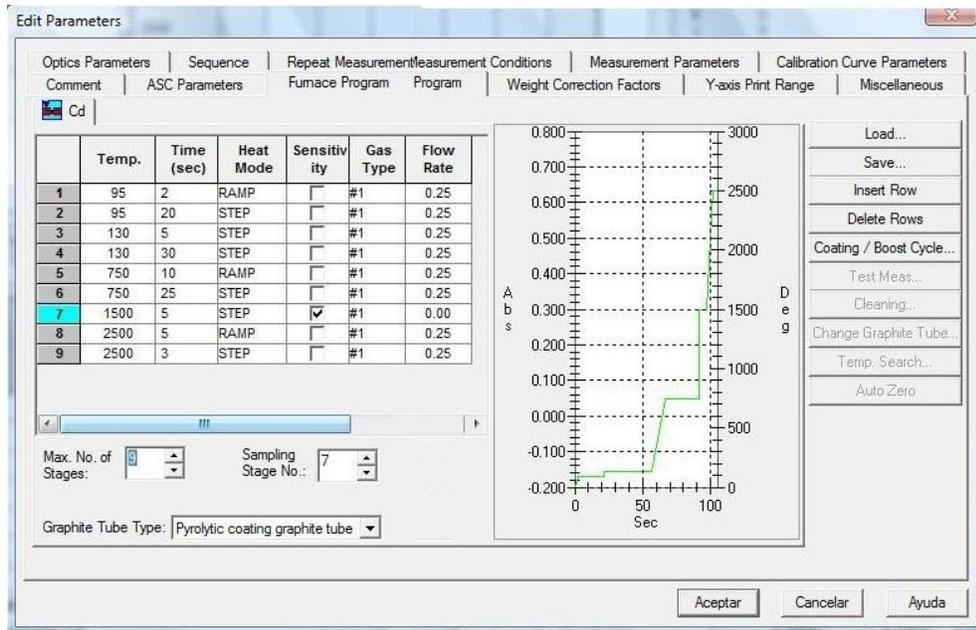


Imagen 2. Programa del horno para Cadmio

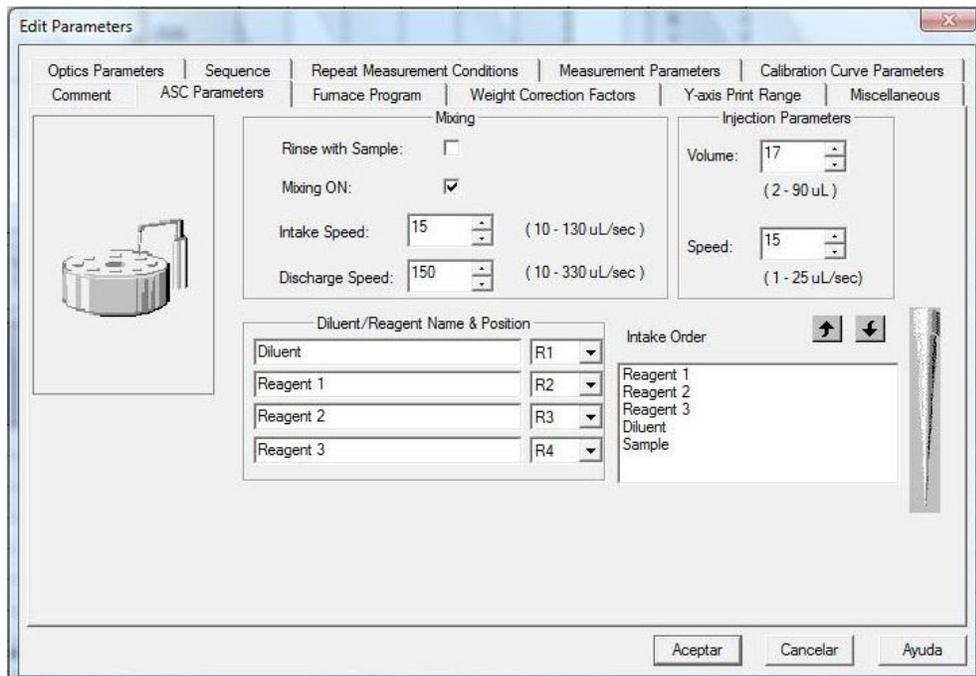


Imagen 3. Automuestreador para Cadmio

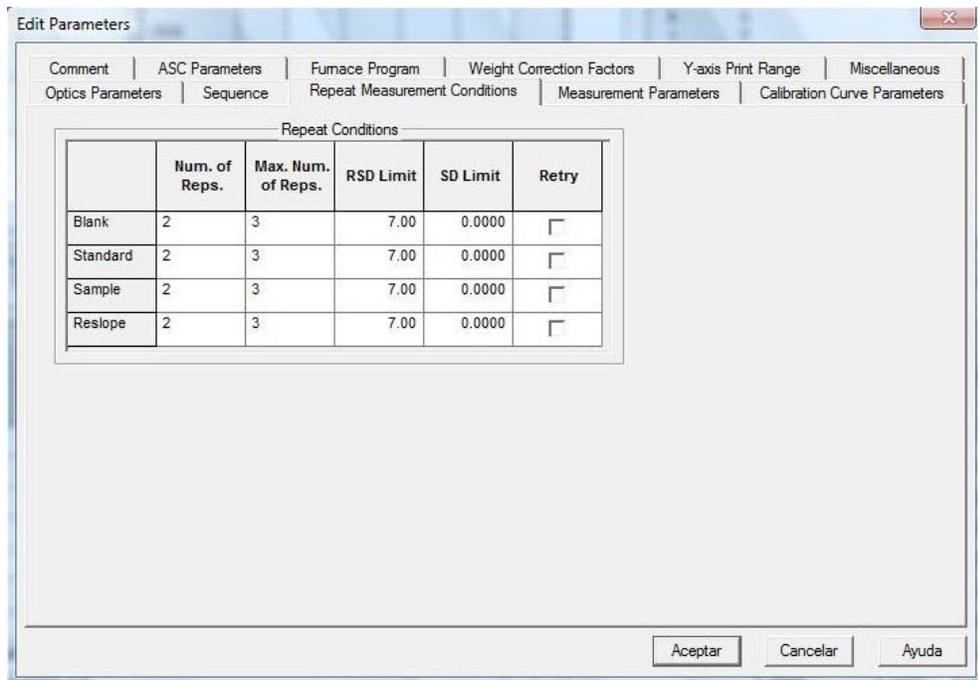


Imagen 4. Condiciones de repetición de mediciones para Cadmio

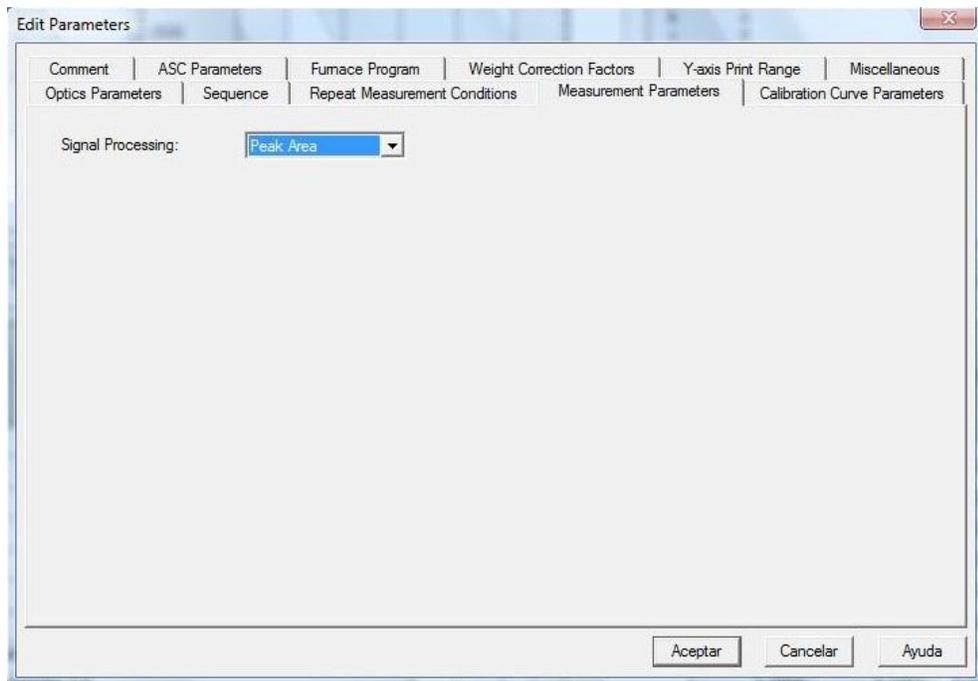


Imagen 5. Parámetro de medición para Cadmio

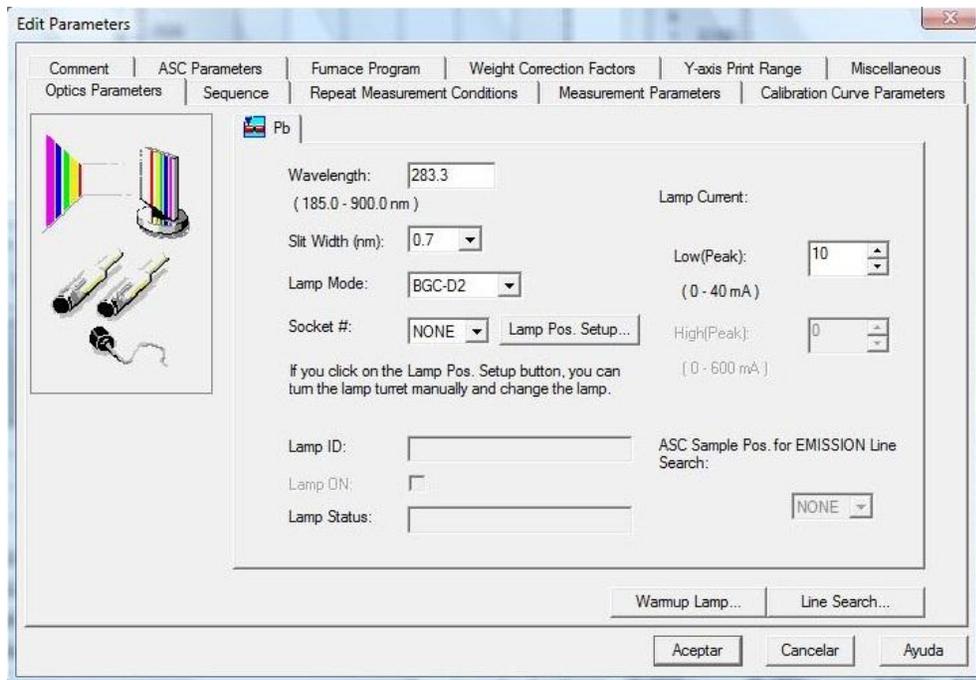


Imagen 6. Parámetros ópticos para Plomo

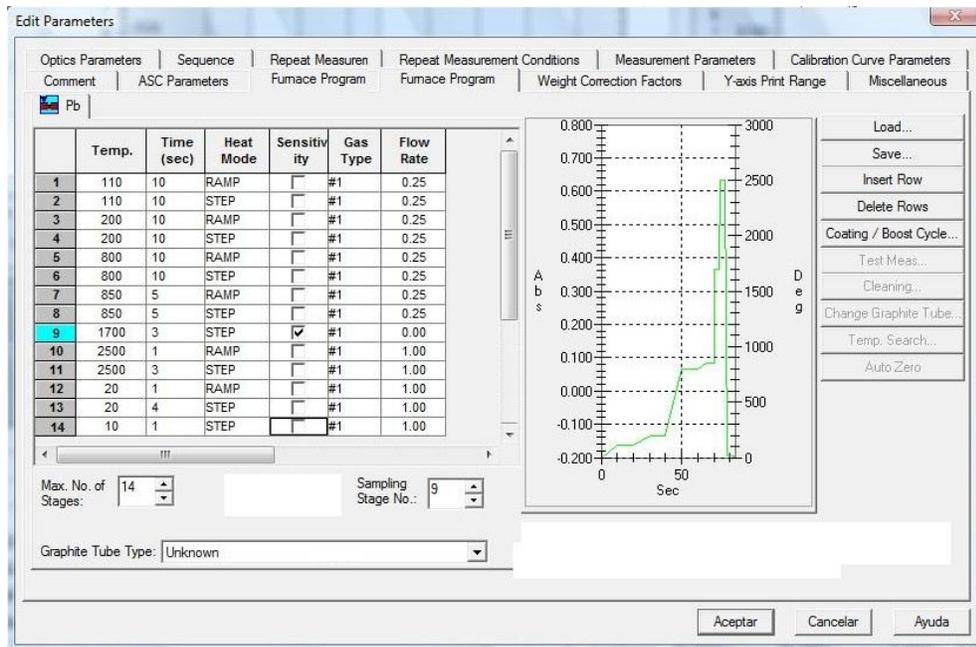


Imagen 7. Programa del horno para Plomo

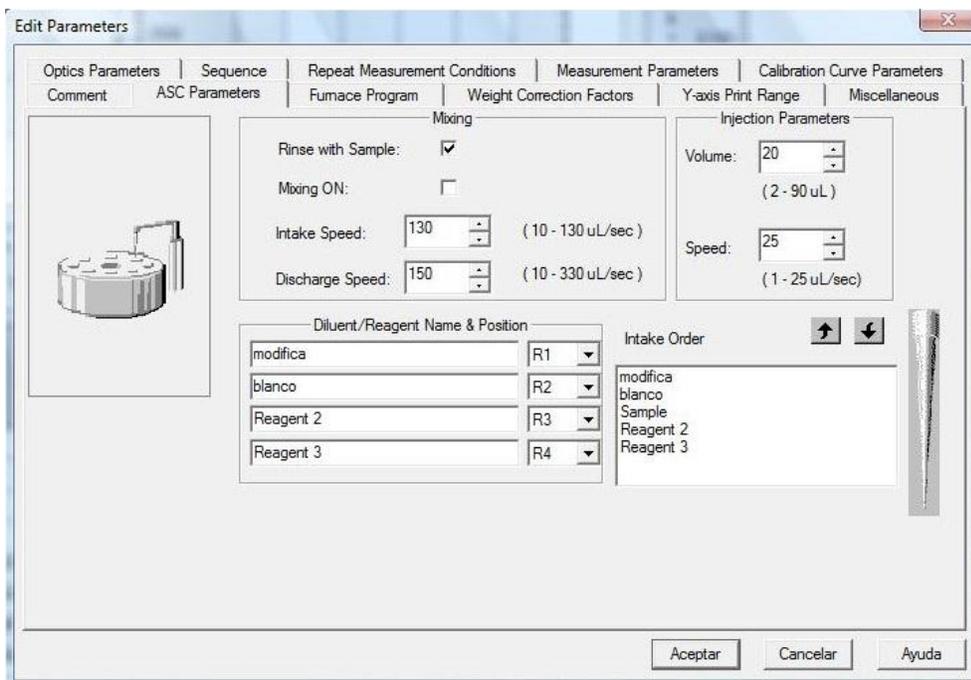


Imagen 8. Automuestreador para Plomo

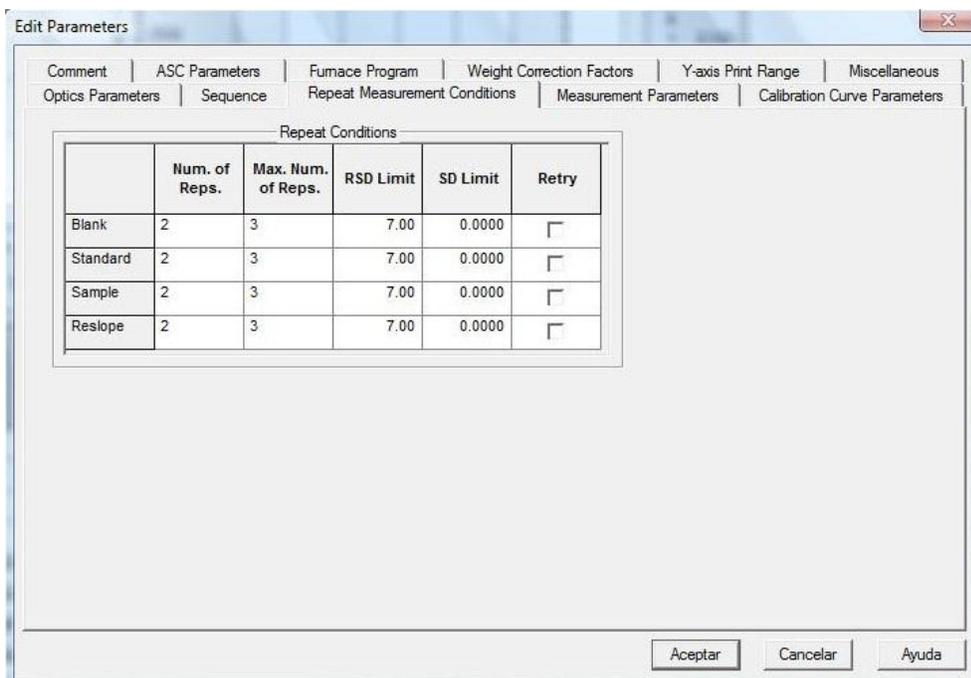


Imagen 9. Condiciones de repetición de mediciones para Plomo

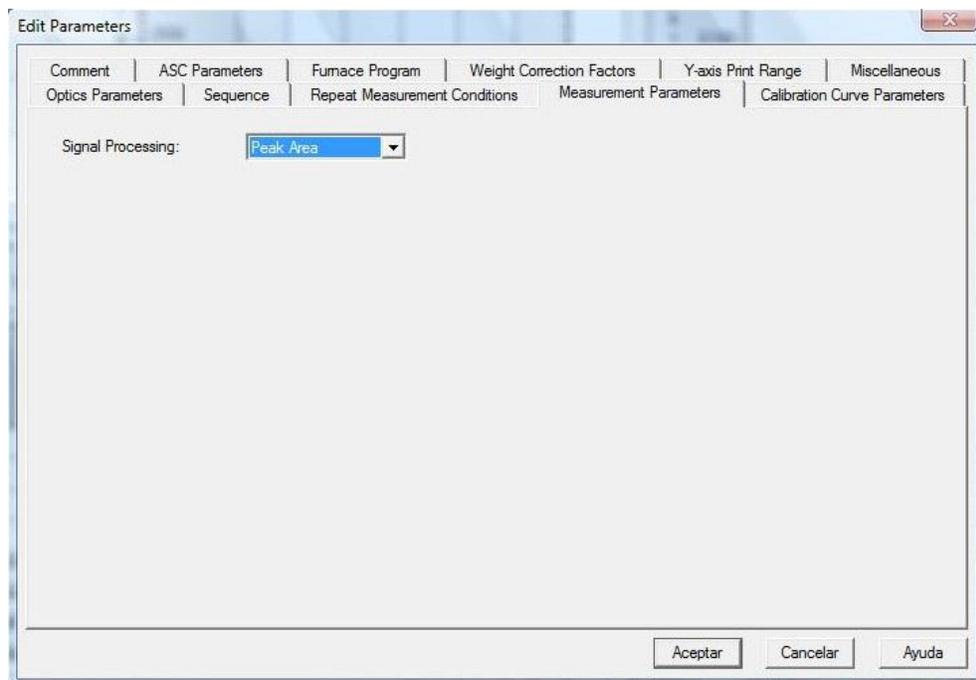


Imagen 10. Parámetro de medición para Plomo