



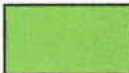




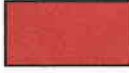




**PROCEDIMIENTOS TÉCNICOS Y
RESULTADOS DE LAS
VALIDACIONES PARA LA
DETERMINACIÓN DE METALES
Y METALOIDES EN AGUA Y
ALIMENTOS POR ICP-OES Y AA**



**PROYECTO: CUENCA DEL RÍO
SONORA, DERRAME DE LA
MINA BUENAVISTA DEL
COBRE, CANANEA, SONORA**

**RELACIÓN DE CARPETAS Y OTROS DOCUMENTOS
IMPRESOS Y EN CD**

TOMO I (Lácteos, cárnicos, suelo, agua)-----	
TOMO II (Vegetales)-----	
TOMO III (Vegetales/Frutas)-----	
TOMO IV (Muestras biológicas)-----	
TOMO V (Muestras biológicas)-----	
TOMO VI (Muestras biológicas)-----	
TOMO VII (Muestras biológicas) -----	
TOMO VIII (Muestras biológicas) -----	
PROCEDIMIENTOS TÉCNICOS Y VALIDACIÓN -----	
CD (Hojas de resultados en Excel)-----	



DETERMINACIÓN DE METALES Y METALOIDES EN ALIMENTOS, AGUA POTABLE Y PURIFICADA POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA-PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES).

PT/GIS/Cr30

Página 1 de 20

INDICE

	PAG
1. Hoja de Control	2
2. Introducción	3
3. Objetivo	3
4. Campo de aplicación y alcance.	3
5. Referencias	3
6. Definiciones	3
7. Equipo y material	5
8. Reactivos, materiales de referencia y soluciones.	5
9. Control de Calidad	6
10. Calibración	8
11. Procedimiento	9
12. Cálculos	14
13. Puntos críticos	15
14. Medidas de seguridad	15
15. Manejo de Residuos	16
16. Diagrama de flujo	17
17. Bibliografía	20
18. Anexo	20



ELABORO: <i>Gaudencio Vargas Espejel</i> Gaudencio Vargas Espejel	REVISÓ: <i>Leticia Velázquez Méndez</i> Leticia Velázquez Méndez	AUTORIZO: <i>Armando Colón Castrejón</i> Armando Colón Castrejón
Fecha de edición: 2016/03/20	Fecha en vigor: 2016/03/25	Edición: Segunda

Este documento es propiedad de GISENA. Se prohíbe su reproducción parcial o total.



® DETERMINACIÓN DE METALES EN ALIMENTOS, POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA-PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES).

PT/GIS/Cr30

Página 2 de 20

1. HOJA CONTROL

FECHA	EMISIÓN	SECCIÓN AFECTADA	MODIFICACIÓN REALIZADA
2014/08/20	Primera	Todas	Emisión del documento
2016/03/30	Segunda	Anexos	Incluir el código de la hoja de trabajo.



Fecha de edición: 2014/08/20	Fecha en vigor: 2014/08/30	Edición: Primera
Este documento es propiedad de GISENA, se prohíbe su reproducción parcial o total.		

2. INTRODUCCIÓN:

El método involucra tres etapas, la primera se basa en someter la muestra a un proceso de digestión en el cual es utilizado ácido y temperatura generada por energía de microondas. La segunda se basa en acidular las muestras de agua (potable y purificada) y la tercera en la técnica analítica de Emisión Atómica, donde se mide la emisión producida por átomos del elemento a determinar, en un haz de radiación de longitud de onda específica para cada elemento procedente de una fuente de emisión de intensidad constante. La emisión es directamente proporcional a la concentración de los átomos del elemento presente en la muestra.

3. OBJETIVO:

Establecer el método de prueba para la cuantificación de residuos de Aluminio (Al), Arsénico (As), Boro (B), Bario (Ba), Calcio (Ca), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Potasio (K), Litio (Li), Magnesio (Mg), Manganeseo (Mn), Mercurio (Hg), Sodio (Na), Níquel (Ni), Fósforo (P), Plomo (Pb), Estroncio (Sr), Talio (Tl), Vanadio (V), y Zinc (Zn) en alimentos.

4. CAMPO DE APLICACIÓN Y ALCANCE:

Este método es aplicable para matriz: agua potable, purificada y alimentos.

5. REFERENCIAS:

- EPA 6010C-2007 Espectrometría de emisión Atómica con plasma acoplado inductivamente.
- NOM-127-SSA1-1994 Salud ambiental, agua para uso y consumo humano- límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- NOM-117-SSA1-1994 Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, hierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica.
- NOM-008-SCFI-1993 Norma oficial Mexicana. Sistemas generales de unidades de medida.
- Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.

6. DEFINICIONES:

- **Blanco de calibración del instrumento:** Es la solución del ácido usado como diluyente para ajustar a cero el aparato.

- **Blanco de reactivos:** Es la solución que contienen todos los reactivos usados en los mismos volúmenes y concentraciones que en el procesamiento de la muestra. Este blanco debe seguir todos los pasos indicados en la técnica; ayuda a detectar trazas de contaminación provenientes del material o reactivos usados.

- **Coeficiente de variación (CV):** Es la relación de la desviación estándar (s) de una serie de datos con su valor promedio expresado como un porcentaje, bajo la fórmula siguiente:

$$CV = \frac{S}{\text{Promedio}} \times 100$$

- **Espectrometría:** Es una rama de la espectroscopia relacionada con la medición de espectros.

- **Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente**
Es una técnica de medición que utiliza el espectro emitido por los átomos libres o iones generados dentro de la fuente como un plasma acoplado inductivamente para la medición de magnitudes químicas de elementos químicos.

- **Espectroscopia:** Es un área de la física y la química dedicada al estudio de la generación, medición e interpretación de los espectros de energía que resultan de la emisión o absorción de energía radiante.

- **Filtración:** Remoción de partículas suspendidas en el agua, haciéndola fluir a través de un medio filtrante de porosidad adecuada.

- **Límites de detección del método:** Es la cantidad más baja de un residuo individual o un componente de la muestra, que puede ser reproducido dentro de límites estadísticos aceptables, cuando la muestra es sometida a un estudio interlaboratorio.

- **Muestra fortificada:** es una muestra blanco que ha sido adicionado de una concentración conocida del analito.

- **Recuperación(R):** Es el porcentaje del elemento o compuesto de interés (analito), obteniendo en la muestra fortificada (MF) calculado en función de la cantidad real adicionada (CA).

$$R = \frac{MF}{CA} \times 100$$

CA

- **Tejido blanco:** Es una muestra de tejido previamente analizada que no contiene al analito o que puede contenerlo en cantidades menores al límite máximo de residuos.

7. EQUIPO Y MATERIAL

7.1 EQUIPO E INSTRUMENTOS

- Balanza analítica con 0.0001 g de resolución
- Espectrómetro de emisión óptica (ICP-OES).
- Horno digestor de muestra por microondas con los siguientes accesorios: vasos de digestión, sensor de temperatura, cámara de digestión, carrusel, chaquetas o fundas, tapas para vasos de digestión y modulo de soporte.
- Micropipetas.

7.2 MATERIAL

- Dosificador de 1 a 10 mL
- Dosificador de 5 a 50 mL
- Matraces volumétricos clase A de 25, 50 y 100mL
- Micropipetas de 10- 100, 100- 1000µL
- Puntas para micropipeta de 100 a 1000µL
- Puntas para micropipeta de 10 a 100µL
- Vasos de precipitados de 10, 100 y 600 mL
- Papel whatman #2
- Embudos de vidrio
- Pipetas Pasteur

8. REACTIVOS, MATERIALES DE REFERENCIA Y SOLUCIONES

8.1 REACTIVOS

- Ácido nítrico Suprapur al 65%
- Agua desionizada
- Acido clorhídrico ACS
- Borohidruro de Sodio 99%
- Hidróxido de Sodio GR

8.2 MATERIALES DE REFERENCIA

- Solución estándar multielemental de Aluminio (Al), Boro (B), Bario (Ba), Calcio (Ca), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Potasio (K), Litio (Li), Magnesio (Mg), Manganeseo (Mn), Sodio (Na), Níquel (Ni), Fósforo (P), Plomo (Pb), Estroncio (Sr), Talio (Tl), Vanadio (V), y Zinc (Zn) de 100 µg/ml.

- b) Solución estándar de Arsénico (As), 1000 µg/ml
- c) Solución estándar de Mercurio (Hg), 1000µg/ml

8.3 SOLUCIONES:

- a) Acido nítrico al 1%: Colocar 5 mL de ácido nítrico en un vaso de precipitados de 600mL y agregar 495mL de agua desionizada agitar.
- b) Acido clorhídrico al 10%: Diluir 10 ml de HCl ACS a 100 ml con agua desionizada.
- c) Solución de hidróxido de sodio al 0.2% (p/v). Pesar 0.5 g de NaOH y diluir a 100 mL con agua desionizada.
- d) Solución de Borohidruro de sodio al 0.3% (p/v). Pesar 0.8 g de Borohidruro de sodio, disolver con la solución de NaOH al 0,2% y llevar a un volumen de 250 mL con agua desionizada, se debe preparar 1hr antes de su uso.

8.4 ESTANDARES:

- Solución de Trabajo de Metales pesados de 5µg/mL.
Tomar 2.5 ml de la Solución Patrón de 100 µg/mL multielemento colocarla en un matraz volumétrico de 50 mL, adicionar 0.25 mL de la solución de arsénico de 1000µg/mL y aforar con ácido nítrico al 1%.
- Solución de Trabajo de Mercurio de 1 µg/mL.
Diluir 50 µL de la solución patrón de 1000 µg/mL en un matraz de 50 mL y aforar con ácido clorhídrico al 10%.

9. CONTROL DE CALIDAD

En cada lote analítico se debe incluir las siguientes muestras como control de calidad.

- a. **Blanco de reactivo.**
- b. **Blanco de muestra:** Es una muestra libre de los analitos monitoreados.
- c. **Curva de calibración:** Ver Cuadro 2 y debe cumplir con los criterios de aceptación que se encuentra en el cuadro 1.
- d. **Muestra de Control De Calidad (CC):** Mensualmente se trabajarán 2 muestras de C.C. que deben de cumplir con los criterios del Cuadro 1.
- e. **Muestras de Recuperación:** Trabajar muestras de matriz blanco (alimento o agua) y fortificar con la solución trabajo de 5 µg/mL el nivel 3 (para Cd, Co, Li, Ni, Pb, Sr, Tl y V) y nivel 5 (para As, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn y P) y con la solución estándar multielemento de 100 µg/mL el nivel 7 (para Al, B, Ca, K,

Mg, Na, y Zn) de la curva. Para la muestra de recuperación de mercurio fortificar una muestra con el nivel 3. Estas deben cumplir con los criterios de aceptación que se encuentran en el Cuadro 1.

- f. **Estándar de chequeo.** Cada 10 muestras analizadas se leerá al menos uno de los tres niveles de estándares (nivel 3, 5 y 7) para verificar que el equipo ICP-OES mantiene las condiciones de calibración.
- g. **Repetir el análisis:** si el coeficiente de correlación o el porcentaje de recuperación es menor al especificado en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Criterios de aceptación para Metales Pesados.

ANALITO	RECUPERACION (%) *	RANGO ANALITICO (µg/mL)	REPETIBILIDAD (% CV)*	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN
Aluminio	80-120	0.4 a 10.0	<10	≥ 0.998
Arsénico	80-120	0.04 a 4.0	<10	≥ 0.998
Boro	80-120	0.4 a 10.0	<10	≥ 0.998
Bario	80-120	0.04 a 4.0	<10	≥ 0.998
Calcio	80-120	0.4 a 10.0	<10	≥ 0.998
Cadmio	80-120	0.004 a 0.4	<10	≥ 0.998
Cobalto	80-120	0.004 a 0.4	<10	≥ 0.998
Cromo	80-120	0.04 a 4.0	<10	≥ 0.998
Cobre	80-120	0.04 a 4.0	<10	≥ 0.998
Estroncio	80-120	0.004 a 0.4	<10	≥ 0.998
Fierro	80-120	0.04 a 4.0	<10	≥ 0.998
Fósforo	80-120	0.04 a 4.0	<10	≥ 0.998
Litio	80-120	0.004 a 0.4	<10	≥ 0.998
Magnesio	80-120	0.4 a 10.0	<10	≥ 0.998



Manganeso	80-120	0.04 a 4.0	<10	≥ 0.998
Mercurio	80-120	0.001 a 0.01	<10	≥ 0.998
Níquel	80-120	0.004 a 0.4	<10	≥ 0.998
Plomo	80-120	0.004 a 0.4	<10	≥ 0.998
Potasio	80-120	0.4 a 10.0	<10	≥ 0.998
Sodio	80-120	0.4 a 10.0	<10	≥ 0.998
Talio	80-120	0.004 a 0.4	<10	≥ 0.998
Vanadio	80-120	0.004 a 0.4	<10	≥ 0.998
Zinc	80-120	0.1 a 4.0	<10	≥ 0.998

*Referencia: Método 6010C, EPA, Febrero 2007.

10. CALIBRACIÓN

Para el análisis de regresión lineal, elaborar una curva de calibración como se describe en el cuadro 2 a partir de la solución de trabajo de 5µg/mL, la solución estándar multielemento de 100 µg/mL y la solución estándar de arsénico de 1000µg/mL. El volumen de aforo es de 25 mL.

Cuadro 2. Curva de Calibración para Cd, Co, Li, Ni, Pb, Sr, Tl y V (nivel 1-5), As, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn y P (nivel 3-7) y Al, B, Ca, K, Mg, Na, y Zn (nivel 5-8).

NIVEL	µL DE SOLUCIÓN DE TRABAJO 5 µg/mL	µL DE SOLUCIÓN ESTÁNDAR MULTIELEMENTO 100µg/mL	µL SOLUCIÓN ESTÁNDARAS 1000 µg/mL	CONCENTRACIÓN EN µg/mL
1	20	---	---	0.004
2	50	---	---	0.010
3	200	---	---	0.040
4	500	---	---	0.100
5	2000	---	---	0.400
6	---	250	25	1.000

7	---	1000	100	4.000
8	---	2500	---	10.00

La Curva debe ser evaluada y cumplir con los criterios de aceptación descritos en el Cuadro 1.

Para el análisis de regresión lineal de Mercurio, elaborar una curva de calibración como se describe en el cuadro 3 a partir de la solución de trabajo de 1 µg/mL. El volumen de aforo es de 50 mL.

Cuadro 3. Curva de Calibración para Mercurio

NIVEL	µL DE SOLUCIÓN DE TRABAJO 1 µg/mL	CONCENTRACIÓN EN µg/mL
1	50	0.001
2	150	0.003
3	250	0.005
4	500	0.010

La Curva debe ser evaluada y cumplir con los criterios de aceptación descritos en el Cuadro 1.

11. PROCEDIMIENTO

11.1 DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN ALIMENTOS, AGUA POTABLE Y PURIFICADA

11.1.1 DIGESTIÓN DE LAS MUESTRAS SÓLIDAS

- Preparar una muestra de recuperación, pesando 0.5 g de muestra blanco en un vaso de digestión y fortificar en el nivel 5 de la curva de calibración con la solución de trabajo.
- Preparar el blanco de muestra pesando 0.5g de muestra blanco en un vaso de digestión.
- Pesar 0.5g ó 1 mL de muestra a analizar en los vasos de digestión.

Nota 1: Realizar la digestión del blanco de reactivo junto con el blanco de muestra, recuperación y muestras problema.

- d) Agregar 10ml de ácido nítricoSuprapur a cada tubo.
- e) Colocar la tapa externa con su respectiva membrana.
- f) Colocar el vaso de digestión y ajustar la tapa atornillando con el rotor.
- g) Colocar los vasos de digestión en las chaquetas y en el carrusel.
- h) Colocar el carrusel dentro del horno de microondas.
- i) Encender el horno para correr el siguiente programa de digestión: Animal Tessue, para para vasos X press, descritos en el Cuadro 3.
- j) Cuadro 3. Condiciones del horno de microondas

Etapa	Potencia W	Rampa de Tiempo min.	Tiempo de mantenimiento min.	Temperatura. °C	Tiempo de enfriamiento min
1	1030-1800	20-25	15:00	200	10:00

- k) Una vez terminado el programa de digestión se dan 5 minutos de enfriamiento y después se desfogan lentamente para poder abrir los vasos, este paso debe realizarse dentro de la campana de extracción.
- l) Transferir las muestras de los vasos de digestión de los blancos, recuperaciones y muestras problema en matraces volumétricos de 50 ml.
- m) Efectuar dos lavados del vaso con dos alícuotas de 10 mL de agua desionizada y transferirlos al matraz.
- n) Aforar con agua desionizada y mezclar perfectamente, en este paso las muestras están listas para su análisis por emisión óptica de plasma.

11.1.2. MUESTRAS DE AGUA POTABLE Y PURIFICADA

- a) Preparar una muestra de recuperación en muestra blanco, filtrar con papel whatman #2, acidular con 0.5 ml de ácido nítrico Suprapur y fortificar un blanco muestra en el nivel 5 de la curva de calibración con la solución de trabajo.



- b) Preparar el blanco de reactivo, filtrar con papel whatman #2y acidular con ácido nítrico adicionando 0.5 ml
- c) Filtrar las muestras con papel whatman #2 y acidular con 0.5 mL de ácido nítrico concentrado.
- d) Las muestras de recuperación, el blanco reactivo, el blanco de muestra y las muestras problema se preparan en matraz de 50 ml.
- e) Mezclar perfectamente y realizar el análisis por espectrometría de emisión óptica de plasma.

11.2 DETERMINACIÓN DE MERCURIO

11.2.1. Digestión de muestras sólidas

- a) Preparar una muestra de recuperación pesando 0.5 g de muestra blanco en un vaso de digestión y fortificar en el nivel 3 de la curva de calibración con la solución de trabajo.
- b) Preparar el blanco de muestra pesando 0.5 g de muestra blanco en un vaso de digestión.
- c) Pesar 0.5g o 1 ml de muestra problema en los vasos de digestión.

Nota 1: Realizar la digestión del blanco de reactivo junto con el blanco de muestra, recuperación y muestras problema.

- d) Agregar 10 ml de ácido nítrico a cada tubo.
- e) Colocar la tapa externa con su respectiva membrana.
- f) Colocar el vaso de digestión y ajustar la tapa atornillando con el rotor.
- g) Colocar los vasos de digestión en las chaquetas y en el carrusel.
- h) Colocar el carrusel dentro del horno de microondas.
- i) Encender el horno para correr el siguiente programa de digestión: Animal Tissue, para para vasos Xpress, descritos en el Cuadro 3.



- j) Una vez terminado el programa de digestión se dan 5 minutos de enfriamiento y después se desfoga lentamente para poder abrir los vasos, este paso debe realizarse dentro de la campana de extracción.
- k) Transferir las muestras de los vasos de digestión; la recuperación, las muestras problema así como los blancos en matraces de 50ml.
- l) Efectuar dos lavados del vaso con dos alícuotas de 10 mL de ácido clorhídrico 10% y transferirlos al matraz.
- m) Aforar con ácido clorhídrico 10% y mezclar perfectamente, en este paso las muestras están listas para su análisis por emisión óptica de plasma.

11.2.2. Muestras de agua potable y purificada.

- a) Preparar una muestra de recuperación en muestra blanco, filtrar con papel whatman #2, acidular con ácido clorhídrico adicionando 0.5 ml y fortificar en el nivel 3 de la curva de calibración con la solución de trabajo.
- b) Preparar el blanco de reactivo y el blanco muestra, filtrar con papel whatman #2 y acidular con ácido clorhídrico concentrado, adicionando 0.5 ml.
- c) Filtrar las muestras con papel whatman #2 y acidular con 0.5 ml de ácido clorhídrico concentrado.
- d) La muestra de recuperación, el blanco reactivo y las muestras problema se preparan en matraz de 50 ml.

11.3. DETERMINACIÓN ANALÍTICA: CONDICIONES DEL EQUIPO

Cuadro 4. Condiciones del Espectrómetro de Emisión Atómica.

ANALITO	LONGITUD ONDA (nm)
Aluminio	396.152
Arsénico	189.042
Boro	249.678



DETERMINACIÓN DE METALES Y METALOIDES EN ALIMENTOS, AGUA PORTABLE Y PURIFICADA POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA-PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES).

PT/GIS/AA01

Página 13 de 20

Bario	455.403
Calcio	317.933
Cadmio	226.502
Cobalto	228.616
Cromo	267.716
Cobre	324.754
Fierro	259.940
Potasio	766.490
Litio	670.784
Magnesio	279.079
Manganeso	257.610
Mercurio	194.227
Sodio	588.995
Níquel	231.604
Fósforo	213.618
Plomo	220.353
Estroncio	407.771
Talio	190.856
Vanadio	292.402
Zinc	213.856

Técnica

Plasma

Modo de medida

Emisión

Modo De Calibración

Concentración

Modo De Lectura

Integración



Plasma	Gas Argón
Introducción de la Muestra	ManualóAutomática
Visión del plasma	Automático
Replicas	3
Corrector de Fondo	ON
Velocidad bomba estabilización	60 rpm
Velocidad bomba análisis	60 rpm
Potencia RF	1150 W
Flujo de gas auxiliar	0.5 L/min.
Flujo de gas nebulización	0.35 L/min.

- a) Encender el equipo 2 horas antes de iniciar la calibración del equipo.
- b) Realizar la purga de gas durante 1 hora.
- c) Realizar el análisis en la secuencia siguiente: leer la curva de calibración, después blanco de reactivo, blanco de muestra, muestra de recuperación, finalmente leer las muestras problema, intercalando cada 10 muestras el estándar de chequeo.
- d) Colocar el Borohidruro de sodio 0.3% en el contenedor y la muestra problema.

12. CÁLCULOS

12.1. Para calcular la concentración en una muestra se aplica la siguiente fórmula.

$$C = (Ci) * \left(\frac{V}{Pm}\right)$$

Donde:

- C = Concentración en mg/Kg
- Ci = Concentración en mg/L (Lectura en la curva de calibración)
- Pm = Peso de muestra (kg)
- V = Volumen de aforo (L)

12.2 RESULTADOS





DETERMINACIÓN DE METALES Y METALOIDES EN ALIMENTOS, AGUA PORTABLE Y PURIFICADA POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA-PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES).

PT/GIS/AA01

Página 15 de 20

El analista captura los resultados en la base de datos RETOX y entrega hoja de trabajo (PMEE/GIS/F15) y de hoja de cálculo (PACE/GIS/I02-F01) para la supervisión (Ver PACE/GIS/I01)

Los resultados menores al Límite de Cuantificación serán reportados como N.D. o bien como valor estimado, este último si el cliente lo solicita.

Los resultados que se encuentren arriba del último punto de la curva de calibración serán reportados como estimados.

Para muestras con pesos menores a 0.5 g el volumen de aforo es de 25 ml, para alcanzar los límites de cuantificación.

13 PUNTOS CRÍTICOS DE CONTROL.

VARIABLE	CONTROL ACEPTABLE
Peso	0.50 g o 1 ml
Volumen	50 ml para muestras problema, blanco de reactivo y blanco de muestra y curva de calibración.

14 MEDIDAS DE SEGURIDAD

14.1 EQUIPO DE PROTECCIÓN.

- Bata de laboratorio.
- Guantes para ácidos
- Lentes de seguridad
- Mascarillas con filtros para ácidos

14.2 TOXICIDAD DE AGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS.

Agentes químicos	Riesgos	Recomendaciones de seguridad
Acido nítrico	OJOS: corrosivo, enrojecimiento, dolor, visión borrosa. Los vapores causan irritación y daños a los ojos. La solución concentrada	Ojos: inmediatamente lavar ojos con abundante agua por lo menos 15 min. Abrir y cerrar los párpados ocasionalmente. Conseguir atención medica inmediatamente.
Acido clorhídrico	concentrada	produce

Fecha de edición: 2016/03/20 | Fecha en vigor: 2016/03/25 | Edición: Segunda

Este documento es propiedad de GISENA, S.A. de C. V., y se prohíbe su reproducción parcial o total.



Borohidruro de sodio

quemaduras y daño permanente en los ojos. Y ceguera permanente.

PIEL: corrosivo, enrojecimiento, dolor, quemaduras química. Causa dolor y quemaduras severas. La solución concentrada produce ulcera profunda, manchas amarillas-marrones.

INGESTION: Corrosivo, ardor de garganta, dolor de estómago. Causa dolor y quemadura en la boca, garganta, esófago y vías respiratorias.

INHALACION: Corrosivo. Pungente, tos, ardor de garganta, paro respiratorio, asma ocupacional. Los vapores causan dificultad al respirar, conduce a neumonía, puede ser fatal. Produce tos, ahogo, irritación de la garganta, nariz y vías respiratorias.

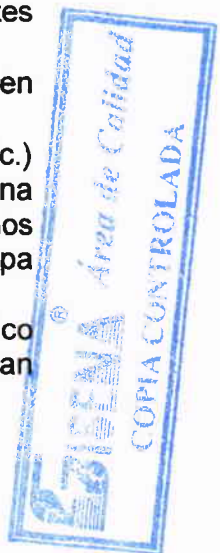
Lavar piel con abundante agua y jabón mientras se remueve la ropa contaminada. Conseguir atención medica. Lavar ropa antes de volver a usar. Lavar zapatos antes de volver a usar.

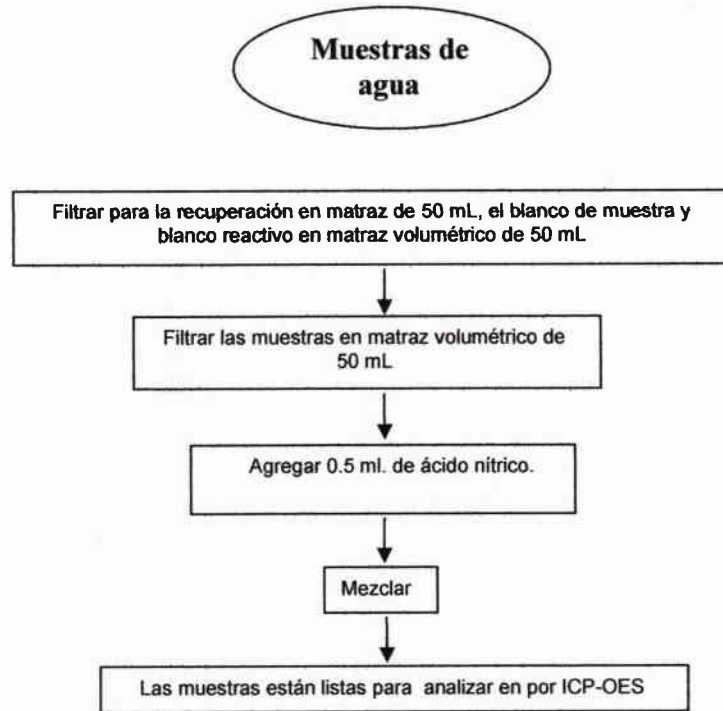
No inducir al vomito. Dar grandes cantidades de agua y leche. No dar cosas a la boca de una persona inconsciente. Conseguir atención medica.

Remover al aire fresco. Si no respiran dar respiración artificial.

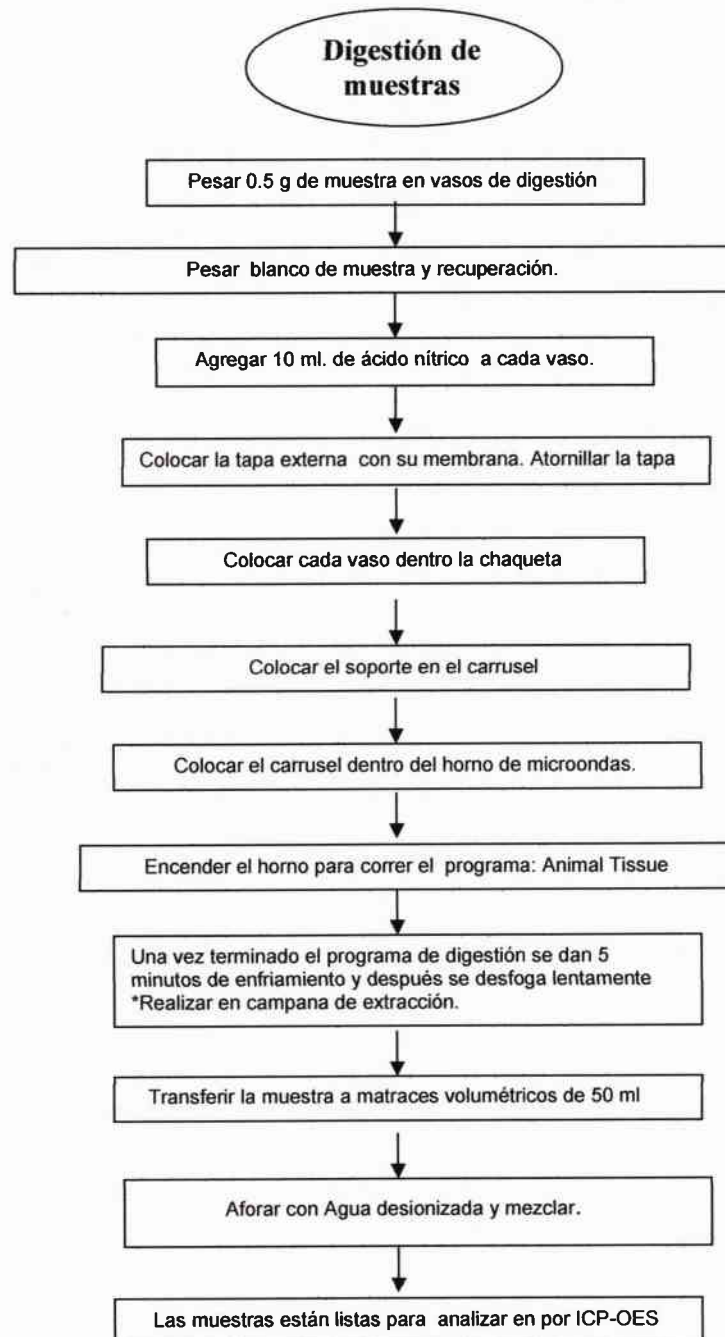
15. MANEJO DE RESIDUOS.

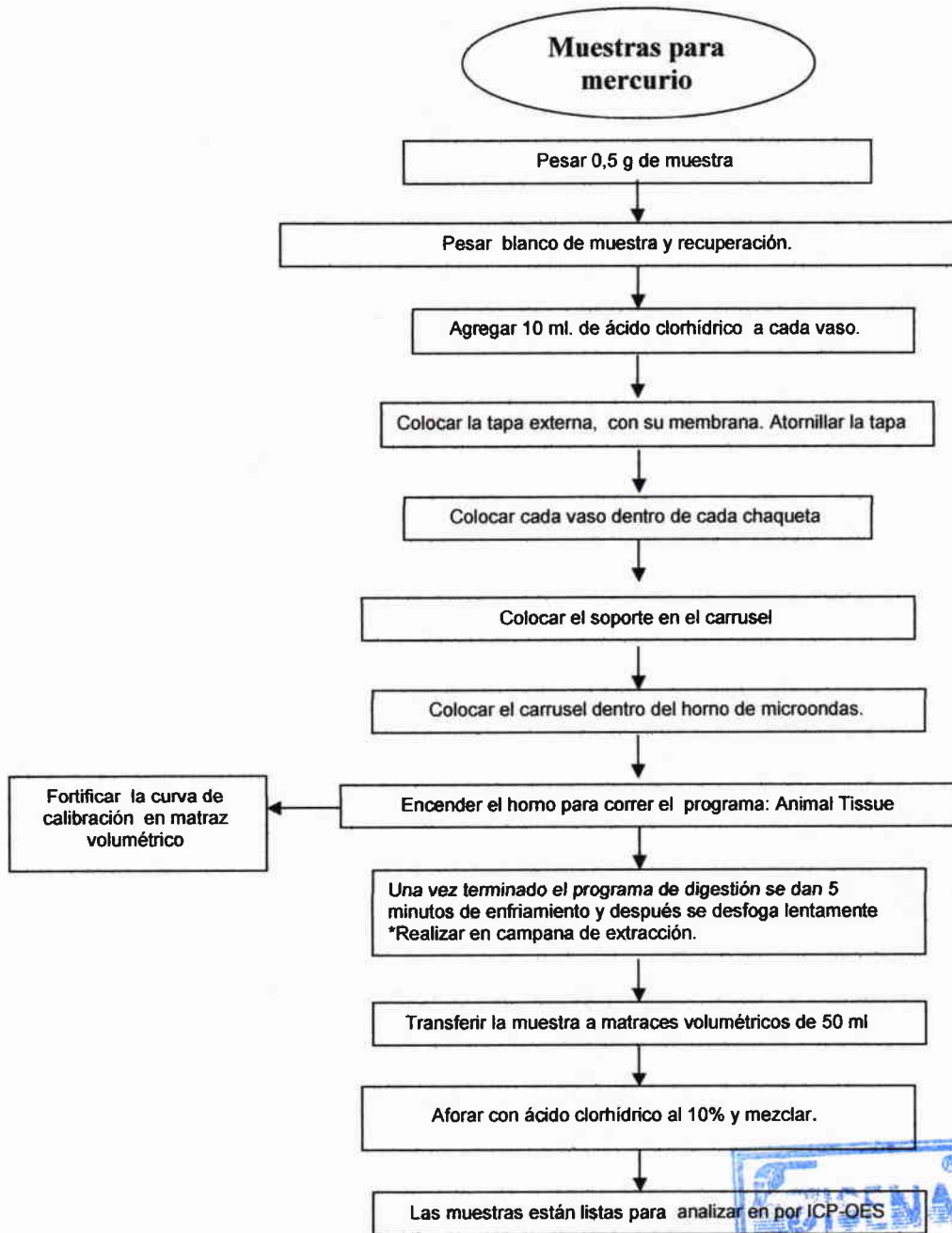
- Los residuos de los ácidos generados son almacenados en recipientes perfectamente identificados.
- Posteriormente se llevan al área de residuos peligrosos para vaciarlos en los contenedores correspondientes (Ver PMEE/GIS/107).
- Los desechos sólidos (puntas azules y amarillas, pipetas Pasteur, etc.) deben ser colocados en contenedores cuyo interior se dispondrá de una bolsa plástica, mediante la cual se eliminarán estos residuos, los contenedores de estos residuos deben entregarse en tambores con tapa bien atornillado.
- Las muestras sólidas que son positivas se guardan en bolsas de plástico cerradas e identificadas y almacenadas en refrigeración hasta que sean recogidas por la empresa recolectora para su confinamiento.





16. DIAGRAMA DE FLUJO.







DETERMINACIÓN DE METALES Y METALOIDES EN ALIMENTOS, AGUA PORTABLE Y PURIFICADA POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA-PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES).

PT/GIS/AA01

Página 20 de 20

17 BIBLIOGRAFIA:

- EPA. SW-846, Method 3015A Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts.

18 ANEXO:

Formato	Clave
Hoja de trabajo	PMEE/GIS/F15
Hoja de cálculo	PACE/GIS/I02-F01
Bitácora de uso de microondas	BC/GIS/OHM69
Bitácora de uso del ICP-OES	BFS/GIS/UERO08
Informe de resultados	PIRP/GIS/I01-FCr02-03



INDICE

	PAG
1. Hoja de Control	2
2. Introducción	3
3. Objetivo	3
4. Campo de aplicación y alcance.	3
5. Referencias	3
6. Definiciones	4
7. Equipo y materiales	5
8. Reactivos y materiales de referencia	6
9. Control de Calidad	7
10. Calibración	8
11. Procedimiento	8
12. Cálculos	10
13. Puntos críticos	11
14. Medidas de Seguridad	11
15. Toxicidad de agentes químicos	11
16. Manejo de Residuos	12
17. Diagrama de flujo	13
18. Bibliografía	14
19. Anexos	14

ELABORO: Giovanni Fabian León	REVISÓ: Leticia Velázquez Méndez	AUTORIZO: Armando Colon Castañón
Fecha de edición: 2016/04/12	Fecha en vigor: 2016/04/14	Edición: Séptima
Este documento es propiedad de GISENA, se prohíbe su reproducción parcial o total.		



1. HOJA CONTROL

FECHA	EMISIÓN	SECCIÓN AFECTADA	MODIFICACIÓN REALIZADA
2008/05/02	Primera	Todas	Emisión del documento.
2009/07/21	Segunda	10. Calibración	Se modificaron las unidades de medición.
2009/10/13	Tercera	8.3 Soluciones 10. Calibración	Preparación del Borohidruro de Sodio Se modificaron y se aumento un punto a la curva.
2010/06/01	Cuarta	10. Calibración	Se modificó el cuadro 2 Curva de Calibración para el analito.
2012/04/02	Quinta	11. Procedimiento	Se modificó la redacción del procedimiento
2014/04/05	Sexta	Índice	Actualización de personal
2016/04/13	Séptima	7.2-Material 11.1. Digestión de muestras 19 Anexos	Se hace mención del uso de puntas de micropipeta de 100 a 1000 µL Se realiza una corrección en general de ortografía y se mejora redacción en procedimiento. Incluir hoja de trabajo

2. INTRODUCCIÓN:

El método involucra dos etapas, la primera es someter la muestra a un proceso de digestión en el cual es utilizado un ácido diluido y temperatura generada por energía de microondas, la segunda es la determinación analítica donde se emplea como reductor el borohidruro de sodio, éste al reaccionar con el mercurio en medio ácido, se reduce y la cuantificación se realiza por espectrometría de absorción atómica por vapor frío.

3. OBJETIVO:

Establecer el método de prueba para la determinación de residuos de mercurio en hígado, músculo y riñón de bovinos, equinos, porcinos, ovinos y aves.

4. CAMPO DE APLICACIÓN Y ALCANCE:

Se aplica a los laboratorios de análisis de residuos tóxicos en tejidos alimenticios primarios de origen animal, que hayan sido aprobados por la Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural.

Este método es aplicable para matrices: hígado, músculo, riñón de bovinos, equinos, porcinos, ovinos, y aves.

5. REFERENCIAS:

- NOM-003-ZOO-1994 Criterios para operación de laboratorio de pruebas aprobados en materia zoonosanitaria.
- **ACUERDO** por el que se establecen los criterios para determinar los límites máximos de residuos tóxicos y contaminantes, de Funcionamiento de métodos analíticos, el Programa Nacional de control y monitoreo de residuos tóxicos en los bienes de origen animal, recursos acuícolas y pesqueros, y el Programa de monitoreo de residuos tóxicos, así como el Módulo de consulta, los cuales se encuentran regulados por la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación Publicado en DOF el 9 de octubre de 2014; Módulo Criterios de Funcionamiento de Métodos Analíticos, **Capítulo 2 Métodos Oficiales Tabla 1, Numeral 27.0**
- NOM-008-SCFI-1993 Norma oficial Mexicana. Sistemas generales de unidades de medida.

6. DEFINICIONES:

- **Blanco de calibración del instrumento:** Es la solución del ácido usado como diluyente para ajustar a cero el aparato.
- **Espectroscopia:** Área de la física y la química dedicada al estudio de la generación, medición e interpretación de los espectros de energía que resultan de la emisión o absorción de energía radiante.
- **Espectrometría:** Es una rama de la espectroscopia relacionada con la medición de espectros.
- **Espectrometría de absorción atómica:** Es la rama del análisis instrumental, en el que un elemento es atomizado en forma tal que permita la observación, selección y medida de su espectro de absorción.
- **Espectrometría de absorción atómica por flama:** Es el método por el cual el elemento se determina mediante un espectrofotómetro de absorción atómica, usado en conjunto con un sistema de nebulización, un atomizador y una fuente de energía radiante o luminosa. La fuente de atomización, es un quemador que utiliza diferentes mezclas de gases, siendo las más frecuentes el aire-acetileno y el óxido nitroso-acetileno.
- **Espectrometría de absorción atómica por vapor frío:** Es un método utilizado para mejorar la sensibilidad de la absorción atómica, optimizando la eficiencia de muestreo en el quemador de premezcla; en donde el mercurio se reduce químicamente al hidruro, haciendo reaccionar la muestra con un reductor fuerte como cloruro estanoso o Borohidruro de sodio, en un recipiente de reacción cerrado.
El hidruro de mercurio volátil se arrastra del matraz de reacción burbujeando argón o nitrógeno a través de la solución. Los átomos de mercurio que se arrastran son atrapados a una celda de cuarzo que se coloca en el paso de luz del espectrómetro de absorción atómica. A medida que los átomos de mercurio pasan por la celda de muestreo, la absorbancia medida se incrementa indicando el aumento de concentración en el paso de luz.
- **Limite de detección del método:** Es la cantidad más baja de un residuo individual o un componente de la muestra, que puede ser reproducido

dentro del límites estadísticos aceptables, cuando la muestra es sometida a un estudio inter-laboratorio.

- **Muestra fortificada:** es un tejido blanco que ha sido adicionado de una concentración conocida del analito.
- **Recuperación(R):** Es el porcentaje del elemento o compuesto de interés (analito), obteniendo en la muestra fortificada (MF) calculado en función de la cantidad real adicionada (CA).

$$R = \frac{MF \times 100}{CA}$$

- **Tejido blanco:** Es una muestra de tejido previamente analizada que no contiene al analito o que puede contenerlo en cantidades menores al límite máximo de residuos.

7. EQUIPO Y MATERIAL

7.1 EQUIPO E INSTRUMENTOS

- a) Balanza de analítica (resolución de 0.001 g)
- b) Espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz equipado con generador de hidruros, celda de cuarzo cilíndrica, celda de reacción, lámpara de cátodo hueco y además accesorios necesarios para su operación.
- c) Horno digestor de muestra por microondas con los siguientes accesorios: vasos de digestión, cámara de digestión, carrusel, chaquetas o fundas, membranas de seguridad, Tapas para vasos de digestión y modulo de soporte
- d) Micropipetas.

7.2 MATERIAL

- a) Dosificadores de 0 a 5 ml y de 0 a 30 ml
- b) Matraces volumétricos de 10, 50, 100 ml
- c) Micropipetas de 10–100 y 100–1000µL
- d) Probetas de 100 y 1000 ml
- e) Puntas para micropipetas de 2 a 100 µl
- f) Puntas para micropipetas de 100 a 1000 µl
- g) Vasos de precipitado de 50, 100 y 100 ml.

8. REACTIVOS, MATERIALES DE REFERENCIA Y SOLUCIONES

8.1 REACTIVOS

- a) Acido clorhídrico GR
- b) Acido nítrico GR
- c) Agua HPLC
- d) Borohidruro de Sodio 98%
- e) Hidróxido de Sodio GR

8.2 MATERIALES DE REFERENCIA

- a) Solución estándar de mercurio 1000µg/ml

8.3 SOLUCIONES.

- a) Ácido Clorhídrico al 50% (v/v). Diluir 50 mL de HCl G.R. y aforar a 100 mL con agua HPLC.
- b) Ácido Clorhídrico al 10% (v/v). Diluir 10 mL de HCl G.R. a 100 mL con agua HPLC.
- c) Solución de hidróxido de sodio al 0,5% (p/v). Pesar 1,25 g de NaOH y diluir a 100mL con agua HPLC.
- d) Solución de Borohidruro de sodio al 1,2% (p/v). Pesar 3,0 de Borohidruro de sodio disolver con la solución de NaOH al 0,5%. Y llevar a un volumen de 250ml con agua HPLC. Se debe preparar 1hr antes de su uso.

8.4 ESTÁNDARES:

Solución Patrón:Material de Referencia Certificado de Hg de 1000 µg/mL.

Solución de trabajo de 1,0 µg/mL. Diluir 100 µL de la solución patrón de 1000 µg/mL a un matraz de 100 ml y aforar con HCl al 10%.

9. CONTROL DE CALIDAD

En cada lote analítico se debe incluir las siguientes muestras como control de calidad:

- a) **Blanco de reactivos y blanco muestra**
- b) **Muestra de recuperación**, que es una muestra de tejido blanco fortificado con el tercer punto de la curva de calibración. Esta debe cumplir con los criterios de aceptación que se encuentran en el Cuadro 1, en lo que se refiere al porcentaje de recuperación.
- c) **Muestra de Control de Calidad**. Mensualmente se analizarán 2 muestras de C.C las cuales debe cumplir con los criterios del Cuadro 1.
- d) **Estándar de chequeo**: Cada 10 muestras se leerá un estándar (punto medio de la curva), para verificar que el equipo mantiene las condiciones iniciales de calibración.

Cuadro 1. Criterios de aceptación para Mercurio.

ANALITO	RECUPERACIÓN* (%)	RANGO ANALÍTICO (µg/ml)	REPETIBILIDAD* % C.V.	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN*
MERCURIO	80-120	0.003 -0.015	≤ 20	≥ 0.995

* REFERENCIA: GUIAS TÉCNICAS DE TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE, CENAM, ABRIL 2008.

10. CALIBRACIÓN

A partir de la solución de trabajo de 1.0 µg/ml preparar una curva como lo indica el Cuadro 2.

Cuadro 2. Niveles de la curva de calibración de mercurio

Niveles	1	2	3	4
ml adicionados*	0.300	0.500	1.000	1.500
Concentración en µg/ml	0.003	0.005	0.010	0.015

*Solución de trabajo de 1.0 µg/mL Volumen de aforo en 100ml

La curva debe ser evaluada con los criterios del Cuadro 1.

11. PROCEDIMIENTO

11.1 DIGESTIÓN DE LAS MUESTRAS:

- a) Preparación de curva de calibración. Pesar 0.50 g de muestra blanco en 4 vasos de digestión y fortificar conforme a los niveles descritos en el cuadro 2.
- b) Preparación de muestra de recuperación. Pesar 0.50 g de muestra blanco y fortificar con la concentración del nivel 3 de la curva de calibración.
- c) Preparación de muestra blanco. Pesar 0.50 g de muestra blanco.
- d) Preparación de muestras analíticas. Homogenizar individualmente cada muestra en procesador de alimentos, posteriormente pesar 0.50g de cada una de las muestras problema en vasos de digestión individuales.
- e) Agregar 10 ml de ácido nítrico concentrado a cada tubo.
- f) Colocar la tapa externa con su respectiva membrana.
- g) Colocar el vaso de digestión y ajustar la tapa atornillando con el rotor.
- h) Colocar los vasos de digestión en sus chaquetas y en el carrusel.
- i) Colocar el carrusel dentro del horno de microondas.
- j) Encender el horno para correr el programa: "Cárnicos", descrito en el Cuadro 3.

Nota 1: Realizar la digestión de la curva estándar junto con el blanco de reactivos y muestras.

Cuadro 3. Condiciones del Horno de Microondas.

Stag e	Maximum Wattage	Power	Ramp Time	Maximum Temp.	Hold Time
1	1600	100	15:0	190	10:00

- k) Una vez terminado el programa de digestión se dan 5 minutos de enfriamiento y después se desfoga lentamente los tubos de digestión en campana de flujo laminar para poder abrir los vasos.
- l) Transferir cada muestra problema a matraces volumétricos de 50ml, la curva de calibración y la muestra de recuperación se transfieren a matraces de 100 mL. Se realizan lavados al tubo de digestión con dos alícuotas de 10ml de ácido clorhídrico 10% y se colocan en su matraz respectivo. Al final se afora con ácido clorhídrico 10%.

Fecha de edición: 2016/04/12	Fecha en vigor: 2016/04/14	Edición: Séptima
Este documento es propiedad de GISENA, S.A. de C. V., y se prohíbe su reproducción parcial o total.		

m) Las muestras se encuentran lista para su análisis por absorción atómica con vapor frío.

11.2 DETERMINACIÓN ANALÍTICA: CONDICIONES DEL EQUIPO

Técnica	Vapor
Samplingmode	automezclado
Modo De Calibración	Concentración
Modo De Medición	Integración
Flujo de gas de transporte	90 mL/ min
Velocidad de la bomba	40 RPM
Corriente de Lámpara (mA)	75%
Rendija (nm)	0.5
Longitud de De Onda	253.7
Introducción De La Muestra	Manual
Tiempo de medida (Seg)	4.0
Espera de medida	60 seg

- Encender la lámpara de mercurio y precalentarla de 10 a 15 minutos antes de iniciar con la optimización.
- Optimizar el equipo con la celda instalada. Para esto ir al ícono asistentes y abrir el apartado Configurar accesorio y seguir los pasos que indica el asistente.
- Secuencia para hacer la determinación: Leer primero la curva estándar, en seguida, leer un blanco de reactivo, blanco de muestra, después la muestra de recuperación, finalmente leer las muestras problemas, intercalando cada 10 lecturas el estándar de chequeo.

12. CÁLCULOS

12.1 FORMULA:

Para calcular la concentración en una muestra, se debe aplicar la siguiente fórmula.

$$C = (C_i - C_b) * \left(\frac{V}{P_m}\right) * F$$

Donde:

C = Concentración en mg/kg

C_i = Concentración en mg/l (Lectura en la curva de calibración)

Fecha de edición: 2016/04/12	Fecha en vigor: 2016/04/14	Edición: Séptima
Este documento es propiedad de GISENA, S.A. de C. V., y se prohíbe su reproducción parcial o total.		



ANÁLISIS DE MERCURIO, EN HÍGADO, MÚSCULO Y RIÑÓN DE BOVINOS, EQUINOS, PORCINOS, OVINOS Y AVES, POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

PT/GIS/AA02

Página 10 de 14

Cb= Concentración del blanco de muestra
Pm = Peso de muestra (kg)
V = Volumen de aforo (L)
F = Factor de dilución

12.2 RESULTADOS:

El analista captura los resultados en la base de datos RETOX y entrega la hoja de trabajo (PMEE/GIS/F15) y de hoja de cálculo (PACE/GIS/I02-F01) para la supervisión (Ver PACE/GIS/I01)

Los resultados menores al Límite de Cuantificación serán reportados como N.D. o bien como valor estimado, este último si el cliente lo solicita.

Los resultados que se encuentren arriba del último punto de la curva de calibración serán reportados como estimados.

Para muestras con pesos menores a 0.5 g el volumen de aforo es de 25 ml, para alcanzar los límites de cuantificación.

13. PUNTOS CRÍTICOS DE CONTROL

Los cuidados que se deben considerar al hacer la determinación se describen a continuación.

Cuadro 4. Puntos críticos de control

VARIABLE	CONTROL ACEPTABLE
Peso de la muestra	0.5 ± 0.05 g
Volumen de aforo	50 ml para muestras problema, blanco de reactivo y blanco de muestra, y 100 mL para curva de calibración y para recuperación.
Estándares	Preparar para cada serie de muestra
Sol. De Borohidruro de sodio	Tiempo de reposo min.60 minutos

14. MEDIDAS DE SEGURIDAD

14.1 EQUIPO DE PROTECCIÓN.

- Bata de laboratorio.
- Guantes para ácidos

Fecha de edición: 2016/04/12	Fecha en vigor: 2016/04/14	Edición: Séptima
Este documento es propiedad de GISENA, S.A. de C. V., y se prohíbe su reproducción parcial o total.		



- Lentes de seguridad
- Mascarillas con filtros para ácidos
- Zapatos de seguridad

15. TOXICIDAD DE AGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS

Cuadro 5. Características de toxicidad de sustancias químicas.

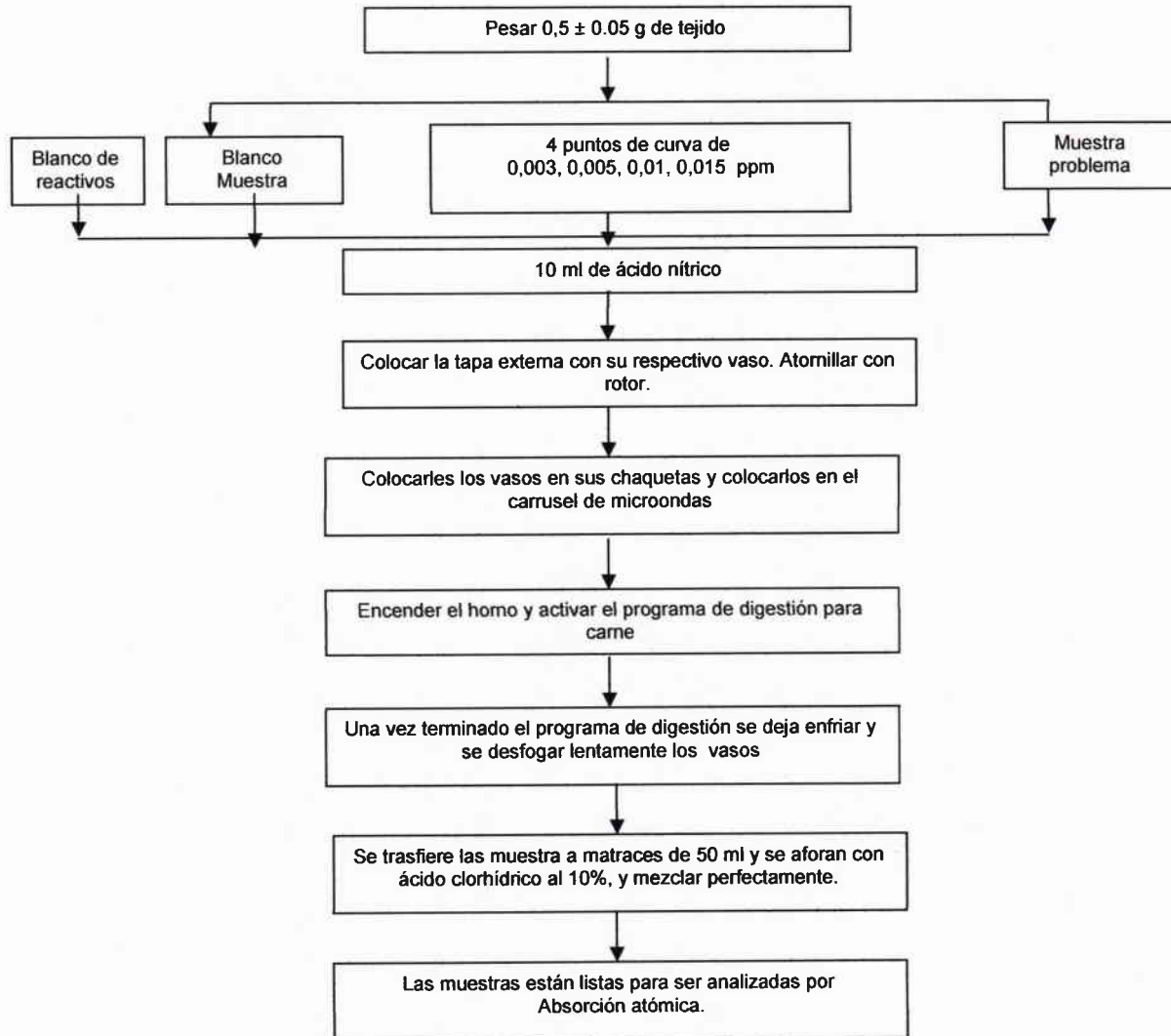
Agentes químicos	Riesgos	Recomendaciones de seguridad
Ácidos nítricos	OJOS: corrosivo, enrojecimiento, dolor, visión borrosa. Los vapores causan irritación y daños a los ojos. La solución concentrada produce quemaduras y daño permanente en los ojos. Y ceguera permanente.	Ojos: inmediatamente lavar ojos con abundante agua por lo menos 15 min. Abrir y cerrar los parpados ocasionalmente. Conseguir atención medica inmediatamente.
Ácidos clorhídrico	PIEL: corrosivo, enrojecimiento, dolor, quemaduras química. Causa dolor y quemaduras severas. La solución concentrada produce ulcera profunda, manchas amarillas-marrones.	Lavar piel con abundante agua y jabón mientras se remueve la ropa contaminada. Conseguir atención medica. Lavar ropa antes de volver a usar. Lavar zapatos antes de volver a usar.
Borohidruro de Sodio	INGESTION: Corrosivo, ardor de garganta, dolor de estómago. Causa dolor y quemadura en la boca, garganta, esófago y vías respiratorias.	No inducir al vomito. Dar grandes cantidades de agua y leche. No dar cosas a la boca de una persona inconsciente. Conseguir atención medica.
Ácidos nítricos	INHALACION: Corrosivo. Pungente, tos, ardor de garganta, paro respiratorio, asma ocupacional. Los vapores causa dificultad al respirar, conduce a neumonía, puede ser fatal. Produce tos, ahogo, irritación de la garganta, nariz y vías respiratorias.	Remover al aire fresco. Si no respiran dar respiración artificial.

16. MANEJO DE RESIDUOS.

- Los residuos de los ácidos generados son almacenados en recipientes perfectamente identificados.
- Posteriormente se llevan al área de residuos peligrosos para vaciarlos en los contenedores correspondientes (Ver PMEE/GIS/I07).
- Los desechos sólidos (puntas azules y amarillas, pipetas Pasteur, etc.) deben ser colocados en contenedores cuyo interior se dispondrá de una bolsa plástica, mediante la cual se eliminarán estos residuos, los contenedores de estos residuos deben entregarse en tambores con tapa bien atornillado.
- Las muestras sólidas que son positivas se guardan en bolsas de plástico cerradas e identificadas y almacenadas en refrigeración hasta que sean recogidas por la empresa recolectora para su confinamiento.



17. DIAGRAMA DE FLUJO.





ANÁLISIS DE MERCURIO, EN HÍGADO, MÚSCULO Y RIÑÓN DE BOVINOS, EQUINOS, PORCINOS, OVINOS Y AVES, POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

PT/GIS/AA02

Página 14 de 14

18. BIBLIOGRAFIA.

- Daniel C. Harris. Análisis Químico Cuantitativo. Reverte. 2006.
- Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, F. James Holler. Principios de análisis instrumental. CengageLearningLatinAmerica, 2008.

19. ANEXOS.

Formato	Clave
Hoja de trabajo	PMEE/GIS/F15
Hoja de cálculo	PACE/GIS/I02-F01
Bitácora de uso de microondas	BC/GIS/OHM69
Informe de resultados	PIRP/GIS/I01-FCr02-03



CONTENIDO

Sección	Descripción	Página
1.	Objetivo	2
2.	Alcance	
3.	Resultados de Validación	2
	3.1 Porcentaje de recuperación	2
	3.2 Límite de detección (LOD) con blancos fortificados	2
	3.3 Límite de cuantificación (LQD) con blancos fortificados	3
	3.4 Límite de detección (LOD) Con blancos reactivo	3
	3.5 Límite de cuantificación (LQD) con blancos reactivo	4
	3.6 Intervalo lineal y de trabajo	4
	3.7 Repetibilidad, Reproducibilidad y sesgo	5
	3.8 Estimación de la incertidumbre	6
4.	Conclusión	6
5.	Bibliografía	6

1. OBJETIVO:

Evaluar los parámetros de validación para la determinación de metales en Agua potable por ICP-OES.

2. ALCANCE:

Determinación de Aluminio, Arsénico, Cadmio, Cobre, Fierro, Manganeseo, Mercurio, Níquel, Plomo, Zinc en Agua potable por ICP-OES.

3. RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN

Se evaluaron parámetros de desempeño y los resultados de cada uno se describen a continuación.

3.1 Porcentaje de Recuperación:

Para la evaluación de este parámetro se preparó una curva de calibración en 8 niveles de concentración y 10 muestras fortificadas en agua potable, con los datos obtenidos se calculó el promedio de las recuperaciones, la desviación estándar y el coeficiente de variación, los resultados se muestran en el cuadro 1.

Cuadro 1. Resultados obtenidos de las muestras de agua potable

Analito	Concentración mg/L		% Recobro	DS	% CV
	probada	obtenida			
Aluminio	4.000	4.17	104	2.9	2.7
Arsénico	0.400	0.389	97	0.65	0.66
Cadmio	0.040	0.041	103	2.4	2.3
Cobre	0.400	0.393	98	0.76	0.77
Fierro	0.400	0.390	97	0.91	0.94
Manganeseo	0.400	0.389	97	0.81	0.84
Mercurio	0.005	0.0049	94	0.63	0.67
Níquel	0.040	0.041	101	2.24	2.21
Plomo	0.040	0.037	92	4.81	5.22
Zinc	4.000	4.01	100	0.76	0.45

Los criterios de aceptación son: % de recobro 80-120%; C.V \leq 20%

Con los datos obtenidos en la evaluación de éste parámetro, podemos observar que cumple con los criterios de aceptación establecidos, concluyendo que el método es exacto.

3.2 Límite de detección (LOD) con blancos fortificados.

Para la evaluación de este parámetro se preparó una curva de calibración con 5 niveles de concentración y 7 blancos fortificados (0.0005 mg/L para Hg y 0.0020 mg/L para Ni y Pb), los resultados obtenidos se presentan en el cuadro 2.

Cuadro 2. Resultados de la evaluación del Límite de Detección en mg/L:

Analito	LOD
Mercurio	0.0001
Níquel	0.0013
Plomo	0.0017

Nota. El cálculo de LOD se realizó multiplicando 3 por desviación estándar ($3 \cdot S'$) de la respuesta del blancos fortificados. Ver pág. 25 de la Guía Eurachem (VM 2016).

3.3 Límite de cuantificación (LOQ) con blancos fortificados

Para la evaluación de este parámetro se preparó una curva de calibración con 8 niveles de concentración y 7 blancos fortificados (0.0005 mg/L para Hg y 0.002 mg/L para Ni y Pb), los resultados obtenidos se presentan en el cuadro 3.

Cuadro 3. Resultados de la evaluación del Límite de Cuantificación en mg/l:

Analito	LOQ
Mercurio	0.0002
Níquel	0.0025
Plomo	0.0035

Nota. El cálculo de LOD se realizó multiplicando 6 por desviación estándar ($6 \cdot S'$) de la respuesta del blanco. Ver pág. 25 de la Guía Eurachem (VM 2016).

3.4 Límite de detección (LOD) con blancos de reactivo.

Para la evaluación de este parámetro se preparó una curva de calibración con 8 niveles de concentración para 7 metales (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn). Se prepararon 10 blancos reactivos donde los resultados obtenidos se presentan en el cuadro 4.

Cuadro 4. Resultados de la evaluación del Límite de Detección en mg/L:

Analito	LOD
Aluminio	0.0168

Arsénico	0.0035
Cadmio	0.0006
Cobre	0.0049
Fierro	0.0232
Manganeso	0.0046
Zinc	0.0107

Nota. El cálculo de LOD se realizó multiplicando 3 por desviación estándar ($3 \cdot S^{\circ}$) de la respuesta del blanco reactivo. Ver pág. 24 de la Guía Eurachem (VM 2016).

3.5 Límite de cuantificación (LOQ) con blancos de reactivo.

Para la evaluación de este parámetro se preparó una curva de calibración con 8 niveles de concentración para 7 metales (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn). Se prepararon 10 blancos reactivo en donde los resultados obtenidos se presentan en el cuadro 5.

Cuadro 5. Resultados de la evaluación del Límite de Cuantificación en mg/L:

Analito	LOQ
Aluminio	0.0336
Arsénico	0.0069
Cadmio	0.0011
Cobre	0.0098
Fierro	0.0443
Manganeso	0.0092
Zinc	0.0214

Nota. El cálculo de LOQ se realizó multiplicando 6 por la desviación estándar ($6 \cdot S^{\circ}$) de la respuesta del blanco reactivo. Ver pág. 25 de la Guía Eurachem (VM 2016).

3.6 Intervalo lineal y rango de trabajo

Para la evaluación del intervalo lineal y de trabajo, se analizaron curvas de calibración con 8 niveles de concentración en tres días diferentes, con los datos se evaluó el coeficiente de correlación. Los niveles de concentración se muestran en el cuadro 6 y el promedio de las curvas analizadas en días diferentes se encuentran en el cuadro 7.

Cuadro 6. Concentración de las curvas de calibración para rango lineal

Analito	Niveles de concentración en mg/L								
	blanco	1	2	3	4	5	6	7	8
Aluminio	0.0000	---	---	---	---	0.4000	1.0000	4.0000	10.0000
Arsénico	0.0000	---	---	0.0400	0.1000	0.4000	1.0000	4.0000	---
Cadmio	0.0000	0.0040	0.0100	0.0400	0.1000	0.4000	---	---	---

Cobre	0.0000	---	---	0.0400	0.1000	0.4000	1.000	4.0000	---
Fierro	0.0000	---	---	0.0400	0.1000	0.4000	1.0000	4.0000	---
Manganeso	0.0000	---	---	0.0400	0.1000	0.4000	1.0000	4.0000	---
Mercurio	0.0000	0.0010	0.0030	0.0050	0.0100	---	---	---	---
Níquel	0.0000	0.0040	0.0100	0.0400	0.1000	0.4000	---	---	---
Plomo	0.0000	0.0040	0.0100	0.0400	0.1000	0.4000	---	---	---
Zinc	0.0000	---	---	---	0.1000	0.4000	1.0000	4.0000	---

Cuadro 7. Promedio de los coeficientes de correlación (r) de las curvas de calibración y el criterio de aceptación del rango de trabajo.

Analito	PROMEDIO	Criterio de aceptación
	r	
Aluminio	0.9997	0.998
Arsénico	0.9993	0.998
Cadmio	0.9995	0.998
Cobre	0.9995	0.998
Fierro	0.9997	0.998
Manganeso	0.9996	0.998
Mercurio	0.9996	0.998
Níquel	0.9996	0.998
Plomo	0.9991	0.998
Zinc	0.9997	0.998

3.7 Repetibilidad, Reproducibilidad y sesgo

Se analizó una curva de calibración y se fortificaron 10 muestras en 4.00 mg/L, los resultados se muestran en el cuadro 8, calculando el coeficiente de variación en repetibilidad y en reproducibilidad.

Cuadro 8. Resultados del r & R de las 10 muestras fortificadas.

Analito	r	R	Sesgo	Criterio de aceptación
Aluminio	1.52	2.16	0.073	
Arsénico	1.27	1.27	0.0032	
Cadmio	2.07	2.14	0.0005	
Cobre	23.8	58.0	-0.195	
Fierro	1.00	7.5	-0.0016	
Manganeso	0.89	3.86	-0.0015	
Mercurio	1.09	4.22	-0.00003	
Níquel	2.79	2.93	0.00044	

Plomo	2.98	8.57	0.0022
Zinc	2.180	5.54	0.070

Los resultados obtenidos demuestran que $r \leq R$ y cumplen con el criterio de aceptación establecido, por lo tanto el método es repetible y reproducible con el analista bajo evaluación.

3.8 Estimación de la Incertidumbre:

Analito	Concentración mg/l	U
Aluminio	3.795	0.113
Arsénico	0.439	0.0097
Cadmio	0.0428	0.0045
Cobre	0.040	0.0041
Fierro	0.443	0.023
Manganeso	0.377	0.012
Mercurio	0.0010	0.0005
Níquel	0.040	0.0033
Plomo	0.037	0.0011
Zinc	0.039	0.0038

4. CONCLUSION

Los resultados obtenidos de la validación del método EPA-6010C para la determinación de metales en alimentos, agua potable y purificada resultaron ser exactos, repetibles, reproducibles.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Guía de Laboratorios para la validación de métodos Eurachem 2016
- Guía de estimación de la incertidumbre de medición del CENAM, mayo del 2000

CONTENIDO

Sección	Descripción	Página
1.	Objetivo	2
2.	Alcance	
3.	Resultados de Validación	2
	3.1 Porcentaje de recuperación	2
	3.2 Límite de detección (LOD) con blancos fortificados	2
	3.3 Límite de cuantificación (LQD) con blancos fortificados	3
	3.4 Intervalo lineal y de trabajo	4
	3.5 Repetibilidad , Reproducibilidad y sesgo	5
	3.6 Estimación de la incertidumbre	6
4.	Conclusión	7
5.	Bibliografía	7

1. OBJETIVO:

Evaluar los parámetros de validación para la determinación de metales y metaloides en alimentos por ICP-OES con base en la guía de Laboratorios para la validación de métodos Eurachem 2016.

2. ALCANCE:

Determinación de Aluminio, Arsénico, Cadmio, Cobre, Fierro, Manganeso, Mercurio, Níquel, Plomo, Zinc en Alimento por ICP-OES.
La matriz evaluada fue miel de abeja.

3. RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN

Se evaluaron ocho parámetros de desempeño y los resultados de cada uno se describen a continuación.

3.1 Porcentaje de Recuperación:

Se preparó una curva de calibración en 8 niveles de concentración y 10 muestras blanco (miel) fortificadas en diversas concentraciones, con los datos obtenidos se calculó el promedio de las recuperaciones, la desviación estándar y el coeficiente de variación, los resultados se muestran en el cuadro 1.

Cuadro 1. Resultados obtenidos de las muestras de alimento (miel)

Analito	Concentración mg/kg		% Recobro	DS	% CV
	probada	obtenida			
Aluminio	400.0	400.5	100.1	2.3	2.3
Arsénico	40.00	39.2	98.1	1.16	1.18
Cadmio	4.000	3.81	95.0	1.08	1.14
Cobre	40.00	41.4	103.5	1.17	1.13
Fierro	40.00	40.8	102.2	1.07	1.05
Manganeso	40.00	41.14	102.8	0.94	0.91
Mercurio	0.500	0.505	100.4	2.6	2.6
Níquel	4.00	3.88	96.0	1.55	1.61
Plomo	4.00	3.65	91.0	2.02	2.22
Zinc	400.0	408.0	102.0	1.39	1.36

DS = Desviación Estándar; C.V. = Coeficiente de Variación

El criterio de aceptación son: % de recobro 80-120%; C.V ≤ 20%

Con los resultados obtenidos en la evaluación de éste parámetro, podemos concluir que el método es exacto, ya que se cumple con los criterios de aceptación establecidos.

3.2 Límite de detección (LOD) con blancos fortificados.

Para la evaluación de este parámetro se preparó una curva de calibración con 8 niveles de concentración y 10 blancos (mie de abeja) fortificados (0.05 mg/kg para Hg y 0.20 mg/kg para Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn), los resultados obtenidos se presentan en el cuadro 2.

Cuadro 2. Resultados de la evaluación del Límite de Detección en mg/Kg:

Analito	LOD
Aluminio	2.700
Arsénico	0.370
Cadmio	0.150
Cobre	0.610
Fierro	0.620
Manganeso	0.210
Níquel	0.160
Plomo	0.150
Zinc	0.170
Mercurio	0.050

Nota. El cálculo de LOD se realizó multiplicando 3 por desviación estándar ($3 \cdot S'$) de la respuesta del blancos fortificados. Ver pág. 25 de la Guía Eurachem (VM 2016).

3.3 Límite de cuantificación (LOQ) con blancos fortificados

Para la evaluación de este parámetro se preparó una curva de calibración con 8 niveles de concentración y 10 blancos fortificados en miel de abeja (0.05 mg/Kg para Hg y 0.20 mg/K para Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn), los resultados obtenidos se presentan en el cuadro 2.

Cuadro 3. Resultados de la evaluación del Límite de Cuantificación en mg/kg:

Analito	LOQ
Aluminio	5.450
Arsénico	0.730
Cadmio	0.300
Cobre	1.200
Fierro	1.240
Manganeso	0.430
Níquel	0.330
Plomo	0.300
Zinc	0.340
Mercurio	0.100

Nota. El cálculo de LOQ se realizó multiplicando 6 por desviación estándar ($6 \cdot S^{\circ}$) de la respuesta del blanco. Ver pág. 25 de la Guía Eurachem (VM 2016).

3.4 Intervalo lineal y rango de trabajo

Para la evaluación del intervalo lineal y de trabajo, se analizaron curvas de calibración con 8 niveles de concentración en tres días diferentes, con los datos se evaluó el coeficiente de correlación. Los niveles de concentración se muestran en el cuadro 4 y el promedio de las curvas analizadas en días diferentes se encuentran en el cuadro 5.

Cuadro 4. Concentración de la curvas de calibración para rango lineal

Analito	Niveles de concentración en mg/kg							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Aluminio	---	---	---	---	0.4000	1.0000	4.0000	10.0000
Arsénico	---	---	0.0400	0.1000	0.4000	1.0000	4.0000	---
Cadmio	0.0040	0.0100	0.0400	0.1000	0.4000	---	---	---
Cobre	---	---	0.0400	0.1000	0.4000	1.0000	4.0000	---
Fierro	---	---	0.0400	0.1000	0.4000	1.0000	4.0000	---
Manganeso	---	---	0.0400	0.1000	0.4000	1.0000	4.0000	---
Mercurio	0.0010	0.0030	0.0050	0.0100	---	---	---	---
Níquel	0.0040	0.0100	0.0400	0.1000	0.4000	---	---	---
Plomo	0.0040	0.0100	0.0400	0.1000	0.4000	---	---	---
Zinc	---	---	---	0.1000	0.4000	1.0000	4.0000	---

Cuadro 5 Promedio de los coeficientes de correlación (r) de las curvas de calibración y el criterio de aceptación del rango de trabajo.

Analito	PROMEDIO	Criterio de aceptación
	r	
Aluminio	0.9997	0.998
Arsénico	0.9993	0.998
Cadmio	0.9995	0.998
Cobre	0.9995	0.998
Fierro	0.9997	0.998
Manganeso	0.9996	0.998
Mercurio	0.9996	0.998
Níquel	0.9991	0.998
Plomo	0.9997	0.998
Zinc	0.9996	0.998

3.5 Repetibilidad, Reproducibilidad y Sesgo

En este caso se analizó una curva de calibración y se fortificaron 10 muestras en 4.00, 40.00 y 400 mg/kg, los resultados se muestran en el cuadro 6, calculando el coeficiente de variación en repetibilidad y en reproducibilidad.

Cuadro 6. Resultados del r & R de las 10 muestras fortificadas.

Analito	r	R	Sesgo	Criterio de aceptación
Aluminio	3.76	3.98	-40.48	r≤R
Arsénico	0.99	3.86	-0.52	
Cadmio	0.82	12.8	0.057	
Cobre	1.41	1.50	1.130	
Fierro	1.49	3.47	-1.29	
Manganeso	1.24	4.08	2.62	
Mercurio	2.85	3.98	0.023	
Níquel	1.08	10.5	0.005	
Plomo	5.32	5.32	-0.177	
Zinc	2.03	2.03	-31.13	

Los resultados obtenidos demuestran que $r \leq R$ y cumplen con el criterio de aceptación establecido, por lo tanto el método es repetible y reproducible.

3.6 Estimación de la Incertidumbre

En el cuadro 7 se muestran los resultados de la estimación de la incertidumbre con un factor de cobertura de 2 y un nivel de confianza del 95 % con base la guía de estimación de la incertidumbre de medición del CENAM, mayo del 2000

Cuadro 7. Resultados de la estimación de la incertidumbre

Analito	Concentración mg/kg	U
Aluminio	400.0	26.5
Arsénico	40.0	2.8
Cadmio	4.0	0.26

Cobre	40.0	1.36
Fierro	40.0	1.4
Manganeso	400.0	9.13
Mercurio	0.1	0.003
Níquel	4.0	0.24
Plomo	4.0	0.283
Zinc	400.0	19.30

4. CONCLUSION

Los resultados obtenidos de la validación del método EPA-6010C para la determinación de metales en alimentos resultaron ser exactos, repetibles, reproducibles.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Guía de Laboratorios para la validación de métodos Eurachem 2016
- Guía de estimación de la incertidumbre de medición del CENAM, mayo del 2000