

IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA ANALÍTICA BARIO EN AGUA RESIDUAL POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

IMPLEMENTATION OF BARIUM ANALYTICAL TECHNIQUE IN WASTEWATER BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

José W. Camero Jiménez¹, Víctor A. Huamaní León²

RESUMEN

La implementación de un método de ensayo asegura la confiabilidad analítica del resultado de ensayo, razón por la cual el presente trabajo aborda la implementación del método analítico descrito en el Standard Methods 3111 D - Direct Nitrous Oxide - Acetylene Flame Method para la determinación de bario, en la matriz de agua residual, utilizando un espectrómetro de absorción atómica. Esta implementación tiene el enfoque del sistema de gestión de calidad de laboratorios de ensayo ISO/IEC 17025:2005, siendo los parámetros estadísticos evaluados: la exactitud (veracidad y precisión), límite de detección del método, límite de cuantificación, rango de trabajo, linealidad, sensibilidad y robustez.

Palabras clave.- Espectrómetro de absorción atómica, Bario, Implementación, Exactitud, Límite de detección del método, Agua residual, ISO/IEC 17025.

ABSTRACT

The implementation of a test method ensures the analytical reliability of the test result, reason why the present paper deals with the implementation of the analytical method described in the Standard Methods 3111 D - Direct Nitrous Oxide - Acetylene Flame Method for the determination of barium in the matrix of wastewater, using an atomic absorption spectrometer. It is implementation has the approach of the system of management of quality of testing laboratories ISO/IEC 17025: 2005, being evaluated statistical parameters: accuracy (trueness and precision), method detection limit, quantification limit, working range, linearity, sensitivity and robustness.

Key words.- Atomic absorption spectrometer, Barium, Implementation, Accuracy, Method detection limit, Wastewater, ISO/IEC 17025.

INTRODUCCIÓN

Actualmente la confiabilidad analítica de un método de ensayo es necesaria e imprescindible para la imagen de un laboratorio, adicionalmente es un requisito para quienes optan por implementar y acreditar los criterios de la norma ISO/IEC 17025:2005, que es el sistema de gestión de calidad recomendado para un laboratorio de ensayo y de calibración. Un método de ensayo

debe demostrar capacidad analítica para su ejecución, esto se logra mediante la implementación o validación del método de ensayo a realizar [1]. La directriz de INDECOPI SNA-acr-06D (2011), en el punto 5.4.2, exige que los métodos de ensayo antes de su trabajo rutinario, deba de verificar su adecuación para su uso mediante evaluaciones estadísticas. Los parámetros para la implementación de un método de ensayo son los mismos para la validación.

¹Lic. En Estadística, Catedrático de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima – Perú. ²Bachiller en Química, analista químico en laboratorio ambiental de EQUAS S.A.

La implementación o validación se realiza cubriendo todo el rango del procedimiento analítico especificado en el alcance del método y por cada tipo de matriz donde sea aplicado [2].

Siendo los parámetros de validación; veracidad, precisión (repetibilidad y reproducibilidad), selectividad / especificidad, rango de trabajo, linealidad, límite de detección y cuantificación, incertidumbre, sensibilidad y robustez. El laboratorio debe sustentar técnicamente la aplicación o no de estos parámetros [3].

La implementación se realizó en el periodo de tres meses en un laboratorio acreditado bajo la norma NTP ISO/IEC 17025:2006, contando con un equipo de absorción atómica Varian 240 FS, lámpara de cátodo hueco Varian, Standard de bario Merck de 1000 mg/L, combustible de gas acetileno y óxido nítrico.

El método analítico utilizado como procedimiento para la determinación de bario en matriz de agua residual por espectrometría de absorción atómica es el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22st Edition.

DESARROLLO DE LOS PARÁMETROS DE IMPLEMENTACIÓN

1. **Exactitud.**- Es definida como la concordancia entre un resultado de ensayo y el valor de referencia aceptado [4]. El término exactitud considera los errores sistemáticos como también los errores aleatorios ya que estos siempre están presentes en el resultado de una medida, es decir la exactitud es la suma de dos parámetros [5]:

$$\text{Exactitud} = \text{Veracidad} + \text{Precisión} \quad (1)$$

Se evaluará estos parámetros en tres niveles de concentración asociados a la curva de calibración del método.

Número de ensayos a realizar

El teorema del límite central nos indica que una muestra tomada de una población tiene distribución normal cuando el tamaño de muestra es grande [6]. Un valor de $n > 30$ es definida como muestra grande y por ende asegura una distribución normal, pero por otro lado resulta muy costoso y laborioso el aplicarlo. Es por eso que

Kuttatharmmakul *et al* [7] basada en la inecuación para la determinación de la mínima cantidad de datos para la exactitud de la ISO 5725-6 aplicada a varios laboratorios, modificándola a un solo laboratorio en condiciones de precisión intermedia, variando los factores como operadores, instrumentos y días. Reduciendo factores a la unidad, se llega a la siguiente expresión:

$$\} \geq (t_{(2n-2,r/2)} + t_{(2n-1,s)}) \sqrt{\frac{(P_A-1)S_{I,A}^2 + (P_B-1)S_{I,B}^2}{P_A + P_B - 2} \left(\frac{1}{P_A} + \frac{1}{P_B}\right)} \quad (2)$$

Donde $\}$ corresponde al sesgo mínimo que el analista quiere detectar; P_A y P_B corresponden a las veces que debe analizarse la muestra de validación con el método de referencia y con el método alternativo; $t_{r/2}$ es el valor de t tabulado de dos colas para un nivel de significancia α y $P_A + P_B - 2$ son los grados de libertad; t_s es el valor de t tabulado de una cola para un nivel de significancia α y $P_A + P_B - 2$ grados de libertad; $S_{I,A}^2$ y $S_{I,B}^2$ corresponden a las varianzas asociadas a la precisión intermedia del método de referencia y del método alternativo [8]. Para aplicar la inecuación en (2), debe demostrarse que el método alternativo no tiene sesgo significativo frente al de referencia, es decir:

$$u = \bar{x}_A - \bar{x}_B = 0 \quad (3)$$

Donde \bar{x} es el sesgo; \bar{x}_A y \bar{x}_B son los valores de tendencia central del método de referencia y el método a evaluar. El método de referencia, puede ser también un valor de referencia tal como un material de referencia certificado (MRC), un valor de consenso de interlaboratorios y una cantidad adicionada para el empleo de recuperaciones (%Re); siendo este último el caso a utilizar.

En (2) si $P_A = P_B$, obtenemos la siguiente expresión:

$$\} \geq (t_{(2n-2,r/2)} + t_{(2n-1,s)}) \sqrt{\frac{2S_{I,B}^2}{P_B}} \quad (4)$$

$$u = \bar{x}_A - \bar{x}_B = 0$$

$$\} \geq (t_{(2n-2,r/2)} + t_{(2n-1,s)}) \sqrt{\frac{S_{I,B}^2}{P_B} + \frac{S_{I,B}^2}{P_B}} \quad (5)$$

El termino $S_{I,B}^2 / P_B$; tiene la forma de S^2 / n ; siendo este la desviación estándar de la media. Obteniendo la siguiente expresión:

$$\} \geq (t_{(n-1,r/2)} + t_{(n-1,s)}) \sqrt{\sim_{ref}^2 + \frac{S_{I,B}^2}{P_B}} \quad (6)$$

Donde \sim_{ref} es la incertidumbre estándar de la referencia, para la adición será el valor de incertidumbre del estándar de bario.

Para obtener la precisión intermedia del método, se realizó ensayos preliminares.

Resultados de los ensayos preliminares

Se realizaron 10 ensayos preliminares obteniendo los resultados descritos en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados preliminares.

Nº de ensayos	C _o	C'	%Re
1	5.152	7.305	107.7
2	5.336	7.406	103.5
3	5.187	7.261	103.7
4	5.265	7.152	94.4
5	5.208	7.114	95.3
6	5.020	7.099	104.0
7	5.040	6.933	94.7
8	4.753	6.646	94.7
9	4.681	6.588	95.4
10	4.694	6.710	100.8

$$\% Re = \left(\frac{C' - C_0}{C_{Ad}} \right) \times 100\% \quad (7)$$

%Re es el porcentaje de recuperación; C' es la concentración fortificada; C₀ es la concentración

nativa; C_{Ad} es la concentración adicionada; siendo esta 2.00 mg/L de bario. Obteniendo:

$$S_{I,B}^2 = 25.54 \quad (8)$$

$$= 7.65 \quad (9)$$

Tabla 2. Resultado de la inecuación (6).

λ	7,65
$S_{I,B}^2$	25,54
U_{ref}	2,00
μ_{ref}	1,00
α	0,05
β	0,10
$t_{\alpha/2}$	2,31
t_{β}	1,40

Resolviendo (6) con (8) y (9), se obtiene un valor de 9 para P_B, siendo este el número de ensayos a realizar por cada nivel de ensayo para demostrar exactitud.

Aplicando la prueba t-Student (P = 0.712) se demuestra que el sesgo es no significativo al 95% de confianza (3).

Veracidad.- Es el grado de aproximación entre el valor promedio obtenido de una larga serie de resultados del ensayo y un valor de referencia aceptado [4].

Tabla 3. Resultados nivel I.

Nivel I (mg/L)			
Nº Ensayos	C _o	C'	%Re
1	0.853	2.886	101.7
2	0.876	2.873	99.9
3	0.905	2.823	95.9
4	0.935	2.999	103.2
5	0.946	2.972	101.3
6	0.964	3.067	105.2
7	0.919	2.949	101.5
8	0.918	2.871	97.7
9	0.952	2.907	97.8

Tabla 4. Resultados nivel II.

Nivel II (mg/L)			
Nº Ensayos	C ₀	C'	%Re
1	2.886	4.881	99.8
2	2.987	4.921	96.7
3	3.048	4.958	95.5
4	2.985	4.973	99.4
5	2.893	4.887	99.7
6	2.937	4.904	98.4
7	2.915	4.826	95.6
8	2.874	4.890	100.8
9	2.864	4.903	102.0

Tabla 5. Resultados nivel III.

Nivel III (mg/L)			
Nº Ensayos	C ₀	C'	%Re
1	6.380	8.310	96.5
2	6.517	8.506	99.5
3	6.859	8.835	98.8
4	6.981	8.789	90.4
5	6.901	8.767	93.3
6	6.668	8.540	93.6
7	6.751	8.605	92.7
8	6.709	8.637	96.4
9	6.609	8.491	94.1

Se desarrollaron para tres niveles de veracidad según las concentraciones de rutina de las muestras. Los resultados son normales y libres de outliers.

Para verificar que el método de ensayo es veraz, el porcentaje de recuperación (%Re) dado por cada nivel, debe comprenderse entre 80-110% [13]; en tal sentido podemos concluir que el método de determinación de bario por espectrometría de absorción atómica es veraz en sus tres niveles de concentración.

Precisión.- Es el grado de concordancia entre los resultados del ensayo obtenido bajo condiciones estipuladas [4].

La precisión se determina calculando la desviación estándar de repetibilidad:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) S_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)}} \quad (10)$$

Donde p es cantidad de analistas participantes en el estudio de precisión del método de ensayo; n_i cantidad de repeticiones realizadas por el i -ésimo analista; S_i es la desviación estándar asociada a las repeticiones realizadas por el i -ésimo analista [14]. Calculada la S_r , se verifica que la desviación estándar relativa de repetibilidad, RSD_r , sea menor que la desviación estándar relativa de repetibilidad teórica o de Horwitz, $RSD_{r_{Horwitz}}$.

$$RSD_r = \frac{S_r}{\bar{X}} \times 100 \quad (11)$$

Donde S_r es la desviación estándar de repetibilidad asociada al estudio de precisión del método de ensayo; es el promedio de las \bar{X} repeticiones realizadas por todos los analistas.

La desviación estándar relativa de repetibilidad de Horwitz, viene dada por la siguiente expresión:

$$RSD_{r_{Horwitz}} = 0,67 \times 2^{1-0,5 \log(C)} \quad (12)$$

Donde C es la concentración del analito expresado como fracción decimal [15]; con estos criterios podemos decir que el método es preciso.

Obteniéndose los siguientes resultados para los tres niveles en el estudio de precisión de bario.

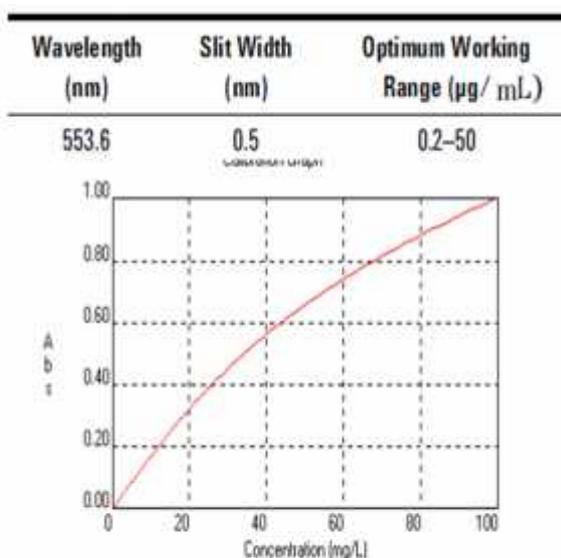
Tabla 6. Resultado de estudio de precisión

S_r	0.036	0.062	0.191
\bar{X}	0.919	2.932	6.708
RSD_r	3.94	2.13	2.85
$RSD_{r_{Horwitz}}$	10.86	9.12	8.05

En el cuadro observamos que los valores de RSD_r son menores al teórico de Horwitz $RSD_{r_{Horwitz}}$, por lo tanto el método de bario es preciso en los tres niveles de concentración. Se concluye que el método de bario por absorción atómica para la matriz de agua residual es exacto, ya que se ha

demostrado veracidad y precisión en todo el rango de trabajo.

Rango de trabajo.- Es el intervalo entre la más alta y más baja concentración del analito en la muestra, para la cual se ha demostrado que el método analítico tienen un nivel apropiado de precisión, veracidad y linealidad [3]. El manual del equipo de absorción atómica, nos proporciona las condiciones y rango de trabajo al trabajar [16].



Linealidad.- Es la relación entre la concentración de analito y respuesta del método. Define la capacidad del método para obtener los resultados de la prueba proporcionales a la concentración del analito [9]. Se evaluó tres curvas de calibrado en tres días diferentes.

Tabla 7. Resultado de estudio de linealidad.

	C (mg/L)	Absorbancia
DIA 1	0.00	-0.0003
	2.00	0.0490
	4.00	0.0952
	6.00	0.1407
	8.00	0.1844
	10.00	0.2286
DIA 2	0.00	0.0000
	2.00	0.0485
	4.00	0.0974
	6.00	0.1370
	8.00	0.1842
	10.00	0.2315
DIA 3	0.00	-0.0001
	2.00	0.0495
	4.00	0.0979
	6.00	0.1416
	8.00	0.1898
	10.00	0.2312

Para demostrar la linealidad se debe cumplir que:

Existe relación entre las variables.

Se determina por el coeficiente de correlación (r).

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \tag{19}$$

Tabla 8. Estadística de regresión.

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.9996
Coefficiente de determinación R^2	0.9992
R^2 ajustado	0.9991
Error típico	0.0024
Observaciones	18

El valor recomendado para el coeficiente de correlación es $r > 0,995$ [10], siendo la del bario igual a un $r = 0,9996$.

La relación sea lineal.- Se tiene que demostrar que los coeficientes lineales son significativos, mediante el análisis de varianza de los residuales (ANOVA).

$$\begin{aligned} a &\neq 0 \\ b &\neq 0 \end{aligned} \tag{21}$$

Se acepta la hipótesis alterna, los coeficientes lineales son distintos a cero a un 95% de confianza. (P= 0.00) al 95% de confianza.

Los residuos de la regresión debe tener distribución normal.

El valor residual de los i datos (e_i) viene dado por:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \tag{22}$$

Donde \hat{y}_i es el valor pronosticado e y_i el valor experimental.

Tabla 9. Resultado de los residuales.

n	RESIDUALES
1	-0.00251
2	0.00087
3	0.00115
4	0.00073
5	-0.00148
6	-0.00320
7	-0.00221
8	0.00037
9	0.00335
10	-0.00297
11	-0.00168
12	-0.00030
13	-0.00231
14	0.00137
15	0.00385
16	0.00163
17	0.00392
18	-0.00060

El valor de p-valor 0,43 es mayor al nivel de significancia $\alpha=0.05$, se acepta la hipótesis nula, los residuales tienen distribución normal a un 95% de confianza.

Límite de detección del método (LDM)

La menor concentración del analito en una muestra, que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto [9].

Se evaluó experimentalmente el LDM, preparando concentraciones cercanas al Límite de detección instrumental (LDI) [10].

El LDI, ruido del equipo, se obtuvo por información del fabricante en el software del equipo, siendo para el bario:

$$LDI = 0,02 \text{ mg/L} \quad (23)$$

Se preparó 7 blancos fortificados 5 veces el valor del LDI por 3 días, pasando por todo el proceso de digestión.

Tabla 10. Resultados de los tres días.

Mediciones	Día 1	Día 2	Día 3	Unidad
1	0.087	0.093	0.115	mg/L
2	0.101	0.094	0.106	mg/L
3	0.074	0.109	0.098	mg/L
4	0.090	0.090	0.103	mg/L
5	0.092	0.081	0.098	mg/L
6	0.105	0.093	0.097	mg/L
7	0.065	0.094	0.099	mg/L
S	0.014	0.008	0.006	mg/L

Estimando el límite de detección del método:

$$LDM = t_{(n-1; \alpha)} \cdot S_{pooled} \quad (24)$$

Siendo S_{pooled} :

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (x_k - \bar{x}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_t}} \quad (25)$$

La desviación estándar combinada de los tres días con *t-student* con n-1 grados de libertad de una cola al 99% de confianza.

Por lo tanto:

$$LDM = 2.528 (0.01) \quad (26)$$

$$LDM = 0,03 \text{ mg/L} \quad (27)$$

Límite de cuantificación del método (LCM)

Es la concentración del analito que produce una señal suficientemente fuerte que el blanco, el cual puede ser detectado con un nivel de confiabilidad durante las operaciones de rutina [10].

$$LCM = 10 S_{Bk} \quad (28)$$

Donde S_{Bk} , es la desviación estándar de 10 blancos del proceso, siendo entonces:

$$LCM = 10 (0,007) \quad (29)$$

$$LCM = 0,07 \text{ mg/L} \quad (30)$$

Sensibilidad

Es el cambio en la respuesta de un instrumento de medida dividido por el cambio correspondiente en el estímulo [3].

$$Sensibilidad = \frac{\partial \text{Respuesta}}{\partial \text{Concentración}} = \frac{\partial Y}{\partial X} \quad (31)$$

Viene determinada por la pendiente de la recta de calibración, cuando mayor es la pendiente el método es más sensible.

Sensibilidad = pendiente de la recta

$$b = 0.023 \quad (32)$$

Robustez

Es la medida de la resistencia de un método al cambio de respuesta cuando se introducen pequeñas variaciones en el procedimiento [9].

Se utilizara el diseño de Youden-Steiner, el cual es un diseño experimental factorial fraccionado [11]. Se tiene tres factores a analizar en dos niveles de estudio con 8 experimentos, es decir:

$$L_8(2)^3 \quad (33)$$

Tabla 11. Factores de estudio.

"A" Volumen de muestra	1	100 mL
	2	50 mL
"B" % KCl adicionado	1	25% KCl
	2	10% KCl
"C" Tiempo de lectura por replica	1	3 s
	2	2 s

Obteniendo el siguiente arreglo:

Tabla 12. Diseño experimental.

Nº Experimentos	Factores			Resultados
	A	B	C	
1	1	1	1	Y ₁
2	1	2	1	Y ₂
3	2	1	1	Y ₃
4	2	2	1	Y ₄
5	1	1	2	Y ₅
6	1	2	2	Y ₆
7	2	1	2	Y ₇
8	2	2	2	Y ₈

Tabla 13. Resultados.

Nº Experimentos	Factores			Resultados (mg/L)
	A	B	C	
1	1	1	1	6.00
2	1	2	1	5.74
3	2	1	1	6.10
4	2	2	1	5.91
5	1	1	2	5.91
6	1	2	2	5.57
7	2	1	2	5.85
8	2	2	2	5.68

Los efectos de los factores se calculan de la siguiente manera:

$$Efecto_A = \left| \frac{\sum Y_{A+} - \sum Y_{A-}}{4} \right| \quad (34)$$

Dónde:

$\sum Y_{A+}$: Suma de los resultados Y_i , cuando el factor A toma signo positivo o el valor de 1.

$\sum Y_{A-}$: Suma de los resultados Y_i , cuando el factor A toma signo negativo o el valor de 2.

Tabla 14. Resultado del efecto de factores.

Factores	A	B	C
Nivel	$\sum Y_i$	$\sum Y_i$	$\sum Y_i$
1	23.23	23.87	23.76
2	23.54	22.90	23.01
Efecto de factor	0.08	0.24	0.19

Para determinar si el efecto es significativo o no, se debe contrastar con un valor, el cual definirá si es o no influyente en el experimento.

Según [11] tenemos:

$$R_L = 2.8S_L \quad (35)$$

$$R_L = 2.8S_{cc} \quad (36)$$

$$S_L = 1.6S_r \quad (37)$$

Donde R_L es la reproducibilidad entre laboratorios; S_L es la desviación estándar entre laboratorios; S_r es la desviación estándar de repetibilidad; S_{cc} es la desviación estándar de la carta control.

Igualando (36) y (37), obtenemos:

$$S_L = S_{cc} \quad (38)$$

Entonces de (37) y (38)

$$S_{cc} = 1.6S_r \quad (39)$$

El efecto será significativo si:

$$Efecto \geq 1.4S_{cc} \quad (40)$$

De (39) en (40) obtenemos:

$$Efecto \geq 1.4x(1.6S_r) \quad (41)$$

Por lo tanto se obtiene:

$$Efecto \geq 2.24S_r \quad (42)$$

Para la determinación de S_r , se determina la ecuación (25), siendo la concentración el promedio de los 8 resultados del estudio de robustez, obteniéndose:

$$S_r = 0.129 \text{ mg/L}$$

De la ecuación (42)

$$Efecto \geq 0.29$$

Por lo tanto se concluye que los cambios en los factores A, B y C; no son significativos debido a que no superan el nivel del efecto.

Tabla 15. Resultado del estudio de robustez.

Factores	Efecto del factor	Valor tabla	Conclusión
A	0.08	0.29	El factor no influye
B	0.24	0.29	El factor no influye
C	0.19	0.29	El factor no influye

CONCLUSIÓN

El método analítico para la determinación de bario por espectrometría de absorción atómica para la matriz de agua residual, ha demostrado capacidad y confiabilidad analítica en los parámetros estadísticos mencionados, por lo cual puede usarse como método de rutina.

REFERENCIAS

1. **ISO/IEC 17025:2006** "General requirements for the competence of testing and calibration laboratories".
2. **González, A. G., Herrador, M. Á.**, "A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles". Trends in Analytical Chemistry, Vol. 26, No. 3, 2007.
3. **INDECOPI-CRT**, "Guía para la validación de métodos de ensayo y las directrices para la implementación y evaluación de métodos de ensayos sensoriales". Lima – Perú, 2003.
4. **COVENIN-ISO 3534-1:1995**, "Estadística. Vocabulario y símbolos. Parte 1: Términos

- relativos a probabilidades y estadística general”.
5. **NTP-ISO 5725-1:1999**, Exactitud (Veracidad y Precisión) de los métodos de medición-Parte 1: Principios y definiciones generales. 1ª Edición.
 6. **Mendenhall, W., Scheaffer, R. I. Wackerly, D. D.**, “Estadística matemática con aplicaciones”. Grupo editorial Iberoamericana
 7. **S. Kuttatharmakul, D .L, Massart, J, Smeyers-Verbeke**, “Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems”, 52 (2000) 63-73
 8. **Maroto Sánchez, A.**, “Incertidumbre en métodos analíticos de rutina”, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona 2002.
 9. **EURACHEM**, “the Fitness for Purpose of Analytical Methods”, 1998.
 10. **APHA, AWWA, WEF**. “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, January 2012, 22 St Ed. Washington.
 11. **FAO**, “Guidelines for Quality Management in Soil and Plant Laboratories”. Rome, 1998, chapter 6.
 12. **Miller, J. N., Miller, J. C.**, “Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry”. England, Pearson Education, 5 editions, 2005, pp 145.
 13. **AOAC**, “Assoc Off Anal Chem, 1993; Huber, 1999. En: AEFI, Validación de métodos analíticos”, Cataluña, 2001, pp. 84.
 14. **ISO 5725-2:1994** “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method”.
 15. <http://www.hse.gov.uk/biocides/copr/pdfs/validation.pdf>
 16. http://franklin.chem.colostate.edu/diverdi/C431/experiments/atomic_absorption_spectroscopy/Agilent%20-%20analytic%20methods.pdf

Correspondencia: jose.camero@gmail.com

Recepcion de originales: abril 2014

Aceptación de originales: mayo 2014